

01

Изменение теплофизических свойств алмаза при изотермическом сжатии

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Исходя из парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса и модели кристалла Эйнштейна, без каких-либо подгоночных параметров получены уравнение состояния $P(V/V_0, T)$ и барические зависимости теплофизических свойств алмаза. Расчеты выполнены вдоль двух изотерм: $T = 300$ и 3000 К до $P = 10000$ kbar = 1000 GPa (т.е. до относительного объема $V/V_0 = 0.5$). Получены барические зависимости следующих свойств: B_T — изотермического модуля упругости и $B'(P)$, C_v — изохорной теплоемкости и $C'_v(P)$, C_p — изобарной теплоемкости, α_p — коэффициента теплового расширения и $\alpha'_p(P)$, σ — удельной поверхностной энергии, а также производных $\sigma'(P)$ и $\sigma'(T)$. Показано, что при $P \rightarrow \infty$ функции $B_T(P)$ и $\sigma(P)$ изменяются по линейной зависимости, функции $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ и $\sigma'(P)$ стремятся к постоянным величинам, а функции $\alpha'_p(P)$, $C'_v(P)$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44434.1485

Введение

Зависимость свойств вещества от давления изучается уже давно, но до сих пор осталась неясной зависимость коэффициента теплового объемного расширения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$ и теплоемкости от величины гидростатического давления (P) вдоль различных изотерм при высоких давлениях (при $P > 1000$ kbar = 100 GPa) [1,2]. Используемые для изучения уравнения состояния кристалла при высоких давлениях различные (как численные, так и аналитические) методы содержат в своем формализме подгоночные константы, которые лишены физического смысла, и поэтому предсказать их барическую зависимость вдоль изотермы очень затруднительно. Это делает результаты, полученные такими методами, неудобными для дальнейших приложений.

Между тем множество прикладных задач нуждаются в ясных аналитических зависимостях термодинамических свойств от давления. Поэтому в настоящей работе будет показано, что как уравнение состояния, так и барические зависимости решеточных свойств кристалла простого однокомпонентного вещества можно с достаточной точностью рассчитать сравнительно простым аналитическим методом без использования различных компьютерных моделей и без введения лишнего физического смысла подгоночных констант.

Алмаз является одним из основных материалов, используемых в технике высоких давлений. Именно алмазные наковальни являются основным инструментом для изучения вещества при высоких P – T -условиях. Между тем барические зависимости теплофизических свойств алмаза исследованы сравнительно мало. В связи с этим в настоящей работе будет получено как уравнение состояния, так и изменение теплофизических свойств

при всестороннем сжатии алмаза вдоль изотерм как при низких, так и при высоких температурах. Несмотря на простоту методики расчета, получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Метод расчета термодинамических свойств

Представим парное межатомное взаимодействие в кристалле однокомпонентного вещества в виде потенциала Ми–Леннард–Джонса, имеющего вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a \geq 1$ — параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить из выражения [3,4]

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}, \quad (3)$$

m — масса атома, \hbar — постоянная Планка, k_n — первое координационное число, $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ —

расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры, V и N — объем и число атомов в кристалле простого вещества.

Используя для колебательного спектра одноатомного кристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять выражение [5]

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2}\right) DU(R) + 3k_B\Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [5]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $R = r_0/c$ — линейная относительная плотность кристалла, функция потенциальной энергии в соответствии с (1) равна

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}.$$

Исходя из (2)–(4) можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла. Для термического уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B\Theta_E(R)\gamma(R)E_w(y) \right] \frac{N}{V}, \quad (5)$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B\Theta_E\gamma(\gamma - q)E_w(y) - \gamma^2 T \frac{C_v(y)}{N} \right] \frac{N}{V}. \quad (6)$$

Здесь C_v — изохорная теплоемкость кристалла по модели Эйнштейна, которая определяется выражением [5]

$$C_v = 3Nk_B \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2},$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}, \quad (7)$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}.$$

В соответствии с (2) первый, второй и третий параметры Грюнайзена имеют вид

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad (8)$$

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma(1 + 4X_w) - 2q = \gamma \left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w}\right) = \frac{(b + 2)}{6} \frac{(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2}.$$

Изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [5]

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T[\pi r_0^3/(6k_p)]} \left(\frac{V_0}{V}\right), \quad V_0 = N \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (9)$$

Изобарную теплоемкость определим в виде [5] $C_p = C_v(1 + \gamma\alpha_p T)$.

Удельную (на единицу площади) поверхностную энергию грани (100) будем рассчитывать по формуле [3,6]

$$\sigma = - \frac{k_n DR^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} [U(R) + 3H_w(R, T)], \quad (10)$$

где введены обозначения $\alpha = \pi/(6k_p)$,

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma(R)}{(b + 2)} \left[\frac{k_B\Theta_E(R)}{Dk_n} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right).$$

Таким образом, полученные выражения (2)–(10) позволяют рассчитать зависимость как уравнения состояния, так и указанных теплофизических свойств от аргументов $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и T для данной структуры одноатомного кристалла (т.е. при данных k_n и k_p), если известны все четыре параметра межатомного потенциала (1).

Из зависимостей (2), (3) и (8) видно, что при $V/V_0 \rightarrow 0$ (т.е. при $X_w \rightarrow \infty$ или $P \rightarrow \infty$) выполняются следующие предельные соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b + 2}{3}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} z = z_{\min} = 0. \quad (11)$$

При этом с ростом давления функция $z(X_w)$ сначала достигает максимума при $X_w = 1/3$: $z_{\max} = 3(b + 2)/16$, после чего она уменьшается до нуля $z_{\min} = 0$.

О параметрах межатомного потенциала для алмаза

Для расчетов возьмем алмаз $m(\text{C-dia}) = 12.01$ а.м.у., $k_n = 4$, $k_p = 0.3401$, $\xi = 2.25$, $\alpha = 1.5396$. Значение r_0 -координаты минимума потенциала (1) для алмаза определено в [3,7] из мольного объема при $T = 0$ К и $P = 0$: $V_0(\text{C-dia}) = 3.42$ см³/мол [8].

Так как для алмаза при $R = r_0/c = (V_0/V)^{1/3} = 1$ выполняется: $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1) \ll 1$, то b — параметр жесткости межатомного потенциала (1) с хорошей

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) для алмаза и рассчитанные по ним при $R = 1$ температура Дебая, параметры Грюнайзена и величина $X_w(1)$. Также представлены значения для максимума температуры Дебая при $V/V_0 = 0$ и величина T_σ — „температура фрагментации“ кристалла. В первой строке представлены результаты для D_b , а во второй строке — для D_s

$r_0, 10^{-10} \text{ m}$	b	a	$D/k_B, \text{ K}$	$\Theta(1), \text{ K}$	$\gamma(1)$	$q(1) \cdot 10^3$	$z(1)$	$X_w(1) \cdot 10^3$	$\Theta_{\max}, \text{ K}$	$T_\sigma, \text{ K}$
1.545	3.79	2.05	97821.72	1972.04	0.9595	5.534	0.970	5.735	173905	130429
			42702.72	1299.14	0.9567	8.400	0.973	8.705	75916	56937

точностью был определен в [3,7] с помощью (8) из первого параметра Грюнайзена при $T = 0 \text{ K}$ и $P = 0$: $\gamma_0(\text{C-dia}) = 0.965$ [8]. Эти значения r_0 и b представлены в табл. 1. Исходя из данного b значения максимумов для второго и третьего (при $X_w = 1/3$) параметров Грюнайзена алмаза будут равны: $q_{\max}(V/V_0 = 0) = 1.93$ и $z_{\max}(X_w = 1/3) = 1.085625$.

Что касается D — глубины потенциала (1), то, как было показано в [3,7,9], эта величина для ковалентных кристаллов (в отличие от металлов) существенно зависит от вида деформации, которой подвергается кристалл (упругой или пластической). Это обусловлено тем, что ковалентная связь состоит из двух звеньев: сильного и слабого, причем энергия слабого звена приблизительно вдвое меньше, чем сильного. Энергия всей межатомной связи (D_b , которая работает при упругой деформации) и энергия слабой связи (D_s , которая рвется при пластической деформации) равны

$$D_b = \frac{18B_0V_0}{k_n a b N} = D_s + \Delta D, \quad D_s = \frac{L_0}{k_n/2}, \quad (12)$$

где L_0 и B_0 — удельная энергия сублимации и модуль упругости при $T = 0 \text{ K}$ и $P = 0$: $L_0(\text{C-dia}) = 7.36 \text{ eV}$, $B_0(\text{C-dia}) = 4430 \text{ kbar}$ [3,7].

В (12) величина $D_s/2 = L_0/k_n$ — это энергия связи электрона с „чужим“ ионом, т.е. это одно из двух звеньев слабой связи. Величина $\Delta D/2 = (D_b - D_s)/2 = D_s/2 + d$ — это энергия связи электрона со „своим“ ионом или одно из двух звеньев сильной связи. Разница между энергиями сильной и слабой связей (d) определяет энергию, благодаря которой обобщенный в ковалентной связи валентный электрон локализуется вблизи „своего“ иона.

Как было показано в [3,7,9], при упругой (обратимой) деформации ковалентных кристаллов работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина межатомного потенциала равна D_b . Именно из значения D_b и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, коэффициент теплового расширения. При пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала определяется величиной D_s . Поэтому из величины D_s определяются такие (связанные с разрывом

межатомных связей) параметры, как энергия сублимации L_0 и энергия активационных процессов (энергия образования вакансий и самодиффузии), удельная поверхностная энергия. В табл. 1 представлены два значения глубины потенциала (1): в первой строке D_b — для упругой (обратимой) деформации, а во второй строке D_s — для пластической (необратимой) деформации алмаза.

Первоначально в [3,7] величина a — степень притяжения потенциала (1) рассчитывалась из величины $B'(P = 0) = (\partial B_T / \partial P)_{T=0 \text{ K}}$ — производной модуля упругости по давлению вдоль изотермы $T = 0 \text{ K}$ при $P = 0$, т.е. из формулы $a = 3(B'(P = 0) - 2) - b$. Отсюда для алмаза при $B'(P = 0) = 4$ [8] было получено $a = 2.21$ [3,7]. Однако, как было указано в [8], величина $B'(P = 0)$ для алмаза измеряется с большой погрешностью. Поэтому в настоящей работе величина a была скорректирована по величине $\alpha_p(P, T)$, измеренной при нормальных условиях, т.е. при $P = 0$ и $T = 300 \text{ K}$. Для алмаза величина $\alpha_p(0, 300 \text{ K})$ измерена с высокой (по сравнению с $B'(P = 0)$) точностью и равна

$$\alpha_p(0, 300 \text{ K}) / [10^{-6} \text{ K}^{-1}] = 3.0 [10], 3.15 [11], 3.0507 [12].$$

Именно подгонка под это значение и дала величину $a = 2.05$, которая представлена в табл. 1, и которая была использована нами при расчете как функции $P(V/V_0)$, так и барических зависимостей теплофизических свойств алмаза. Заметим, что полученное значение $a = 2.05$ лишь на 8% меньше величины $a = 2.21$ из [3,7], которая была использована в [9] для расчета температурной зависимости функций α_p , B_T , C_v и C_p при $P = 0$. Можно полагать, что именно поэтому в [9] было получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

В табл. 1 представлены как параметры межатомного потенциала (1) для алмаза, так и рассчитанные из них при $R = 1$ значения: температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена, а также величины $X_w(1) = A_w(1)\xi/\Theta(1)$. Там же представлены значения Θ_{\max} — максимума температуры Дебая при $V/V_0 = 0$ из (11) и величины $T_\sigma = k_n D / (3k_B)$ — „температура фрагментации“, выше которой алмаз фрагментируется при любом давлении [13]. В первой строке представлены результаты для упругой (обратимой) деформации (т.е. полученные из D_b), а во второй строке — для пла-

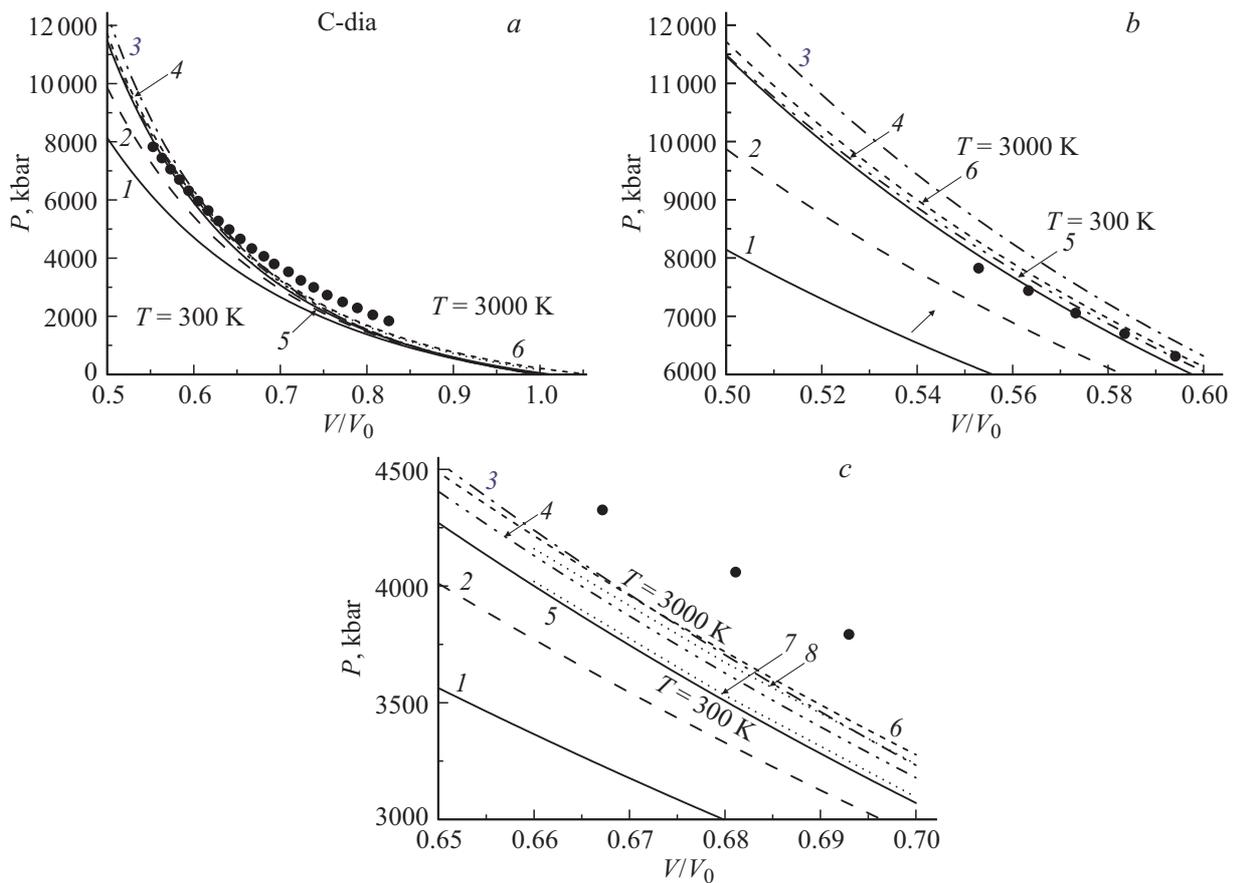


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния алмаза. Точки — экспериментальные данные из [14, рис. 4]. Линии 1 и 2 — уравнение Вине (13): сплошная линия 1 из [16], а штриховая линия 2 — из [14]. Штрихпунктирная линия 3 — уравнение Мурнагана–Берча (14) с параметрами из [3,7]. Двухштрихпунктирная линия 4 — уравнение Хольцапфеля (15) с параметрами из [17]. Линии 5 и 6 — изотермы, рассчитанные нами с потенциалом упругого типа: 5 — 300 К, 6 — 3000 К. Линии 7 и 8 на графике с — изотермы из [2]: 7 — 298.15 К, 8 — 3000 К.

стической (необратимой) деформации (т.е. полученные из D_s).

Для алмаза экспериментальные оценки температуры Дебая и параметра Грюнайзена лежат в интервале $\Theta = 1860\text{--}2239\text{ К}$ [3] и $\gamma = 0.965 \pm 0.005$ [8]. Из сравнения видно, что с экспериментальными данными лучше согласуются результаты, полученные при использовании величины D_b , т.е. с межатомным потенциалом для упругой деформации. Поэтому подгонка величины a , а потом и расчеты теплофизических свойств алмаза осуществлялись исходя из значения D_b .

Отметим, что в выражениях (2)–(10) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо, как показано в [13], их влияние при сжатии алмаза становится пренебрежимо малым. Здесь, так же как и в [9,13], не учитывается вклад в термодинамические параметры электронной подсистемы, ибо потенциал (1) описывает парное взаимодействие нейтральных атомов. Возникает вопрос: насколько точны будут расчеты по представленным здесь сравнительно простым аналитическим выражениям? Ответ на этот вопрос применительно к алмазу содержится ниже.

Результаты расчетов для алмаза

Как было экспериментально показано в [14], алмаз вплоть до $8000\text{ kbar} = 800\text{ GPa}$ сохраняет свою кристаллическую модификацию. Поэтому расчеты для алмаза были проведены нами вдоль двух изотерм $T = 300$ и 3000 К , при сжатии до $V/V_0 = 0.5$.

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния алмаза, полученные различными методами. График *a* показывает общий вид зависимостей $P(V/V_0, T)$, а графики *b* и *c* показывают два участка графика *a* в более увеличенном виде. Точки — это экспериментальные данные из [14, рис. 4], полученные ударным сжатием алмаза до 8000 kbar в квазиadiaбатическом режиме (quasiisentropic compression).

Две нижние линии 1 и 2 — аппроксимация экспериментальных данных уравнением Вине (P. Vinet) [15], которое имеет вид

$$P(x) = 3B_0[(1-x)/x^2] \exp[1.5(B'_0 - 1)(1-x)], \quad (13)$$

где $x = (V/V_0)^{1/3} = 1/R$. Нижняя сплошная линия 1 получена в [16] при $B_0 = 4460\text{ kbar}$ и $B'_0 = 3.0$. Данные

значения получены в [16] из экспериментальных данных по сжатию алмаза гидростатическим давлением вплоть до 1400 kbar. Штриховая линия 2 получена из (13) в работе [14] при $B_0 = 4380$ kbar и $B'_0 = 3.68$.

Верхняя штрихпунктирная линия 3 — расчет по уравнению Мурнагана–Берча (F. Birch–F.D. Murnaghan) следующего вида [17]:

$$P(x) = 1.5B_0[(1-x^2)/x^7] \times [1 + (3/4)(B'_0 - 4)(1-x^2)/x^2] \quad (14)$$

при $B_0 = 4330$ kbar и $B'_0 = 4.0$ [3,7].

Двухштрихпунктирная линия 4 — расчет по уравнению Хольцапфеля (W.B. Holzapfel) [1,17]

$$P(x) = 3B_0[(1-x)/x^5] \exp[1.5(B'_0 - 3)(1-x)] \quad (15)$$

при $B_0 = 4560$ kbar и $B'_0 = 3.8$ [17].

Линии 5 и 6 в центре графиков *b* и *c* — это изотермы, рассчитаны нами с потенциалом упругого типа (т.е. с D_b): сплошная линия 5 — изотерма 300 К, пунктирная линия 6 — изотерма 3000 К. Пунктирные линии 7 и 8 на графике *c* — изотермы из работы [2], рассчитанные на интервале $V/V_0 = 0.66-1$: нижняя линия 7 — изотерма 298.15 К, верхняя линия 8 — изотерма 3000 К.

Из рис. 1 видно, что наши результаты достаточно хорошо согласуются как с экспериментальными данными из [14, рис. 4], так и с оценками других авторов. Отметим также, что наша изотерма 300 К хорошо согласуется с изотермой, рассчитанной в работе [18, рис. 1] методом функционала плотности в квазигармоническом приближении на интервале $P = 0-10000$ kbar, т.е. для $V/V_0 = 1-0.5$.

Рассчитанные нами зависимости для Θ — температуры Дебая, γ и q — первого и второго параметров Грюнайтзена от аргумента V/V_0 для алмаза были представлены в [13] и также показали хорошее согласие с данными, которые известны из литературы.

Рассчитав зависимость $P(V/V_0)$ и зависимость какого-либо параметра $X(V/V_0)$ вдоль определенной изотермы, можно получить барическую зависимость этого параметра $X(P)$ вдоль этой же изотермы. На рис. 2 сверху показаны полученные таким путем для алмаза изотермы барических зависимостей для $B_T(P)$ — изотермического модуля упругости — верхний график и $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ — производной модуля упругости по давлению — нижний график. Сплошная линия 1 и штриховая линия 2 — рассчитанные нами изотермы 300 и 3000 К. Символы — результаты из [2, табл. 1А]: квадраты — для 298.15 К, кружки — для 3000 К. На верхнем графике пунктирная линия 3 на интервале $P = 0-1000$ kbar — результат из [18, рис. 6], полученный методом функционала плотности в квазигармоническом приближении. Около вертикальных осей сплошными квадратами с вертикальной линией показаны области разброса экспериментальных данных, полученных для алмаза при $T = 300$ К и $P = 0$:

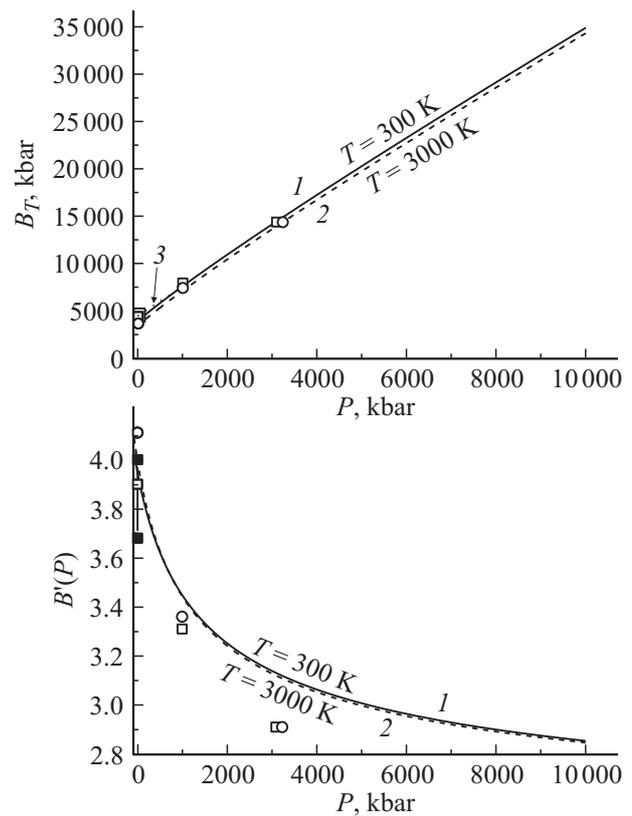


Рис. 2. Изотермы барических зависимостей для алмаза: $B_T(P)$ — модуль упругости — верхний график и $B'(P)$ — производная модуля упругости по давлению (нижний график).

$B_T(P = 0) = 4380-4560$ kbar и $B'(P = 0) = 3.68-4.00$. Из рис. 2 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а функция $B'(P)$ стремится к постоянной величине. Из графика зависимости $B'(P)$ видно, что в определенной точке: $P_x = 690$ kbar, $B'(P_x) = 3.546$, изотермы пересекаются. Это указывает на то, что при этом давлении функция $B'(P)$ не зависит от температуры, при $P < P_x$ функция $B'(P)$ возрастает при изобарическом росте температуры, а при $P > P_x$ функция $B'(P)$ убывает с температурой.

На рис. 3 слева показаны изотермы барической зависимости $\alpha_p(P)$ — коэффициента теплового расширения (в $10^{-6}/\text{K}$), а справа — изотермы зависимости $\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$ — производной $\alpha_p(P)$ по давлению (в $10^{-9}/(\text{K} \cdot \text{kbar})$). Сплошная линия 1 и штриховая линия 2 — наши расчеты для алмаза при 300 и 3000 К. На левом графике также показаны результаты из работы [2, табл. 1А]: квадраты — для 298.15 К, кружки — для 3000 К. Точечная линия 3 на интервале $P = 0-1000$ kbar — результат из [18, рис. 3], полученный методом функционала плотности в квазигармоническом приближении. Около вертикальной оси сплошными квадратами показана область разброса экспериментальных данных, полученных для алмаза при $T = 300$ К и $P = 0$: $\alpha_p(0, 300 \text{ K}) / [10^{-6} \text{ K}^{-1}] = 3.0-3.15$. Из рис. 3

Таблица 2. Значения поверхностных свойств алмаза, рассчитанные в четырех точках зависимости $\sigma(P)$. Для каждой температуры в первой строке представлены результаты расчетов с глубиной потенциала D_b , а во второй строке — результаты расчетов с D_s из табл. 1

T, K	P = 0				V/V ₀ = 1			
	V/V ₀	$\sigma(100)$, 10 ⁻³ J/m ²	$\sigma'(T)$, 10 ⁻⁶ J/(m ² · K)	$\sigma'(P)$, 10 ⁻³ J/(m ² · kbar)	P, kbar	$\sigma(100)$, 10 ⁻³ J/m ²	$\sigma'(T)$, 10 ⁻⁶ J/(m ² · K)	$\sigma'(P)$, 10 ⁻³ J/(m ² · kbar)
300	1.01280	13946.0	-19.76	2.340	52.52	14064.9	-19.22	2.209
	1.02115	6033.5	-48.47	2.390	36.75	6118.5	-47.71	2.173
3000	1.05653	13301.8	-102.11	2.707	214.22	13815.8	-105.68	2.122
	1.14362	5309.1	-97.76	3.428	211.21	5849.8	-106.58	1.940
$\sigma(100)_{\max}$, где $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T = 0$				$\sigma(100)_{fr} = 0$				
T, K	(V/V ₀) _{max}	P _{max} , kbar	$\sigma(100)_{\max}$, 10 ⁻³ J/m ²	$\sigma'(T)$, 10 ⁻⁶ J/(m ² · K)	(V/V ₀) _{fr}	P _{fr} , kbar	$\sigma'(T)$, 10 ⁻⁶ J/(m ² · K)	$\sigma'(P)$, 10 ⁻³ J/(m ² · kbar)
300	0.64553	4396.78	16683.0	-4.488	0.34854	35589.9	-0.054	-0.708
	0.64778	1918.97	7246.0	-25.694	0.34966	15476.4	-2.455	-0.707
3000	0.64721	4566.15	16393.3	-137.177	0.35003	35428.3	-185.3	-0.705
	0.65284	2103.60	6916.0	-139.451	0.35377	15318.5	-198.8	-0.701

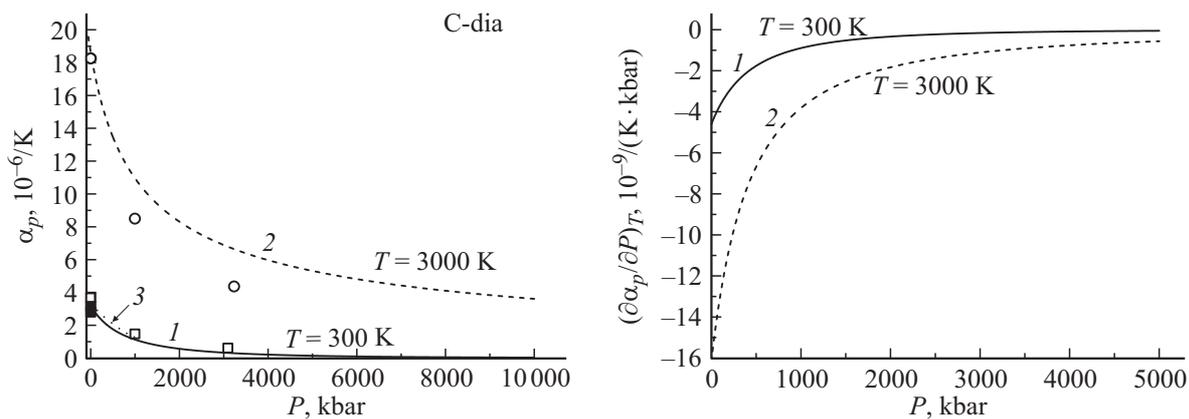


Рис. 3. Изотермы зависимости $\sigma_p(P)$ — коэффициента теплового расширения (в $10^{-6}/K$) — слева и изотермы зависимости $\sigma'_p(P)$ — производной $\alpha_p(P)$ по давлению (в $10^{-9}/(K \cdot kbar)$) — справа.

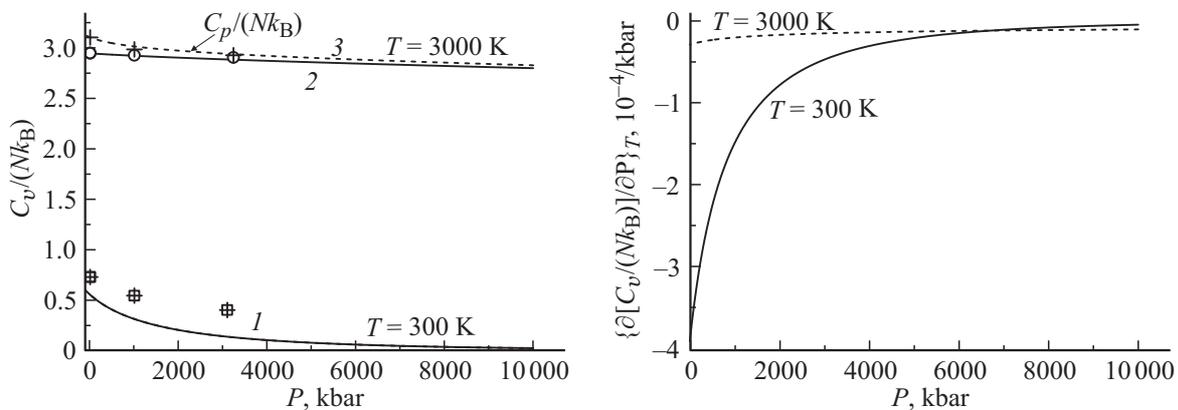


Рис. 4. Слева — изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза. Линиями показаны рассчитанные нами зависимости для $C_v/(Nk_B)$ — изохорной теплоемкости (сплошные линии: 1 — для 300 К и 2 — для 3000 К) и для $C_p/(Nk_B)$ — изобарной теплоемкости (штриховая линия 3 для 3000 К). Справа — рассчитанные нами барические зависимости для производной изохорной теплоемкости по давлению (в $10^{-4}/kbar$) вдоль изотерм: 300 К (нижняя сплошная линия) и 3000 К (верхняя штриховая линия).

видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $\alpha_p(P)$ стремится к постоянной величине, а функция $\alpha'_p(P)$ стремится к нулю.

На рис. 4 слева показаны изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза как для $C_v/(Nk_B)$, так и для $C_p/(Nk_B)$. Сплошными линиями показаны рассчитанные нами зависимости для $C_v/(Nk_B)$ — изохорной теплоемкости: 1 — для 300 К и 2 для 3000 К. Штриховая линия 3 изотерма $C_p/(Nk_B)$ — изобарной теплоемкости для 3000 К. При 300 К изотерма $C_p(P)$ сливается с $C_v(P)$. На левом графике также показаны результаты из работы [2, табл. 1А]: нижние символы — для 298.15 К, верхние — для 3000 К; квадраты и кружки — результаты для $C_v/(Nk_B)$, крестики — для $C_p/(Nk_B)$. На рис. 4 справа показаны изотермы для производной изохорной теплоемкости по давлению (в $10^{-4}/\text{kbar}$). Из рис. 4 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функции $C_v(P)$ и $C_p(P)$ стремятся к постоянной величине, а функция $C'_v(P)$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю. Независимость C_v от давления при $T > 3000$ К есть следствие классического закона Дюлонга–Пти: $C_v(T \gg \Theta) = 3Nk_B$. Исчезновение разности $C_p(P) - C_v(P)$ получается из-за уменьшения с давлением коэффициента теплового расширения (см. рис. 3) и первого параметра Грюнайзена (см. (11)).

Зависимость $\sigma(100)$ — удельной поверхностной энергии грани (100) и $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$ — ее изохорной производной по температуре от степени сжатия (V/V_0) алмаза вдоль изотерм 300 и 3000 К при использовании глубины потенциала D_s была представлена нами в [13]. Было показано, что функция $\sigma(V/V_0)$ при сжатии сначала возрастает до величины $\sigma(100)_{\max}$, а потом резко уменьшается, переходя при $(V/V_0)_{fr}$ в отрицательную область: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$. Легко понять, что при $\sigma < 0$ структура кристалла будет распадаться на домены, увеличивая площадь междоменной поверхности.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения $\sigma(100)$ и ее производных как по температуре: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)_V$, так и по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в четырех характеристических точках изотермической зависимости $\sigma(P)$: в точке $P = 0$, в точке $V/V_0 = 1$, в точке максимума $\sigma(100)_{\max}$ и в точке фрагментации $\sigma(100)_{fr} = 0$. Для каждой температуры в первой строке представлены результаты расчетов с глубиной потенциала D_b , т.е. для упругой (обратимой) деформации, а во второй строке — результаты расчетов с D_s , т.е. для пластической (необратимой) деформации алмаза.

Известные из литературы оценки величины $\sigma(100)$ для алмаза при нормальных условиях лежат в интервале [3,19]: $\sigma(100) = 5710 - 9300 [10^{-3} \text{ J/m}^2]$. Из сравнения с данными табл. 2 видно, что лучше согласуются с данными оценками результаты, полученные с величиной D_s , т.е. с потенциалом для пластической (необратимой) деформации кристалла. Расчеты показали, что при $P \rightarrow \infty$ функция $\sigma'(P)$ экспоненциально убывает и стремится к постоянной отрицательной величине. Это указывает на то, что при $P \rightarrow \infty$ функция $\sigma(P) < 0$ убывает по линейной зависимости.

Заключение

1. При использовании корректной функциональной зависимости для температуры Дебая $\Theta(V/V_0)$ и самоогласованно определенных четырех параметров межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1), как уравнение состояния, так и барическую зависимость термодинамических свойств алмаза можно рассчитать в рамках сравнительно простой аналитической модели без каких-либо подгоночных параметров.

2. Получены барические зависимости следующих свойств алмаза: B_T — изотермического модуля сжатия и $B'(P)$, C_v — изохорной теплоемкости и $C'_v(P)$, C_p — изобарной теплоемкости, α_p — коэффициента теплового расширения и $\alpha'_p(P)$, σ — удельной поверхностной энергии, а также производных $\sigma'(P)$ и $\sigma'(T)$. Расчеты, выполненные вдоль двух изотерм 300 и 3000 К вплоть до $P = 10000 \text{ kbar} = 1000 \text{ GPa}$, т.е. до $V/V_0 = 0.5$, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

3. Показано, что при $P \rightarrow \infty$ функции $B_T(P)$ и $\sigma(P) < 0$ изменяются по линейной зависимости, функции $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ и $\sigma'(P)$ стремятся к постоянным величинам, а функции $\alpha'_p(P)$, $C'_v(P)$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю.

4. Ранее в рамках данной модели удалось получить хорошее согласие с экспериментом также и для различных кристаллических модификаций железа: для ОЦК-Fe [20] и для ГЦК-Fe [21]. Поэтому полученные здесь результаты для алмаза указывают на то, что это не случайное удачное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными, а хорошая работоспособность разработанной методики расчета.

Автор выражает благодарность проф. П.И. Дорогокупец, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № 1.11П(1)).

Список литературы

- [1] *Holzappel W.B.* // High Pressure Res. 2010. Vol. 30. N 3. P. 372–394.
- [2] *Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д.* // Геодинамика и Тектонофизика. 2012. Т. 3. Вып. 2. С. 129–166.
- [3] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [4] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 56–62.
- [5] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. [Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
- [6] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [7] *Магомедов М.Н.* // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. Вып. 12. С. 2057–2067.
- [8] *Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 8. С. 680–691.

- [9] Магомедов М.Н. // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 379–387.
- [10] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука. 1974. 294 с.
- [11] Slack G.A., Bartram S.F. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. N 1. P. 89–98.
- [12] Reeber R.R., Wang K. // J. Electron. Mater. 1996. Vol. 25. N 1. P. 63–67.
- [13] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 87–96.
- [14] Bradley D.K., Eggert J.H., Smith R.F., Prisbrey S.T., Hicks D.G., Braun D.G., Biener J., Hamza A.V., Rudd R.E., Collins G.W. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. N 7. P. 075 503 (1–4).
- [15] Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. // J. Geophys. Res. 1987. Vol. 92. N B9. P. 9319–9325.
- [16] Occelli F., Loubeyre P., Letoullec R. // Nature Mater. 2003. Vol. 2. N 3. P. 151–154.
- [17] Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
- [18] Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 13. P. 9444 (1–4).
- [19] Stekolnikov A.A., Bechstedt F. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. N 12. P. 125 326 (1–9).
- [20] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 48–54.
- [21] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 549–556.