

Для цитирования:

Магомедов М.Н. Барическая зависимость решеточных свойств алмаза. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 57–61.

For citation:

Magomedov M.N. Baric dependence of lattice properties for diamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 57–61.

УДК 546.26-162

М.Н. Магомедов

Махач Насрутдинович Магомедов (✉)

Лаборатория геотермических ресурсов, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, пр-т Шамиля, 39-а, Махачкала, Российская Федерация, 367030

E-mail: mahmag4@mail.ru (✉)

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА

Исходя из парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса и модели кристалла Эйнштейна получены уравнение состояния $P(V/V_0, T)$ и барические зависимости решеточных свойств алмаза. Расчеты выполнены вдоль двух изотерм: $T = 300$ и 3000 К до $P = 10000$ kbar (т.е. до относительного объема $V/V_0 = 0,5$). Получены барические зависимости следующих свойств: изотермического модуля упругости, изохорной и изобарной теплоемкостей и коэффициента теплового расширения. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: алмаз, межатомное взаимодействие, давление, модуль упругости, теплоемкость, тепловое расширение

UDC 546.26-162

M.N. Magomedov

Makhach N. Magomedov (✉)

Laboratory of Geothermal Resources, Institute for Geothermal Research, Daghestan Scientific Center of RAS, Shamilya str., 39-a, Makhachkala, 367030, Russia

E-mail: mahmag4@mail.ru

BARIC DEPENDENCE OF LATTICE PROPERTIES FOR DIAMOND

Based on the pairwise interatomic potential of Mi-Lennard-Jones and the Einstein's model of crystal the state equation $P(V/V_0, T)$ and the baric dependencies of the lattice properties for diamond were obtained. The calculations were performed along two isotherms: $T = 300$ and 3000 K and until to $P = 10000$ kbar (i.e. until to the relative volume $V/V_0 = 0.5$). The baric dependencies for the following properties were obtained: isothermal elastic modulus, isochoric and isobaric heat capacities and thermal expansion coefficient. Good agreement with experimental data was obtained.

Key words: diamond, interatomic interaction, pressure, elasticity modulus, heat capacity, thermal expansion

ВВЕДЕНИЕ

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 решеточных свойств алмаза исследованы сравнительно мало. В связи с этим в данной работе получено как уравнение состояния, так и барические зависимости решеточных свойств алмаза вдоль различных изотерм. Несмотря на простоту методики расчета, получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

МЕТОД РАСЧЕТА

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми-Леннарда-Джонса, имеющего вид [1]:

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

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить в виде [1, 2]:

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

где k_B – постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов:

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

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

$$\xi = \frac{9}{k_n},$$

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.

Тогда, используя модель кристалла Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять [3]:

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

где Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [3]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, $U(R) = (aR^b - bR^a) / (b-a)$, $R = r_0/c$ – линейная плотность кристалла.

Исходя из (2)–(4) можно рассчитать реше-

точные 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:

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

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = P +$$

$$+ \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot (\gamma - q) \cdot E_w(y) - \gamma^2 \cdot T \frac{C_v(y)}{N} \right] \frac{N}{V}.$$

Здесь γ и q – первый и второй параметры Грюнайзена,

$$C_v = 3N \cdot k_B \frac{y^2 \exp(y)}{\exp(y) - 1},$$

$$E_w(y) = 0,5 + \frac{1}{\exp(y) - 1}, \quad (7)$$

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T},$$

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

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

где C_v – изохорная теплоемкость кристалла по модели Эйнштейна [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчетов возьмем алмаз: $m(\text{C-dia}) = 12,01$ а.м.у., $k_n = 4$, $k_p = 0,3401$. Как было экспериментально показано в [4], алмаз вплоть до 8000 kbar = 800 GPa сохраняет свою кристаллическую модификацию. Поэтому расчеты были проведены вдоль изотерм 300 и 3000 К, при сжатии до $V/V_0 = 0,5$.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (1) для алмаза, определенные по методу, описанному в [1], равны:

$$r_0 = 0,1545 \text{ nm},$$

$$D/k_B = 97821,72 \text{ K},$$

$$a = 2,05,$$

$$b = 3,79 \quad (8)$$

Тогда параметры модели при $V/V_0 = R^{-3} = 1$ (т.е. при $P = 0$) будут равны: $V_0 = N_A [\pi / (6k_p)] r_0^3 = 3,419 \text{ cm}^3/\text{mole}$, $K_R = 1,6921 \text{ K}$, $A_w(1) = 5,0264 \text{ K}$, $\Theta_E(1) = 1479,03 \text{ K}$, $\Theta(1) = 1972,04 \text{ K}$. Для параметров Грюнайзена алмаза получено: $\gamma(1) = 0,9595$, $q(1) = 5,534 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния алмаза. Точки – это экспериментальные данные из работы [4], полученные ударным сжатием алмаза до 8000 kbar в квази-адиабатическом режиме.

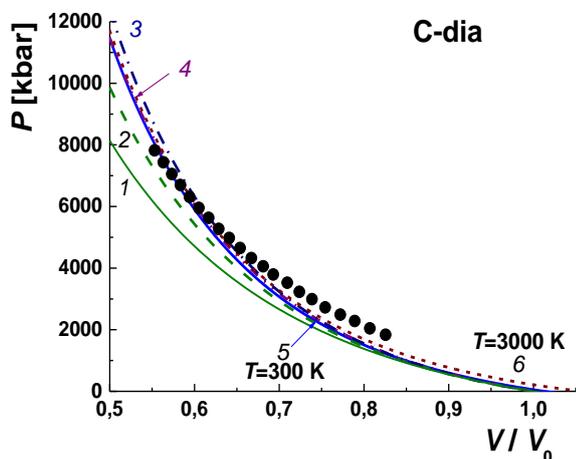


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния алмаза. Точки – экспериментальные данные из [4, fig. 4]. Линии: 1-4 – расчет по уравнениям (9)– (11), 5 и 6 – это изотермы, рассчитанные нами при 300 и 3000 К

Fig. 1. Isotherms of the state equation of diamond. Points are experimental data from [4, fig. 4]. Lines: 1-4 are calculations according to the equations (9)– (11), 5 and 6 are the isotherms calculated at 300 and 3000 K

Две нижние линии 1 и 2 – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Винета, которое имеет вид [5]:

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^2} \exp\left[\frac{3}{2}(B_0'-1)(1-x)\right], \quad (9)$$

где $x = (V/V_0)^{1/3}$. Нижняя сплошная линия 1 получена в [6] при $B_0 = 4460$ kbar и $B_0' = 3$. Пунктирная линия 2 получена в [4] при $B_0 = 4380$ kbar и $B_0' = 3,68$.

Верхняя штрих-пунктирная линия 3 – расчет по уравнению Мурнагана-Берча [7]:

$$P(x) = 1.5B_0 \frac{(1-x^2)}{x^7} \left[1 + \frac{3}{4}(B_0'-4) \frac{(1-x^2)}{x^2}\right], \quad (10)$$

при $B_0 = 4330$ kbar и $B_0' = 4,0$ [1].

Линия 4 – расчет по уравнению Хольцаффеля [7]:

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^5} \exp\left[\frac{3}{2}(B_0'-3)(1-x)\right], \quad (11)$$

при использовании параметров: $B_0 = 4560$ kbar и $B_0' = 3,8$ [7].

Из рис. 1 видно, что наши результаты достаточно хорошо согласуются как с экспериментальными данными из [4], так и с расчетами других авторов. Отметим также, что наши изотермы 5

и 6 хорошо согласуются также и с результатами, полученными другими методами в работах [8, 9].

Рассчитанные нами зависимости для температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена от V/V_0 для алмаза были представлены в [10], и также показали хорошее согласие с данными других авторов.

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 показаны полученные таким путем изотермы барической зависимости для $B_T(P)$ – изотермического модуля упругости (в kbar). Из рис. 2 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а функция $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ стремится к постоянной величине.

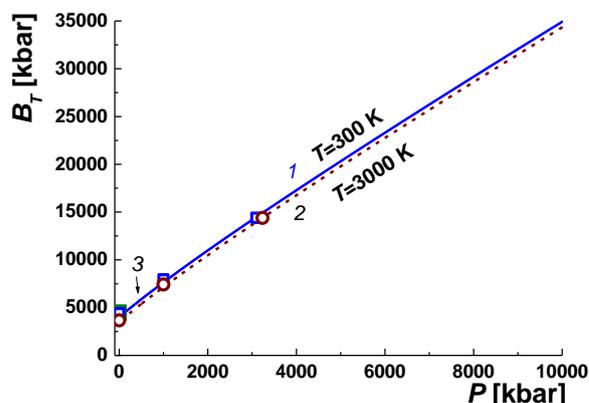


Рис. 2. Изотермы барической зависимости изотермического модуля упругости алмаза. 1, 2 – Рассчитанные изотермы 300 и 3000 К с параметрами потенциала из (8). Символы – результаты из [8]: квадраты – для 298,15 К, кружки – для 3000 К. Точечная линия 3 на интервале $P = 0 - 1000$ кбар – результат из [9], полученный методом функционала плотности в квазигармоническом приближении. Квадратами около вертикальной оси показаны области разброса экспериментальных данных, полученных для алмаза при $T = 300$ К и $P = 0$:

$$B_T(P=0) = 4380 - 4560 \text{ кбар}$$

Fig. 2. Isotherms of the pressure dependence of the isothermal modulus of elasticity for diamond. 1 And 2 are the calculated isotherms for 300 and 3000 K with the parameters of the potential from (8). Symbols are the results from [8]: the squares are for 298,15 K, circles – for 3000 K. Point line 3 on the interval $P = 0 - 1000$ kbar is the result from [9], which was obtained by the method of density functional in the quasi-harmonic approximation. Squares near a vertical axis are show the area of the scatter of the experimental data obtained for diamond at $T = 300$ K and $P = 0$:

$$B_T(P=0) = 4380-4560 \text{ kbar}$$

На рис. 3 показаны изотермы зависимости $\alpha_p(P)$ – коэффициента теплового расширения. Из рис. 3 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $\alpha_p(P)$ стремится к постоянной, а функция $\alpha_p'(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$ стремится к нулю.

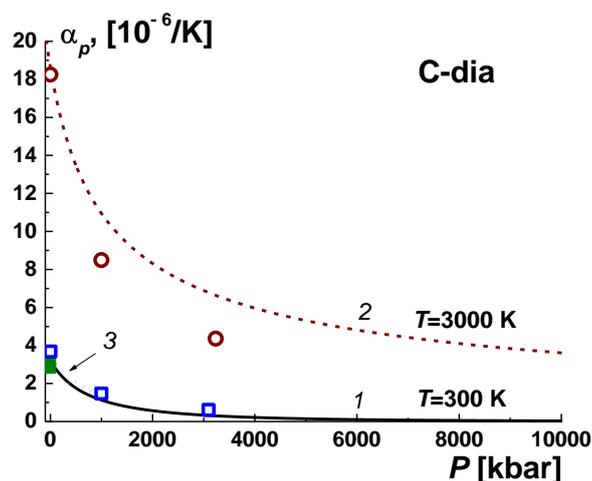


Рис. 3. Изотермы барической зависимости коэффициента теплового расширения алмаза. 1, 2 – расчеты при 300 и 3000 К с параметрами потенциала из (8). Символы – результаты из [8]: квадраты – для 298,15 К, кружки – для 3000 К. Точечная линия 3 на интервале $P = 0 - 1000$ кбар – результат из [9]. Квадратами около вертикальной оси показана область разброса экспериментальных данных при 300 К и $P = 0$: $\alpha_p / [10^{-6} \text{ K}^{-1}] = 3,0 - 3,15$

Fig. 3. Isotherms of the baric dependence of the coefficient of thermal expansion for diamond. 1 And 2 are our calculations at 300 and 3000 K with the parameters of the potential from (8). Symbols are show the results from [8]: squares – for 298,15 K, circles – for 3000 K. Point line 3 on the interval $P = 0-1000$ kbar is the result of [9]. Squares near a vertical axis are show the area of the scatter of the experimental data at $T = 300$ K and $P = 0$: $\alpha_p / [10^{-6} \text{ K}^{-1}] = 3.0-3.15$

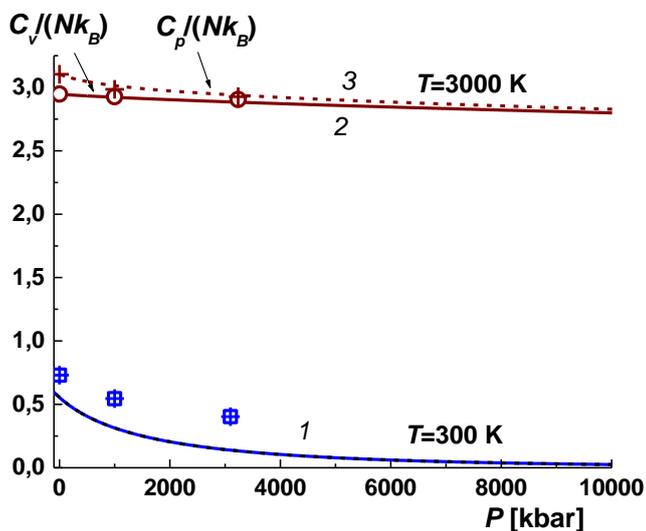


Рис. 4. Изотермы барической зависимости удельных теплоемкостей алмаза. Сплошные линии – рассчитанные зависимости для изохорной теплоемкости $C_v/(Nk_B)$: 1 для 300 К и 2 для 3000 К. Пунктирная линия 3 – изотерма изобарной теплоемкости $C_p/(Nk_B)$ для 3000 К. При 300 К изотермы $C_p(P)$ и $C_v(P)$ сливаются. Символами показаны результаты из [8]: нижние символы – для 298.15 К, верхние – для 3000 К; квадраты и кружки – результаты для $C_v/(Nk_B)$, крестики – для $C_p/(Nk_B)$

Fig. 4. Isotherms of the dependence of the specific heats versus pressure for diamond. Solid lines are the calculated dependencies for heat capacity at constant volume $C_v/(Nk_B)$: 1 – for 300 K, and 2 – for 3000 K. Dotted line 3 is the isotherm of heat capacity at constant pressure $C_p/(Nk_B)$ at 3000 K. At 300 K isotherms $C_p(P)$ and $C_v(P)$ are merge. Symbols are show the results from [8]: lower symbols – for 298.15 K, the top symbols – for 3000 K; squares and circles are show the results for $C_v/(Nk_B)$, crosses – for $C_p/(Nk_B)$

Изохорную теплоемкость рассчитаем из (7), а изобарную теплоемкость рассчитаем по формуле [3]: $C_p = C_v (1 + \gamma \alpha_p T)$.

На рис. 4 показаны изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза: как для $C_v/(Nk_B)$, так и для $C_p/(Nk_B)$. Из рис. 4 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функции $C_v(P)$ и $C_p(P)$ стремятся к постоянной величине, а функция $C_v'(P) = -(\partial C_v / \partial P)_T$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к

нулю. Независимость C_v от P при 3000 К есть следствие закона Дюлонга-Пти: $C_v(T \gg \Theta) = 3N k_B$.

ВЫВОДЫ

При использовании функциональной зависимости для температуры Дебая (2) и самосогласованно определенных четырех параметров межатомного потенциала (8), можно в рамках сравнительно простой аналитической модели без каких-либо подгоночных параметров рассчитать уравне-

ние состояния и барическую зависимость решеточных свойств алмаза.

Получены барические зависимости для изотермического модуля сжатия, изохорной и изобарной теплоемкостей, коэффициента теплового расширения. Расчеты, выполненные вдоль изотерм 300 и 3000 К вплоть до $P = 10000$ kbar, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Показано, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ изменяется по линейной зависимости, функции $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ стремятся к постоянным величинам, а функции $\alpha_p'(P)$, $C_v'(P)$ и $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Москва: Физматлит. 2010. 544 с.
2. Магомедов М.Н. *Физика Твердого Тела*. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33-36.
3. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир. 1975. 383 с.
4. 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. Review Letters*. 2009. V. 102. N 7. P. 075503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.075503.
5. Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. *J. Geoph. Research*. 1987. V. 92. N B9. С. 9319-9325. DOI: 10.1029/JB092iB09p09319.
6. Ocellì F., Loubeyre P., Letoullec R. *Nature Materials*. 2003. V. 2. N 3. P. 151-154. DOI: 10.1038/nmat831.
7. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ. 2000. 292 с.
8. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. *Геодинамика и Тектонофизика*. 2012. Т. 3. Вып. 2. С. 129-166.
9. Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S. *Physical Review B*. 1999. V. 60. N 13. P. 9444. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.9444.
10. Магомедов М.Н. *Журн. Технич. Физики*. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 87-96.

REFERENCES

1. Magomedov M.N. Study of Interatomic Interaction, Vacancy Formation and Self-Diffusion in Crystals. M: Fizmatlit. 2010. 544 p. (in Russian).
2. Magomedov M.N. *Physic of the Solid State*. 2003. V. 45. N 1. P. 32 – 35.
3. Girifalco L.A. *Statistical Physics of Materials*. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd. 1973.
4. 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. Review Letters*. 2009. V. 102. N 7. P. 075503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.075503.
5. Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. *J. Geoph. Research*. 1987. V. 92. N B9. С. 9319-9325. DOI: 10.1029/JB092iB09p09319.
6. Ocellì F., Loubeyre P., Letoullec R. *Nature Materials*. 2003. V. 2. N 3. P. 151-154. DOI: 10.1038/nmat831.
7. Batsanov S.S. *Structural Chemistry. Facts and Dependencies*. M.: Dialog-MGU. 2000. 292 p. (in Russian).
8. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. *Geodinamika I Tektonofizika*. 2012. V. 3. N 2. P. 129-166. DOI: 10.5800/GT-2012-3-2-0067 (in Russian).
9. Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S. *Physical Review B*. 1999. V. 60. N 13. P. 9444. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.9444.
10. Magomedov M.N. *Technical Physics*. 2013. V. 58. N 12. P. 1789-1799. DOI: 10.1134/S1063784213120153.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 13.07.2016*