

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ УГЛЕРОДА

А. М. Молодец, М. А. Молодец, С. С. Набатов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

Представлено унифицированное описание термодинамических свойств углерода в виде комплекта однотипных аналитических выражений для изохорно-изотермических потенциалов алмаза, жидкого углерода и графита, а затем на основе полученных результатов рассчитана фазовая диаграмма углерода в области давлений 3–100 ГПа и температур 300–6000 К.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно [1–3] изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия)  $F(V, T)$  конденсированной среды (твердого тела или жидкости) может быть представлен соотношением

$$F(V, T) = E_x(V) + 3R \left( \frac{V}{V_0} + T \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{V}{V_0} \right) \right] \right) - a_s RT, \quad (1)$$

прообразом которого послужило выражение для свободной энергии в квазигармоническом приближении для системы независимых осцилляторов Эйнштейна. При этом в (1) все обозначения традиционны, но вид ключевых функций — характеристической температуры  $\theta = \theta(V, T)$  и потенциальной энергии  $E_x = E_x(V)$  — установлен на основе общей авторской закономерности для коэффициента Грюнайзена конденсированных сред (см. [1]) и определяется следующими унифицированными соотношениями. Для  $\theta$ :

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

где так называемый параметр ангармоничности  $a = a(T)$  определяется формулой

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2 / \theta_0), & T < \theta_0/2, \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)), & T \geq \theta_0/2, \end{cases} \quad (3)$$

при этом

$$a_0 = 1 + 2 / \left( \frac{\theta_0}{V_0} - 2/3 \right) = \text{const},$$

$$\theta_0 = K_s V_0 / c_v = \text{const},$$

$$q_0 = 6 R / (a_0 c_p) = \text{const}, \quad \theta_0 = \text{const}.$$

Для  $E_x$ :

$$E_x(V) = a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (4)$$

где

$$H_x(x) = 9(x^{-2/3}/10 + 2x^{1/3} + 3x^{4/3}/2 - x^{7/3}/7 + x^{10/3}/70)$$

— полином по степеням нормированного удельного объема  $x = V/(a_x V_0)$ . Параметры  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  являются индивидуальными константами материала, величина  $E_m$  задает уровень отсчета потенциальной энергии данного материала. Область применимости соотношений (1)–(4) ограничена областью сжатия при  $V \leq V_0$ .

В целом соотношения (1)–(4) представляют собой полуэмпирическое описание термодинамических свойств среды. Полуэмпирический характер данного подхода обусловлен следующими обстоятельствами.

Вычисление большинства величин, содержащихся в (1)–(4), базируется на пяти термодинамических свойствах вещества. Это удельный объем  $V_0$ , объемный коэффициент теплового расширения  $\beta$ , адиабатический  $K_s$  (или изотермический  $K_t$ ) модуль объемного сжатия, теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$  (или при постоянном объеме —  $c_v$ ) и характеристическая температура Эйнштейна  $\theta_0$ , значения которых берутся равными их значениям в некоторой начальной, реперной точке — при начальной температуре  $T_0$  и начальном давлении  $p_0$ . Эти свойства известны, их можно найти в справочной литературе.

Соотношение (1) содержит подгоночные параметры. Один из них —  $a_x$  — представляет собой параметр ангармоничности при нулевой температуре. Первое приближение для  $a_x$  задается формулой (3) при  $T = 0$ . Что же касается подгоночного параметра  $a_s$ , то необходимость в нем возникает в случае, когда одновременно рассматриваются как твердая, так и

жидкая фаза одного и того же материала. Таким образом, изохорно-изотермический потенциал  $F(V, T)$  (1) приобретает унифицированную форму:

$$F(V, T) = a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + 3R(\ln 2 + T \ln[1 - \exp(-x/T)]) + E_m - a_s RT, \quad (5)$$

где

$$E_m - a_s RT = \varphi(T) \quad (6)$$

— произвольная линейная функция температуры.

Параметр  $a_x$  уточняется по экспериментальным данным (например, изотерме или ударной адиабате) при высоких давлениях. Эта процедура подгонки константы  $a_x$  называется калибровкой потенциала. Первым приближением для  $a_s$  в случае твердого тела является  $a_s = 0$  и в случае жидкости —  $a_s = 1$ . Уточнение значения  $a_s$ , а также  $E_m$ , т. е. функции  $\varphi(T)$ , осуществляется исходя из двух условий: заданного скачка энтропии при фазовом

переходе и равенства химических потенциалов на линии равновесия фаз. Процедуры нахождения постоянных параметров модели  $a_x$ ,  $E_m$ ,  $a_s$  и тем самым построения изохорно-изотермического потенциала (5) детально проиллюстрированы конкретными примерами в [1, 2] и [4], а полученные в работах [1, 2] комплекты параметров для алмаза и его расплава (жидкого углерода) приведены в табл. 1. В рамках изложенного подхода обсудим построение изохорно-изотермического потенциала графита.

### ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГРАФИТА

Использование соотношения (1), а следовательно, и (5) для графита требует определенных оговорок. Хорошо известно, что для твердых тел, для которых характерно цепное (например, полимеры) или слоистое (наиболее ярким представителем которых и является графит (см., например, [5])) строение, наблюдаются отклонения от предсказаний, получаемых с использованием соотношений типа (1). В этих случаях основное препятствие для применения (1) заключается в том, что трудно обойтись одной характеристической температурой. Так, например, в графите силы связи между

Таблица 1  
Параметры изохорно-изотермического потенциала (5) для графита

Параметры	Алмаз [1]	Жидкий углерод [2]	Графит
$T_0$ , К	300	4470	298
$1/V_0$ , г/см <sup>3</sup>	3,515	3,2191	2,267
$\theta_0$ , К	1320,00	1214,03	1064,625
$a_0$	8,282446	8,513046	57,856698
$q_0$ , 10 <sup>-6</sup> /К	2,958	3,0201	2,8672
$a_x$	8,282446	8,513046	1,435
$C_1$ , ГПа	27,28853	19,40608	2373,61186
$C_2$ , ГПа	348,44318	225,52762	49434,40099
$C_3$ , кДж/г	761,02331	614,26260	15649,36813
$E_m$ , кДж/г	0,15826	8,48876	0
$a_s$	0	2,58895	0
$1/V_{0,x}$ , г/см <sup>3</sup>	3,544392	3,32812	2,36145

Примечание. Для справки приведена величина  $V_{0,x}$ , представляющая собой удельный объем вещества в точке минимума потенциальной энергии (4), где  $E_x(V_{0,x}) = E_m$ .

атомами углерода в слое значительно превосходят силы связи между атомами соседних слоев. Поэтому и характерные частоты колебания атомов в плоскости слоев и перпендикулярно к ним оказываются различными. Однако подобно работе [6] можно предположить, что при сжатии по мере сближения атомов различие между внутрислойными (или внутрислоевыми) и межслойными (или межцепными) силами будет уменьшаться и, начиная с некоторого давления, появится возможность воспользоваться соотношением (1) с одной и той же характеристической температурой и для материалов с цепным строением, и для такого слоистого материала, как графит.

С учетом этого замечания построим изохорно-изотермический потенциал графита в форме (5). Для этого воспользуемся значениями свойств  $V_0$ ,  $K_t$ ,  $c_p$  при комнатных начальных условиях, приведенных в [5, 7], и вычислим параметры  $a_0$  и  $q_0$  для (3). Значения характеристической температуры графита  $\theta_0$  установим в два этапа. Сначала примем, что  $\theta_0$  равно величине, средней между «вдольслоевой»  $\theta_{0,a}$  и «поперекслоевой»  $\theta_{0,c}$  характеристическими температурами:  $\theta_0 = (\theta_{0,a} + \theta_{0,c})/2$ . При этом  $\theta_{0,a} = 0,75 \theta_{a,D}$  и  $\theta_{0,c} = 0,75 \theta_{c,D}$ , где  $\theta_{a,D}$  и  $\theta_{c,D}$  — соответствующие характеристические температуры Дебая, приведенные в [7], а множитель 0,75, как обычно, связывает эйнштейновскую и дебаевскую температуры. Далее, с использованием указанного значения  $\theta_0$  выполним подгонку параметра  $a_x$  (калибровку потенциала) по ударной адиабате пиролитического графита с начальной плотностью  $\rho_0 = 2,21 \text{ г/см}^3$  из работы [8].

Разумеется, что использовавшееся выше значение  $\theta_0$  несет в себе немалую долю произвола и, скорее всего, отличается от реального значения характеристической температуры графита в области высоких давлений. По существу, здесь величина  $\theta_0$  оказывается еще одним подгоночным параметром. Поэтому в данном случае уточнение функции  $\varphi(T)$  (6) для графита путем уточнения параметров  $a_s$  и  $E_m$  представляется неоправданно усложненным. Взамен этого для графита как стандартного состояния углерода было принято  $a_s = 0$  и  $E_m = 0$ . Но в то же время для того, чтобы в тройной точке углерода ( $p_{tr} = 13,5 \text{ ГПа}$ ,  $T_{tr} = 4470 \text{ К}$  [9]) химический потенциал графита был равен химическому потенциалу алмаза, рассчитанному по данным работы [1],

значение  $\theta_0$  было изменено примерно на 5% по сравнению с первоначальным. В результате получен полный комплект параметров изохорно-изотермического потенциала (5) для графита, который приведен в табл. 1. Оказалось, что полученный таким образом изохорно-изотермический потенциал графита с хорошей точностью отражает теплофизические свойства этого материала в обширной области термодинамических переменных.

Так, на рис. 1 в координатах ударная ( $D$ ) — массовая ( $u$ ) скорость показан расчет ударного сжатия графита ряда различных начальных пористостей в сравнении с независимым экспериментом [10]. Как видно на рисунке, расчет совпадает с экспериментом вплоть до точки излома ударных адиабат при различных пористостях. Это совпадение расчета и эксперимента свидетельствует о применимости авторского подхода к такому слоистому материалу, как графит, в области повышенных давлений. Кроме того, полученный термодинамический потенциал графита вместе с аналогичными результатами [1, 2] для алмаза и его расплава (см. табл. 1) позволяют построить реалистическую фазовую диаграмму углерода при высоких температурах и давлениях.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА

Итак, данные табл. 1 задают свободную энергию в форме (5) для трех фаз углерода — алмаза, графита и жидкого углерода. Очевидно, это позволяет рассчитать химические потенциалы фаз, используя стандартные приемы термодинамики. Условия равенства соответствующих химических потенциалов дают три уравнения для расчета местоположения линий равновесия алмаз — графит, алмаз — жидкий углерод и графит — жидкий углерод в координатах ( $p, T$ ), т. е. фазовую диаграмму углерода в области сосуществования перечисленных фаз. На рис. 2 показаны результаты этого расчета, а также линия равновесия алмаз — жидкий углерод из [2]. Обсудим эти результаты.

Во-первых, отметим, что полученные результаты, имея единую формальную основу (единые функциональные соотношения для потенциальной энергии и характеристической температуры) для графита, алмаза и жидкого углерода, удовлетворительно согласуются как в количественном, так и в качественном отношении с разнообразными классическими экспериментальными и теоретическими данными по

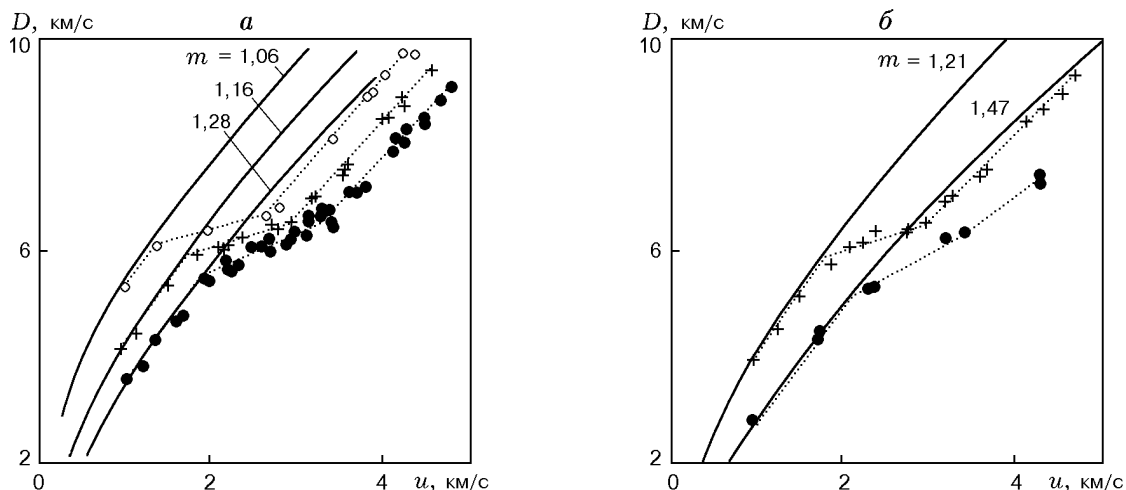


Рис. 1. Ударное сжатие пористого графита:

$m$  — пористость, отношение удельных объемов пористого и монолитного материалов; сплошные линии — расчет с помощью (1) и данных табл. 1, точки — эксперимент для соответствующих пористостей из [10]

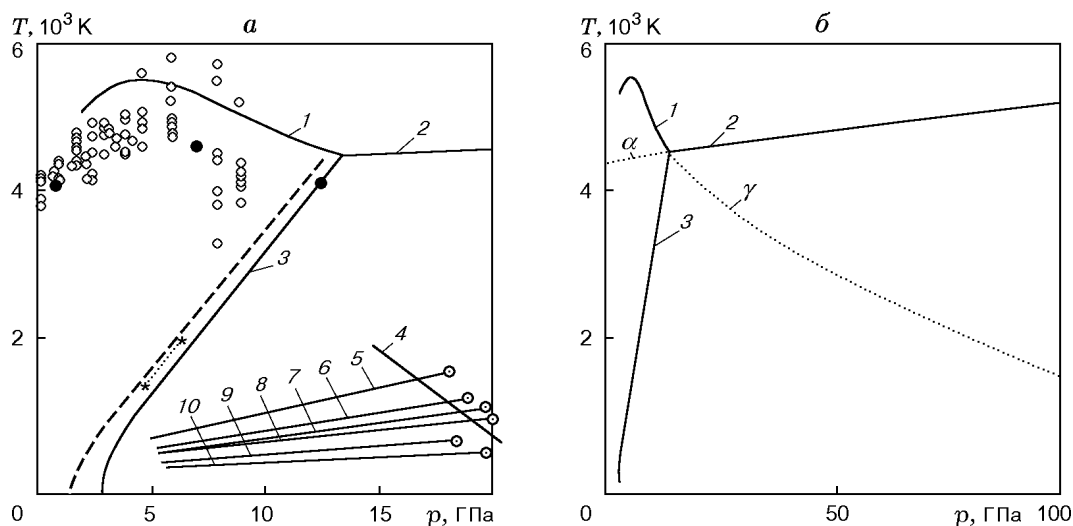


Рис. 2. Фазовая диаграмма углерода:

$a$ : сплошные линии — расчет в рамках авторского подхода: 1 — линия равновесия графит — жидкий углерод, 2 — алмаз — жидкий углерод [2], 3 — графит — алмаз, 4 — линия начала превращения метастабильного графита в ударных волнах, 5–10 — температура вдоль ударных адиабат графита различной пористости,  $m = 1,467$  (5),  $1,283$  (6),  $1,206$  (7),  $1,164$  (8),  $1,063$  (9),  $1,0044$  (10), — начало превращения графита в ударных волнах; штриховая линия — расчет линии равновесия графит — алмаз [11]; значки: \* — эксперимент по переходу графит — алмаз [12], пунктирная линия между звездочками — линия, проведенная по данным эксперимента [12], — графит — жидкий углерод [13], — графит — жидкий углерод [14];  $b$ : 1–3 — то же, что и на рис. 2,  $a$ ; — расчет линии плавления метастабильного алмаза, — метастабильного графита

Таблица 2

Аппроксимация линии плавления графита полиномом

$$T \text{ [K]} = b_0 + a_i p^i \text{ по степеням } i$$

$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Графит, $b_0 = 3901,09$ , $3 < p \leq 13,5$ ГПа			
805,2	133,704	$790,473 \cdot 10^{-2}$	$162,323 \cdot 10^{-3}$
Метастабильный графит, $b_0 = 5461,86$ , $13,5 < p < 100$ ГПа			
84,6787	$818,708 \cdot 10^{-3}$	$372,652 \cdot 10^{-5}$	—

Таблица 3

Аппроксимация линии плавления алмаза полиномом

$$T \text{ [K]} = 4330,65 + a_i p^i \text{ по степеням } i \text{ (} 0 < p < 2700 \text{ ГПа) [2]}$$

$a_1 = 10,8308$	$a_2 = 367,310 \cdot 10^{-4}$	$a_3 = 697,063 \cdot 10^{-7}$
$a_4 = 884,082 \cdot 10^{-10}$	$a_5 = 726,361 \cdot 10^{-13}$	$a_6 = 378,275 \cdot 10^{-16}$
$a_7 = 120,036 \cdot 10^{-19}$	$a_8 = 211,277 \cdot 10^{-23}$	$a_9 = 157,940 \cdot 10^{-27}$

Таблица 4

Аппроксимация линии равновесия графит — алмаз полиномом

$$p \text{ [ГПа]} = 2,85445 + a_i T^i \text{ по степеням } i \text{ (} 100 < T < 5500 \text{ К)}$$

$a_1 = 456,198 \cdot 10^{-6}$	$a_2 = 297,060 \cdot 10^{-8}$	$a_3 = 139,635 \cdot 10^{-11}$
$a_4 = 343,469 \cdot 10^{-15}$	$a_5 = 422,385 \cdot 10^{-19}$	$a_6 = 204,438 \cdot 10^{-23}$

Примечание. В указанном диапазоне температур линия равновесия графит — алмаз может быть представлена также линейным соотношением  $p \text{ [ГПа]} = 266,571 \cdot 10^{-5} T \text{ [K]} + 158,493 \cdot 10^{-2}$ .

углероду. Так, например (см. рис. 2,а), линия равновесия графит — алмаз в области температур до 1500 К практически повторяет форму кривой из [11], а при более высоких температурах ее наклон совпадает как с наклоном линии [11], так и с известными экспериментальными данными [12]. Форма линии равновесия графит — жидкий углерод также согласуется с известным экспериментом [13], а также [14]. Наконец, как отмечалось в [2], линия равновесия алмаз — расплав имеет положительный наклон и согласуется с результатами современных работ по этому вопросу.

Расчеты линий равновесия углерода представлены на рис. 2,б в более широком диапазоне давлений и температур. Здесь же показаны расчеты метастабильных линий плавления алмаза (линия ) и графита (линия ). Аппроксимации численных расчетов рис. 2,б представлены полиномами  $T = b_0 + a_i p^i$  в табл. 2–4. В целом же линии равновесия графит — алмаз и графит — жидкий углерод, полученные в настоящей статье, в комплекте с линией равно-

весия алмаз — жидкий углерод из [2] представляют собой количественное описание участка фазовой диаграммы углерода в уникально широком (на сегодняшний день) диапазоне давлений (до 100 ГПа) и температур (до 6000 К).

#### ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Полученный изохорно-изотермический потенциал графита предоставляет возможность проводить полные термодинамические расчеты свойств этого материала вдоль его различных ударных адиабат, что позволяет обследовать труднодоступные участки фазовой диаграммы углерода. Так, в нижней правой части рис. 2,а показаны расчеты температуры ударного сжатия вдоль ударных адиабат различных пористостей. При этом кружками с точкой отмечены параметры, соответствующие изломам экспериментальных ударных адиабат (см. рис. 1), обусловленным фазовым превращением метастабильного графита в ударных волнах. Таким образом, результаты приведенных

расчетов позволяют выявить область в координатах  $(T, p)$ , где начинается превращение метастабильного графита при его ударном сжатии. Условия начала этого процесса могут быть более детально аппроксимированы линейной зависимостью (см. прямую 4 на рис. 2, а)  $T$  [К] =  $5388 - 231p$ , справедливой в области  $p$  15–20 ГПа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных в данной работе результатов для графита, а также из результатов для алмаза [1] и его расплава (жидкого углерода) [2] можно заключить, что построенные термодинамические потенциалы этих веществ позволяют дать правильную качественную и количественную интерпретацию термодинамических свойств углерода в области высоких давлений и температур. Можно высказать предположение о том, что найденные закономерности для потенциальной энергии и характеристической температуры, которые лежат в основе авторского подхода к построению изохорно-изотермического потенциала конденсированных сред, имеют общий характер и оказываются справедливыми не только для ионных соединений, но и для валентных кристаллов алмаза и графита, а также жидкого углерода.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32215а).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Молодец А. М. Изохорно-изотермический потенциал алмаза // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, N- 4. С. 94–101.
2. Молодец А. М., Молодец М. А., Набатов С. С. Изохорно-изотермический потенциал жидкого алмаза // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, N- 2. С. 81–87.
3. Воробьев В. С. О модельном описании кристаллического и жидкого состояний // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34, N- 3. С. 397–406.
4. Молодец А. М. Изохорно-изотермический потенциал и термодинамика ударного сжатия твердых тел // Хим. физика. 1997. Т. 16, N- 9. С. 132–141.
5. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. С. 256.
6. Жарков В. Н., Трубицын В. П. Физика планетных недр. М.: Наука, 1980. С. 448.
7. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневский А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз. Киев: Наук. думка, 1981. С. 75.
8. Gust W. H. Phase transition and shock-compression parameters to 120 GPa for three types of graphite and for amorphous carbon // Phys. Rev. B. 1980. V. 22, N 10. P. 4744.
9. Togaya M. Thermophysical properties of carbon at high pressure // Advanced Materials'96: Proc. of the 3rd NIRIM Intern. Symp. on Advanced Materials (ISAM'96), Tsukuba, Japan, March 4–8, 1996. P. 251–256.
10. Compendium of Shock Wave Data / M. van Thiel (Ed.). Lawrence Livermore Laboratory, 1977. V. 1. P. 41.
11. Berman R., Simon F. On the graphite-diamond equilibrium // Z. Electrochem. 1955. V. 59, N 2. P. 333–338.
12. Kennedy C. S., Kennedy J. S. Equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. V. 81, N 14. P. 2467–2470.
13. Bundy F. P. Melting of graphite at very high pressure // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, N 3. P. 618–630.
14. Фатеева Н. С., Верещагин Л. Ф. К вопросу о кривой давления графита до 90 кбар // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13, N- 3. С. 157–159.

Поступила в редакцию 15/II 1999 г.