УДК 536.71

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА В ЗАДАЧАХ УДАРНОГО СЖАТИЯ ПРИ ДАВЛЕНИИ ~ 1 Мбар ДЛЯ ГРАФИТОПОДОБНЫХ И АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

В. Б. Розанов, М. А. Румянцева

Построены в виде формул и графиков уравнения состояния отдельно для графитоподобных и алмазоподобных фаз углерода в виде зависимостей давления p и энергии E от плотности ρ и температуры T. Уравнение состояния базируется на измеренных начальной скорости звука c_0, плотности ρ_0, коэффициенте Грюнайзена Γ, теплоемкости c_p, энергии сублимации, относительной начальной энергии фаз и на многочисленных измерениях ударных адиабат графита и алмаза.

Исследования фазовых переходов в углероде (графит $\Leftrightarrow$ алмаз), в том числе при ударном сжатии, имеют более чем тридцатилетнюю историю. Состояние проблемы многократно излагалось в обзорах и монографиях [1 – 4]. Для анализа экспериментов по ударному сжатию углерода необходимо знание его уравнения состояния (УРС). Проблема УРС углерода усложнена тем обстоятельством, что имеются существенно различающиеся по своим свойствам графитоподобные фазы – гексагональная и ромбоэдрическая, и алмазные фазы – кубическая (алмаз) и вюрцитоподобная (лонсдейлит). Иногда в качестве отдельной фазы выделяют аморфный углерод [5]. Знание УРС углерода особенно необходимо для оценки температуры, возникающей при ударном сжатии, которая, как известно, существенно влияет на скорость и тип фазовых переходов и которую весьма трудно измерить в динамическом эксперименте. Высказана идея [6], что контролируемое (плавное) сжатие позволит избежать излишнего нагрева, характерного для ударного сжатия, и улучшить условия перехода графитоподобных структур в алмазную фазу. Из анализа фазовой диаграммы углерода и многочисленных экспериментов следует, что необходимая область описания УРС соответствует следующим значениям

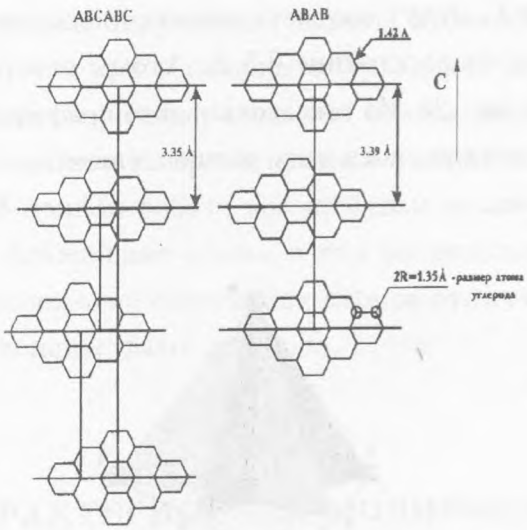
p и T: $0 < p < 2...3$ *Мбар*, $0 < T < 5000$ K. Один из возможных путей построения УРС углерода в форме Ван-дер-Вальса с учетом того, что в определенной области значений p и T углерод может существовать в виде равновесной смеси фаз, представляется неприемлемым. Дело в том, что при ударном сжатии время нагрузки может оказаться сравнимым или даже быть меньше, чем время перехода. В этом случае состав фаз будет неравновесным и зависеть от истории перехода. В данной работе УРС построено отдельно для графитоподобных и алмазных фаз. Предполагается, что для описания кинетики фазовых переходов можно будет определить из эксперимента или из теоретической модели соответствующие времена фазовых переходов. Например, в [7] утверждается, что при ударном нагружении при давлении 0,3 – 0,4 *Мбар* время перехода графит-алмаз может быть меньше 0,3 *мкс*. Следуя общему подходу, представленному в [1, 7], предлагаемое уравнение состояния учитывает упругую и тепловую составляющие давления и базируется на измеренных начальной скорости звука c_0, плотности ρ_0, коэффициенте Грюнайзена Г, теплоемкости c_p, энергии сублимации $U_{субл}$, относительной начальной энергии фаз E_0 и на многочисленных данных измерений ударных адиабат графита и алмаза. Мы использовали экспериментальные данные [8 – 13].

СТРУКТУРА МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА

На рис. 1 представлены две формы графита – гексагональная и ромбоэдрическая. В гексагональной форме второй слой сдвинут по отношению к первому на 1/2 длины большой диагонали углеродного шестигранника. Третий слой совпадает с первым. В ромбоэдрической форме третий слой сдвинут по отношению ко второму так же, как второй слой по отношению к первому в гексагональной фазе. Четвертый слой совпадает с первым. На рис. 1 указаны основные параметры и расстояния решеток графита.

В искусственном графите наблюдается только гексагональная решетка, в природном графите встречается (до 30%) ромбоэдрическая форма. Структура графита обладает симметрией: гексагональная – $p6_3/mmc$, ромбоэдрическая – $R\bar{3}m$. Аморфный углерод идентифицируют с таким состоянием углерода, в котором графитоподобная структура существует в масштабе одного – двух слоев, перемежающихся неупорядоченными (стратифицированными) объемами углерода. Примером аморфного углерода является сажа.

В описанных выше структурах основой является гексагональная ячейка графита (см. рис. 1). Электронная конфигурация графита $1s^2 2s^2 2p^2$ позволяет участие в связях четы-



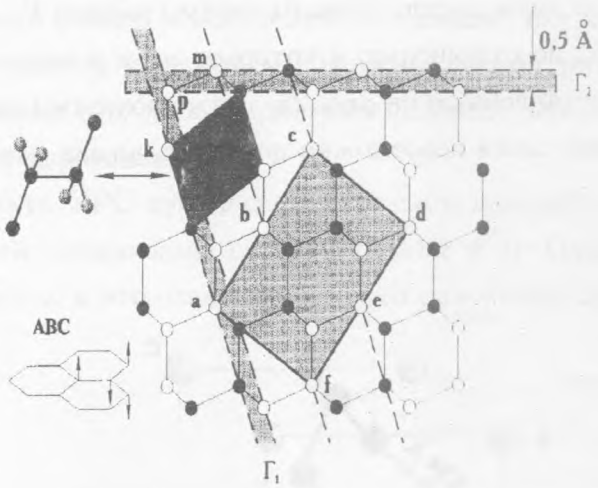


Рис. 2а

Рис. 1. *Графит. а) Ромбоэдрический. б) Гексагональный.*

Рис. 2. *Кубический алмаз. а) Схематическое изображение положения атомов в кубическом алмазе.*

рех электронов. В ячейке графита каждый электрон связан одинарной связью с двумя соседними атомами и двойной связью с одним атомом. Расстояние между ближайшими атомами в слое составляет 1,42 Å. Структура кубического алмаза представлена на рис. 2а-в. Известна трансформация, переводящая решетку ромбоэдрического графита в кубический алмаз: расстояние между слоями уменьшается с 3,35 Å до 2,06 Å; ближайшие соседи в верхнем и нижнем слое сдвигаются в направлении друг друга на величину 0,25 Å (показано стрелками), что соответствует "расщеплению" атомов в слое на величину 0,5 Å. Рис. 2а иллюстрирует эту трансформацию. Кубическая ячейка в этой проекции видна в плоскости abcdef, она представлена на рис. 2б. Атомы, показанные незаштрихованными кружками, лежат в плоскости рисунка. Атомы, показанные черными кружками, лежат выше или ниже плоскости рисунка. Все атомы кубического алмаза расположены так, что они соответствуют заштрихованной (более темной) конфигурации на рис. 2а. В алмазе имеется четыре плоскости, которые могут соответствовать расщепленным слоям графита. Две плоскости перпендикулярны плоскости рисунка и показаны на рис. 2а. Две другие можно найти в тетраэдре (рис. 2в), построенном вокруг пяти атомов графита. Если совместить плоскость kmn (рис. 2в) с плоскостью рис.

2а, то двум расщепленным слоям графита Γ_1 и Γ_2 будут соответствовать плоскости ilk и ilm, по отношению к которым атом p смещен на расстояние 0,5 $\AA$. Атомы углерода, представленные на рис. 2в, также показаны на рис. 2а. Из гексагонального графита без сдвига слоев невозможно получить алмаз смещением слоев и их расщеплением.

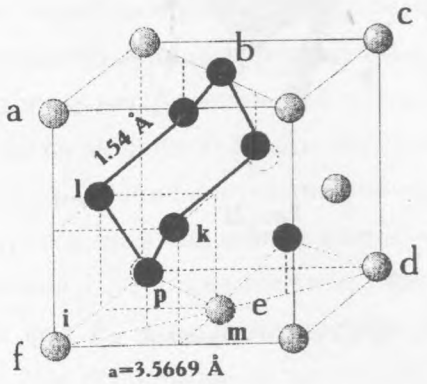


Рис. 2б

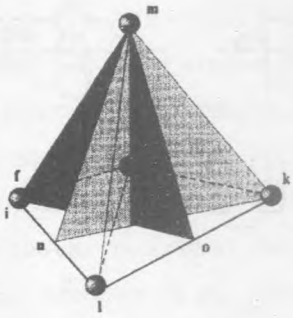


Рис. 2в

Рис. 2. *Кубический алмаз. б) Ячейка кубического алмаза. в) Расположение ближайших атомов в алмазе и лонсдейлите.*

Лонсдейлит также построен из тетраэдров, показанных на рис. 2в. Для создания лонсдейлита атомы гексагонального графита должны сместиться следующим образом: расстояние между слоями уменьшается с 3,39 $\AA$ до 2,19 $\AA$; каждый последующий слой сдвигается на 1/4 большой диагонали шестигранника в отличие от гексагонального графита, где сдвиг происходит на 1/2 диагонали. Пары атомов смещаются "вверх" и "вниз", образуя конфигурацию "продольный изгиб". Лонсдейлит показан на рис. 3. Смещения атомов показаны стрелками. В лонсдейлите атомы частично расположены как в алмазе, а частично – по-другому. В лонсдейлите можно указать атомы, совпадающие с кубическим алмазом, расположение других же атомов отличается. Если разрезать лонсдейлит по слоям, указанным на рис. 3, и часть слоев повернуть на 180°, мы придем к кубической конфигурации. Кубический алмаз обладает симметрией $F\bar{4}3m$, лонсдейлит – $p6_3/mmc$. Лонсдейлит имеет структуру, аналогичную вюрциту ZnS.

Анализ структуры графита, кубического алмаза и лонсдейлита приводит нас к выводу, что при составлении уравнения состояния углерода мы должны рассматривать их как различные вещества и в дальнейшем для характеристики фазовых переходов должны ввести время прямых и обратных переходов.

В данной работе мы не будем различать УРС кубического алмаза и лонсдейлита, т.к. ближайшие атомы в них расположены одинаковым образом (рис. 2 и 3). Однако, расположение следующих атомов отличается, и это означает, что это различные метастабильные фазы углерода.

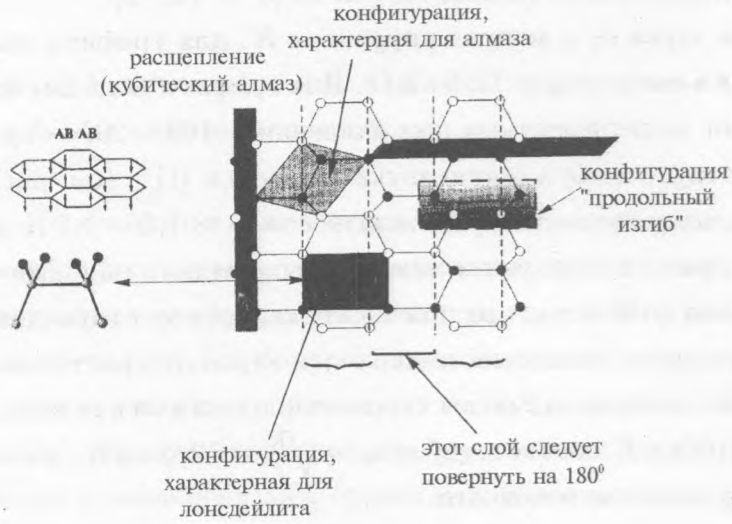
ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА

В таблице 1 собраны сведения о характеристиках различных модификаций углерода. Здесь ρ_0, c_0, Γ_0 – плотность, скорость звука, коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях; c_p – теплоемкость, K – модуль упругости, ϑ_D – дебаевская температура, β – коэффициент теплового расширения. Для графита приведен линейный коэффициент теплового расширения. Знак $\parallel$ обозначает расширение вдоль оси С (рис. 1), знак $\perp$ обозначает расширение перпендикулярно оси С. Данные взяты из [8, 9, 14, 15].

Рассматривая значения скорости звука c_0 и модуля упругости K, для графита мы выберем значение $c_0 = 4,5\,км/с$, для алмаза – $c_0 = 12,6\,км/с$. Для графита меньшие c_0 приводят к расхождению с ударными экспериментами при давлении $\sim 100 - 200\,кбар$. Для алмаза $c_0 = 18,6\,км/с$ соответствует возбуждению звука вдоль оси [111] (см. рис. 2а). При давлениях более 200 $кбар$, чему соответствует сжатие $\delta = \frac{\rho}{\rho_0} \approx 1,5 - 1,7$ для графита и $\delta \approx 1,1 - 1,3$ для алмаза, вряд ли сохранится влияние выделенного направления. По этому поводу в [1] специально отмечено, что при сжатиях, соответствующих началу пластических деформаций, теряется зависимость скорости звука от кристаллографических направлений. Эту скорость звука называют скоростью пластических волн. Поскольку для алмаза модулю упругости K соответствует $c_0 = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = 12,6\,км/с$, мы в дальнейшем выберем это значение в качестве основного.

Таблица 1

	графит	алмаз
ρ_0, $г/см^3$	2,24	3,51
V_0, $см^3/г$	0,445	0,288
c_0, $км/с$	3,5 – 4,5	12 – 18,6
K, 10^{10} $эрг/см^3$	33 – 35	450 – 560
$\frac{\partial K}{\partial p}$	7 – 12	4 – 5
Γ_0	0,5 – 0,8	0,7 – 1,5
Θ_D, K	400 – 1500	2100 – 2300
c_p, 10^7 $эрг/г \times град$	0 – 2,07	0 – 2,07
$\beta = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT}$, 10^{-5} $град^{-1}$	2,7 – 3,0 (‖)	0,95 – 1,80
	0,03 – 0,07 (⊥)	
$T_{графитизации}$, K	–	1500 – 2000
$T_{плав}$, K	3550	3550
$T_{кип}$, K	4200	4200
$U_{субл}$, $кДж/г$	59,8	60,3



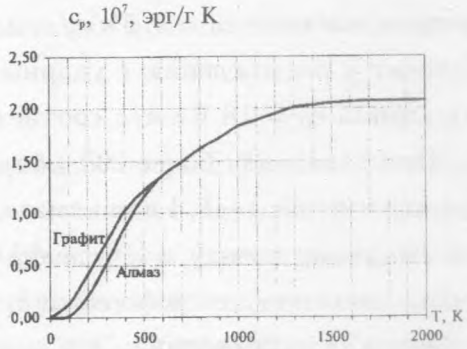


Рис. 3. *Лонсдейлит.*

Рис. 4. *Температурная зависимость теплоемкости графита и алмаза.*

Зависимость $c_p(T)$ [8] приведена на рис. 4. Поскольку в динамических экспериментах

при $p > 2 \cdot 10^5$ *атм* диапазон температур нагрева вещества при сжатии соответствует значениям $T > 10^3\,K$, для c_p целесообразно выбрать значение $c_p = 2 \cdot 10^7$ *эрг/г*, близкое к максимальному значению $c_p = 3Nk = 2,07 \cdot 10^7$ *эрг/г · град*. Коэффициент объемного расширения β для графита будет определяться в основном линейным расширением вдоль оси С ($\beta_\Gamma = \alpha_{\|} + 2\alpha_\perp$) и будет принят равным $\beta_\Gamma = 2,8 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$, а для алмаза мы выберем значение, соответствующее $T = 1,5 \cdot 10^3\,K$, $\beta_A = 1,7 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$. В результате целесообразно выбрать начальные значения коэффициента Грюнайзена в соответствии с соотношением $\Gamma_0 = \frac{\beta c_0^2}{c_p}$, а именно: $\Gamma_0^\Gamma = 0,28$ $\Gamma_0^A = 1,35$.

Значение энергии сублимации $U_{субл}$ для графита и алмаза определяет, насколько выше лежит кривая энергии для алмаза по сравнению с графитом: $\Delta E_{A\Gamma} = U_{субл}^A - U_{субл}^\Gamma = 0,5$ *кДж/г* [15]. Эту величину можно определить, сравнивая термодинамические потенциалы для графита и алмаза, которые определяют положение границы равновесия алмаза и графита на фазовой плоскости p, T. Сегодня наилучшими считаются экспериментальные данные [16]. Они относятся к интервалу температур 1400 – 1900 K и интерполируются зависимостью $p = a + bT$, где $a = 19,4$ *кбар*, $b = 0,025$ *кбар/K*.

Условие равновесия – условие равенства термодинамических потенциалов алмаза и графита имеет вид:

$$E_\Gamma - E_A + p(V_\Gamma - V_A) = T(S_\Gamma - S_A),\ E_\Gamma(p) - E_A(p) = \Delta E_{\Gamma A}^0 + \Delta E_{\Gamma A}(p), \qquad (1)$$

где $\Delta E_{\Gamma A}(p) = p^2 \left[\frac{1}{(2\rho_0 c^2)_\Gamma} - \frac{1}{(2\rho_0 c^2)_A}\right]$. Для $p << \rho_0 c^2$. Здесь $p(T)$ представляет линию равновесия на фазовой плоскости p, T. При $T = 0$ мы получим $\Delta E_{A\Gamma}^0 = E_A - E_\Gamma = p(V_\Gamma^0 - V_A^0)$. Для $p(T = 0) = 19,4$ *кбар* $\Delta E_{A\Gamma}^0 \approx \Delta E_{A\Gamma} = 300$ *Дж/г*.

При $T = 2000\,K$ и $p = 70$ *кбар* следует учесть изменение удельных объемов из-за сжимаемости и теплового расширения: $\frac{\Delta V}{V} = \beta T - \frac{p}{\rho_0 c^2}$. Далее мы увидим, что при $p = 70$ *кбар* по данным экспериментов величина c^2 для графита примерно равна 3×10^{11} *см*$^2/c^2$ (в таблице 1 $c_0^2 = 2 \cdot 10^{11}$ *см*$^2/c^2$). Для алмаза мы используем табличное значение $1,58 \cdot 10^{12}$ *см*$^2/c^2$. С учетом этих замечаний для значения равновесного давления $p = 70$ *кбар* получим

$$\Delta V_{A\Gamma} = -0,133\ см^3/г, \quad p\Delta V_{A\Gamma} = -940\ Дж/г.$$

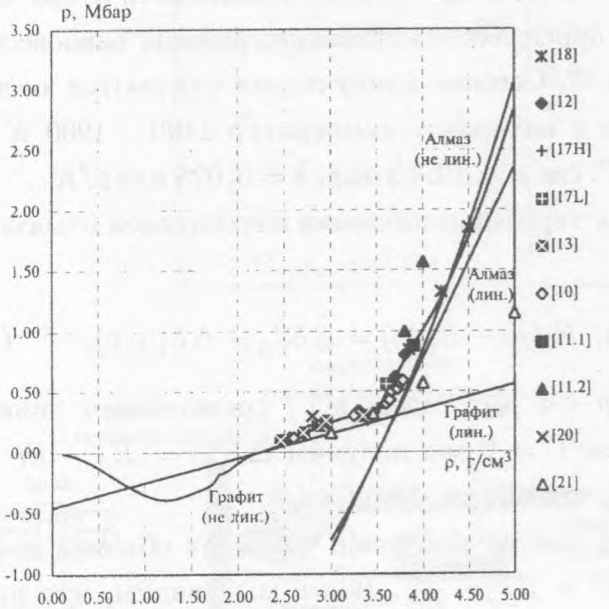
При заданной температуре и давлении разница в энергии алмаза и графита складывается из величины $\Delta E_{A\Gamma}^0$, различия в тепловой части энергии $\int \Delta c_{pA\Gamma} dT$ и упругой составляющей энергии $\Delta E_{A\Gamma}(p)$. Таким образом

$$\Delta E_{A\Gamma}^0 + \Delta E_{A\Gamma}(p) + \int \Delta c_{pA\Gamma} dT = p(V_\Gamma - V_A) - T(S_\Gamma - S_A). \qquad (2)$$

Далее для $T = 2000\,K$ при $p = 70\,кбар$ получим

$$\Delta E_{АГ} = -151\,Дж/г, \quad \int \Delta c_{pАГ} dT = -84\,Дж/г.$$

Различие в теплоемкости накапливается при температуре менее 600 K (см. рис. 4). Разница в энтропии при $T > 1000\,K$ составляет $\Delta S_{ГА} = 0,41\,Дж/г \cdot K$ [2]. Тогда $T\Delta S_{ГА} = 820\,Дж/г$. Окончательно для $T = 2000\,K$ получим $\Delta E^0_{АГ} = 940 - 820 + 84 + 151 = 355\,Дж/г$. Удовлетворительное соответствие данных по величине $\Delta E^0_{АГ}$ свидетельствует о корректном в целом выборе свойств графита и алмаза. В дальнейшем выберем значение $\Delta E^0_{АГ} = 330\,Дж/г$, которое соответствует среднему значению на линии равновесия фаз [16] для $T = 0\,K$ и $T = 2000\,K$.



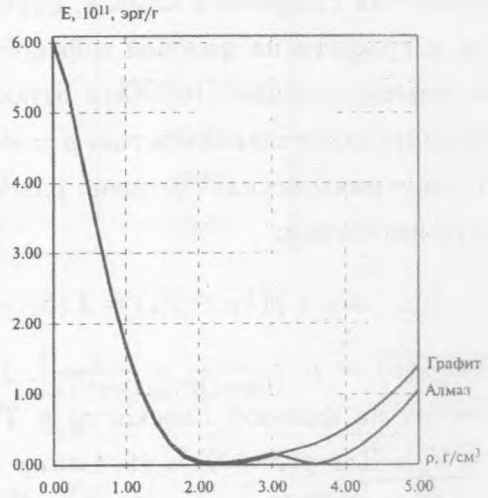


Рис. 5. *Упругая составляющая давления для графита и алмаза.*

Рис. 6. *Холодная составляющая энергии графита и алмаза.*

Перейдем к построению УРС графита и алмаза. На рис. 5 на плоскости p, ρ проведены для графита и алмаза линии $p = c^2(\rho - \rho_0)$, показаны экспериментальные данные [11 – 13, 17, 18] и представлены зависимости, определяемые формулами (3а) – (3г), (4). Мы рассматриваем в области $\delta = \frac{\rho}{\rho_0} > 1$ графит и алмаз как различные вещества. С другой стороны, алмаз при $\delta < 1$ (по-видимому, при $\delta \leq 0,95$) должен из-за процесса графитизации перейти в графит. Графит в свою очередь при $\delta < 1$ (по-видимому, при $\delta < 0,8 - 0,9$)

должен изменить наклон кривой давления, задаваемый линией $p = c^2(\rho - \rho_0)$. В графите при $\delta < 1$ такой малый наклон определяется разрушением слоев графита. Если бы при дальнейшем уменьшении плотности этот наклон сохранился, то набор энергии $U_{субл}$ произошел бы при слишком низких плотностях (больших удельных объемах), которые физически нереальны. Поскольку в рассматриваемом нами диапазоне плотностей должны разрушаться шестигранные ячейки графита, связанные прочными ковалентными алмазными связями, наклон должен быть близким к наклону для алмазной фазы, задаваемому скоростью $c_0 \cong 12\,км/с$. С учетом этого обстоятельства набор энергии $U_{субл}$ произойдет при физически разумных значениях плотности.

Во многих экспериментальных работах (динамических и статических) подчеркивается, что при давлениях менее 0,6 – 0,7 *Мбар* и температуре ниже 1000 K графит не превращается в алмаз (см., например, [19]). Особое внимание на это обращается в работе [17], где прямо сказано, что кривая давления для графита идет параллельно кривой давления для алмаза, но в этой области соответствует состоянию вещества с плотностью на 5% ниже плотности алмаза. Имея в виду вышеизложенное, нами предложены формулы, интерполирующие кривую упругого давления графита, в том числе в области отрицательных давлений:

$$p_1 = \frac{4,5 \cdot 10^{11}[\delta - 1 - 7(\delta-1)^2 \exp[-4(1-\delta)]]}{1 + \exp\left[20\left(\frac{1}{\delta_3} - 1\right)\right]} + 4 \cdot 10^{12}(\delta_3^3 - \delta_3^{2,3}) \text{ при } 0 < \rho < 1,8 \quad (3а)$$

$$p_2 = \frac{4,5 \cdot 10^{11}[\delta - 1 - 7(\delta-1)^2 \exp[-4(1-\delta)]]}{1 + \exp\left[20\left(\frac{1}{\delta_3} - 1\right)\right]} \text{ при } 1,8 < \rho < 2,24 \quad (3б)$$

$$p_3 = \frac{4,5 \cdot 10^{11}[\delta - 1 + 7(\delta-1)^2 \exp[4(1-\delta)]]}{1 + \exp[20(\delta_2 - 1)]} \text{ при } 2,24 < \rho < 3,5 \quad (3в)$$

$$p_4 = \frac{4,5 \cdot 10^{11}[\delta - 1 + 7(\delta-1)^2 \exp[4(1-\delta)]]}{1 + \exp[20(\delta_2 - 1)]} + 2,1 \cdot 10^{12}(\delta_1^{2,4} - 1) \text{ при } \rho > 3,5, \quad (3г)$$

$$\text{где } \delta = \frac{\rho}{2,24}\ \delta_1 = \frac{\rho}{3,5}\ \delta_2 = \frac{\rho}{4,0}\ \delta_3 = \frac{\rho}{1,8}.$$

Для алмаза мы используем зависимость, предложенную в работе [18], с небольшим отличием в значении c_0:

$$p_{cA} = \frac{\rho_0 c_0^2}{n}(\delta_1^n - 1), \rho > 3,37, \delta_1 > 0,96, c_0 = 12,6\ км/с,\ n = 2,4. \quad (4)$$

Область применимости этой формулы определяется тепловым расширением алмаза, соответствующим нагреву до температуры $T = 2000\,K$, когда наступает быстрая (мгновенная) графитизация.

Упругая энергия графита и алмаза определяется обычным образом:

$$E_{c\Gamma} = \int\limits_{\rho_0}^{\rho} p_\Gamma \frac{d\rho}{\rho^2}, \tag{5а}$$

$$E_{cA} = \int\limits_{\rho_0}^{\rho} p_A \frac{d\rho}{\rho^2}. \tag{5б}$$

Полное давление определяется формулами

$$p_\Gamma = p_{c\Gamma}(\rho) + \Gamma_\Gamma \rho c_p T, \tag{6а}$$

$$p_A = p_{cA}(\rho) + \Gamma_A \rho c_p T. \tag{6б}$$

Поведение Γ_Γ мы уточним ниже. Полная энергия определяется соотношениями:

$$E_\Gamma = E_{c\Gamma}(\rho) + c_p T, \tag{7а}$$

$$E_A = \Delta E_{A\Gamma} + E_{cA}(\rho) + c_p T, \tag{7б}$$

$$E_{c\Gamma}(\rho_{0\Gamma}) = 0,\ E_{cA}(0) = U_{субл}. \tag{7с}$$

На рис. 6 представлены зависимости $E_{c\Gamma}(\rho)$ и $E_{cA}(\rho)$.

При $T = 0$ имеем $\Delta E_{A\Gamma} = \Delta E^0_{A\Gamma} = 330\,Дж/г$, при $T > 600\,K$ соответственно $\Delta E_{A\Gamma} = 330 - 84 = 246\,Дж/г$, где 84 $Дж/г$ – энергия, возникающая из-за разницы в теплоемкостях графита и алмаза (см. рис. 4).

Вернемся к вопросу о коэффициенте Грюнайзена Г для графита при плотностях, соответствующих области существования алмаза ($\rho > 3,37\,г/см^3$). На рис. 5 приведены экспериментальные данные по ударному сжатию пористого графита с $\rho_{00} = 1,82\,г/см^3$ до плотности 3,8 $г/см^3$ (давление $p_H = 1\,Мбар$) и до плотности 4 $г/см^3$ ($p_H = 1,6\,Мбар$) [11].

Коэффициент Грюнайзена определяется из известных соотношений [1]

$$\frac{1}{2} p_H (V_{00} - V) = E_c(\rho) + E_t, \quad \Gamma\rho = \frac{p_H - p_c(\rho)}{E_t}. \tag{8}$$

В результате для $\rho = 3,8\,г/см^3$ получим $\Gamma\rho = 1,89$, $\Gamma = 0,5$; для $\rho = 4,0\,г/см^3$ получим $\Gamma\rho = 2,64$, $\Gamma = 0,66$. Коэффициент Грюнайзена возрастает с увеличением давления и, соответственно, плотности графита. С учетом начального значения $\Gamma = 0,28$ для $\rho = 2,24\,г/см^3$ эти данные можно интерполировать формулой

$$\Gamma_\Gamma = 0,28 + \frac{1}{1 + \exp\left[18,1\left(1 - \frac{\rho}{4,1}\right)\right]}. \tag{9}$$

В [19] указано, что для алмаза производные $\frac{d\Gamma}{dp}$ и $\frac{d\Gamma}{d\rho}$ положительны. Однако для $\Delta p \approx 1\,Мбар$ и $\Delta\rho \approx 0,5\,г/см^3$ $\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}$ составляет менее 20% и мы будем использовать для алмаза значение $\Gamma_A = 1,35$.

Выбранные значения параметров УРС графита и алмаза собраны в таблице 2.

Таблица 2

Параметры вещества	Графит	Алмаз
ρ_0, $г/см^3$	2,24	3,51
V_0, $см^3$	0,445	0,288
c_0, $км/с$	4,5	12,6
Γ_0	0,28	1,35
c_p, $Дж/г \cdot K$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$
β, $1/K$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$
$\Delta E^0_{AГ}$, $Дж/г$	0	246

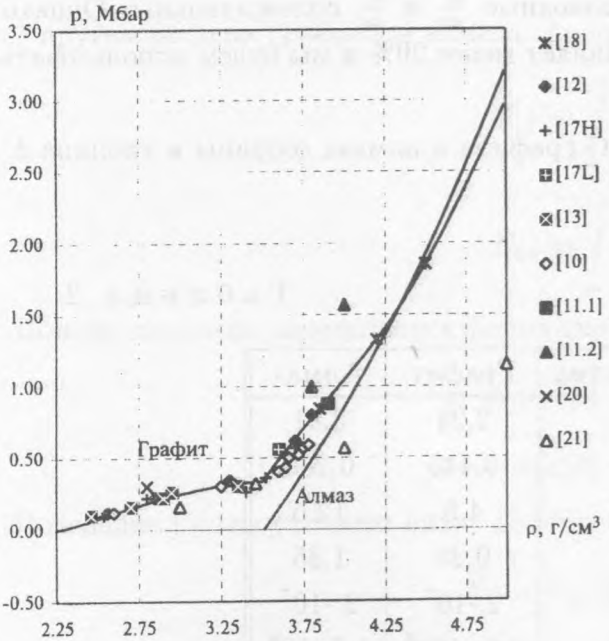
Ударные адиабаты p_H и температура нагрева T_H графита и алмаза могут быть получены из соотношений $\frac{1}{2}p_H(V_0 - V) = E_c + E_t$ и $p_t = \Gamma\rho E_t$, а именно:

$$p_H = \frac{p_c - \Gamma_0\rho_0 E_c}{1 - \frac{\Gamma_0}{2}\left(1 - \frac{1}{\delta}\right)}, \quad T_H = \frac{\frac{1}{2}\frac{p_c}{\rho_0}\left(1 - \frac{1}{\delta}\right) - E_c}{c_v\left[1 - \frac{1}{2}\Gamma_0\left(1 - \frac{1}{\delta}\right)\right]}. \tag{10}$$

Ударные адиабаты графита и алмаза вместе с данными экспериментов [11 – 13, 18] представлены на рис. 7. На рис. 8 представлены значения T_H.

ОБСУЖДЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА

Из вида кривой сжатия графита $p_c(\rho)$ (рис. 5) следует, что условие $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} > 0$, обеспечивающее возрастание энтропии в ударных волнах сжатия, нарушается в диапазоне плотностей $\rho = 2,7 - 3,5\,г/см^3$. Нарушение этого условия является признаком фазового перехода. Кривая $p_c(\rho)$ для графита построена по данным динамических экспериментов, следовательно, данный фазовый переход происходит достаточно быстро ($\tau < 10^{-6}\,с$). Этот переход соответствует $p > 200\,Кбар$ (по-видимому, $p \geq 250\,Кбар$). В [5] его объясняют переходом в аморфную фазу, в [17] интерпретируют как мартенситный переход



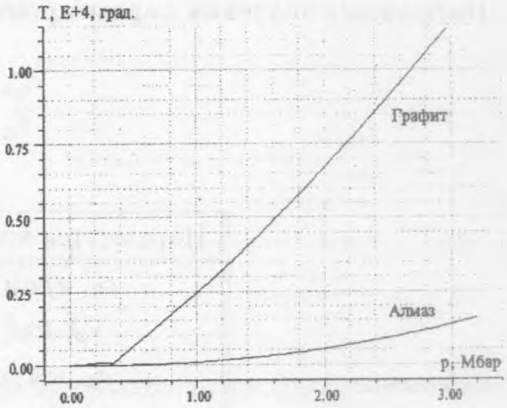


Рис. 7. *Ударные адиабаты графита и алмаза.*

Рис. 8. *Зависимость температуры нагрева графита и алмаза от приложенного ударного давления.*

в алмазоподобную фазу с плотностью примерно на 5% меньше, чем у алмаза. Отметим, что он происходит при низких температурах $T < 500\,K$ и по данным статических экспериментов является обратимым.

Частоты комбинационного рассеяния (КР) в графите, фуллерене и алмазе равны соответственно 1580, 1480 и 1330 $см^{-1}$. Они коррелируют с расстояниями между атомами углерода в этих средах ($\omega_{kp} \sim 1/r$), которые равны соответственно 1,42, 1,46, 1,54 $\AA$. Произведение частоты на расстояние оказывается практически постоянным – 2240, 2160 и 2050 соответственно, и характеризует "жесткость" материала. Графит оказывается наиболее "жестким", а алмаз – наиболее "мягким".

До сих пор в эксперименте по сжатию графита не наблюдалось превращения частоты КР, соответствующей графиту, в частоту, соответствующую алмазу. Спектры КР при сжатии различных видов графита получены в работе [5]. Там же приводится зависимость частоты от давления. Данные этой работы также свидетельствуют о наличии обратимого перехода при $p = 250 - 300\,кбар$ (согласно [5] нижнее значение давления

равно 236 *кбар*). Плотность этой фазы близка к плотности алмаза, однако сохраняется кристаллическая структура графита ($\nu_{KP} \approx 1650\,см^{-1}$) и отсутствует дальний порядок, что выражается в уширении. Отсюда следует, что при $p = 400\,кбар$ переход в новую фазу можно считать завершенным, далее ν_{KP} снова зависит от давления.

Эту новую фазу углерода можно было бы описать уравнением

$$p = 2,1 \cdot 10^{12}(\delta_4^{2,4} - 1), \text{ где } \delta_4 = \frac{\rho}{3,3}. \tag{11}$$

Фаза является устойчивой при $p > 236\,кбар$. Данные по адиабате Гюгонио и ν_{KP} свидетельствуют об отсутствии перехода в гексагональный и кубический алмаз до значений давления $p < 0,8\,Мбар$ и $T < 1000\,K$.

Полученные нами кривые p_c и E_c для графита и алмаза можно связать с известной информацией о графитизации и точке плавления.

В рассматриваемой нами модели $\Delta E_{АГ} = 330\,Дж/г$ при $T = 0\,K$, но предполагая, что $c_{pГ}$ и c_{pA} равны (что верно при $T > 600\,K$), нам следует уменьшить $\Delta E_{АГ}$ до 246 $Дж/г$ при $T = 600\,K$ и далее эту величину считать постоянной. При $\Delta E_{АГ} = 246\,Дж/г$ кривые энергии пересекаются при $\rho = 3,15\,г/см^3$, высота барьера $\Delta U_{АГ} = 1250\,Дж/г$. При нагреве за счет расширения равновесная плотность алмаза смещается влево ближе к значению 3,15 $г/см^3$. При объемном коэффициенте расширения $1,8 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$ это значение плотности достигается при нагреве до $T = 5450\,K$, при этом в алмаз необходимо вложить около 11 $кДж/г$ энергии. При таких условиях не только алмаз должен мгновенно трансформироваться в графит ($\Delta V_{АГ} = 0$), но и, как мы увидим ниже, сам графит может существовать только в газовой фазе. При меньшей температуре и энергии нагрева превращение алмаза в графит может происходить в результате туннельного перехода, скорость которого будет зависеть от температуры. Имеющаяся информация о времени графитизации качественно согласуется с такой моделью: при $T = 1500 - 1600\,K$ алмаз графитизуется за несколько секунд (десятков секунд), при $T = 2000 - 2200\,K$ графитизация происходит очень быстро. Температура нагрева алмаза $T = 2000\,K$ соответствует уменьшению плотности до значения 3,375 $г/см^3$.

Рассмотрим интеграл $\int pdV$, вычисленный для отрицательной части кривой давления от нормальной плотности графита до значения, соответствующего минимуму давления ($\rho \approx 1,2\,г/см^3$). Этот интеграл характеризует энергию перехода углерода в газовую фазу (при близком к нулю давлении и температуре газа). Тем самым он дает оценку тройной точки углерода. Для УРС, определенного формулами (3а) – (3г), (4), этот интеграл равен 8,6 $кДж/г$. При теплоемкости 2 $Дж/г \cdot K$ это соответствует температуре нагрева 4300 K. Эти данные для точки плавления близки к измеренным [10] и

тем самым они дополнительно подтверждают предложенное уравнение состояния графита. Еще раз заметим, что значение $\Gamma\rho$ в области $1,8 < \rho < 3,3$ следует вычислять по значениям β и c_0^2 для графита, т.е. $\Gamma\rho \approx 0,6$. При $\rho > 3,3\,г/см^3$ и $\rho < 1,84\,г/см^3$ следует пользоваться значениями β и c_0^2 для алмаза. Так, вложенной энергии 8,6 $кДж/г$ в "алмазной области" соответствует тепловое давление $p_T \approx 400\,кбар$, которое в точности компенсирует максимальное отрицательное давление.

Уравнение состояния позволяет проследить баланс энергии при фазовом превращении. При рассмотренных выше статических условиях $p = 300\,кбар$ и $T = 3000\,K$ энергия графита 8,2 $кДж/г$ складывается из энергии сжатия 2,2 $кДж/г$ и тепловой энергии 6 $кДж/г$. После перехода графита в алмаз при заданном давлении 300 $кбар$ упругая энергия алмаза составляет 0,5 $кДж/г$, а тепловая вырастает до 8,2-0,5=7,7 $кДж/г$, что будет соответствовать остаточной температуре нагрева 3800 K. Сохранить алмазную фазу при этих условиях в динамических экспериментах можно только при наличии металла-охладителя, а в статических экспериментах за счет теплоотвода. Если удастся осуществить переход при $p = 1\,Мбар$ без нагрева, то остаточная температура, связанная с различием энергий графита и алмаза, составит 1700 K. При этих условиях возможно сохранение алмазной фазы при уменьшенном количестве металла-охладителя или совсем без него.

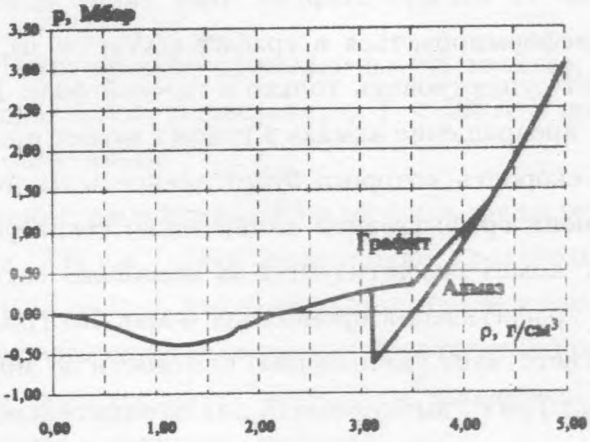


Рис. 9. *Предполагаемое поведение холодного давления графита и алмаза с учетом фазовых переходов.*

На рис. 9 фаза графита существует до $p < 1\,Мбар$, однако нельзя исключить, что

она может существовать и при давлении $p \approx 1,4\,Мбар$, соответствующем точке пересечения $p_c(\rho)$ для графита и алмаза. Поскольку данные по сжатию графита в области $1\,Мбар$ недостаточны, переход в алмазную фазу в динамических экспериментах может оказаться не зарегистрированным либо потому, что решетка графита прочна и переход не состоялся, либо потому, что переход состоялся, но остаточная температура оказалась велика и при снятии давления произошла графитизация.

Таким образом, в работе построено УРС графита и алмаза, учитывающее начальные характеристики этих фаз и многочисленные экспериментальные данные по ударному сжатию. Из вида кривой упругого давления графита $p_{cГ}$ (рис. 5) следует, что условие $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} > 0$, обеспечивающее возрастание энтропии в ударных волнах сжатия, нарушается в диапазоне плотностей $\rho = 2,8 - 3,5\,г/см^3$. Нарушение этого условия является признаком фазового перехода. Кривая $p_{cГ}(\rho)$ для графита построена по данным динамических экспериментов, следовательно, данный фазовый переход происходит достаточно быстро ($\tau \leq 0,1\,мкс$). Этот переход соответствует давлению $p > 250\,Мбар$. В [5] на основе измерений частоты комбинационного рассеяния в статических экспериментах его объясняют переходом в аморфную фазу графита, причем нижняя граница перехода соответствует $p = 236\,кбар$. В [17] этот переход интерпретируют как мартенситный переход в алмазоподобную фазу с плотностью примерно на 5% меньше, чем у алмаза. Этот переход происходит при низких температурах ($T < 500\,K$) и является обратимым.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., ГИФМЛ, 1963.

[2] Cowan G. R. et al. Process of synthesizing diamond. US Patent N 3401019, 1968.

[3] Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах. Информационное издание. Под ред. доктора физ.-мат. наук Р. Ф. Трунина. Министерство атомной энергетики и промышленности, 1992.

[4] Физика высоких плотностей энергии. Под ред. П. Кальдиролы и Г. Кнопфеля, М., Мир, 1974.

[5] Гончаров А. Ф. Письма в ЖЭТФ, **51**, вып. 7, 368 (1990).

[6] Змитренко Н. В., Никаноров А. И., Розанов В. Б., Шумский С. А. Препринт ФИАН N 60, М., 1992.

[7] Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортов В. Е. Препринт ИВТАН N 6-287, М., 1990.

[8] Физические величины. Справочник. М., Энергоатомиздат, 1991.

[9] Курдюмов А., Пилянкевич А. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев, Наукова думка, 1979.

[10] Shaner J. Carbon at high temperature and pressure. International Conference. The Current State and Future of High Pressure Physycs. Troitsk, Russia, September 7-9, 1995.

[11] Павловский М. Н., Дракин В. П. Письма в ЖЭТФ, **4**, 5 (1966).

[12] Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Моисеев Б. Н., Попов Л. В., Подурец М. А. ЖЭТФ, **56**, вып. 4, 1169 (1969).

[13] Жук А. З., Иванов А. В., Канель Г. И. Теплофизика высоких температур, **29**, N 3, 486 (1991).

[14] Физические свойства алмазов. Справочник. Киев, Наукова думка, 1987.

[15] Поляков В. П., Ножкина А. В., Чириков Н. В. Алмазы и сверхтвердые материалы, М., Металлургия, 1990.

[16] Scott Kennedy. J. of Geophysical Research, **81**, N 14, 2467 (1976).

[17] Erskine D. J. and Nellis W. J., J. Appl. Phys., **71** (10), 4882 (1992).

[18] Павловский М. Н. ФТТ, N 9, 3192 (1967).

[19] Гончаров А. Ф. Успехи физических наук, **152**, вып. 2, 317 (1987).

[20] Дремов В. В., Самарин С. И. ВАНТ, сер. Математическое моделирование физических процессов, вып. 3, 47 (1995).

[21] Змитренко Н. В. Частное сообщение.

Поступила в редакцию 25 декабря 1996 г.