

PACS: 62.50.+p, 61.48.+c, 64.30.+t, 64.70.-p

В.В. Милявский¹, А.В. Уткин², К.В. Хищенко¹, В.В. Якушев², А.З. Жук¹,
В.Е. Фортов¹

УДАРНАЯ АДИАБАТА И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

¹Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН

ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия

E-mail: vlvvm@ihed.ras.ru

²Институт проблем химической физики РАН

пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, 142432, Россия

Экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀ и проведены измерения скорости звука в нем в области давлений до $P \sim 50$ GPa. Результаты ударно-волновых измерений использованы при полуэмпирическом описании термодинамических свойств фуллерена C₆₀ и продуктов его превращений в широком диапазоне давлений и температур.

Ранее нами была экспериментально исследована ударная сжимаемость фуллерена C₆₀, а также проведено измерение скорости звука за фронтом ударных волн в этом веществе при давлениях до $P \sim 50$ GPa [1]. Образцы (цилиндрические таблетки диаметром 25 mm и толщиной 1.5–4 mm) были изготовлены путем прессования поликристаллического фуллерена с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой в гидростатической камере высокого давления и имели начальную плотность $\rho_{00} = 1.64 \pm 0.01$ g/cm³. Методика проведения эксперимента подробно изложена в работе [1]. Результаты измерений ударной сжимаемости фуллерена C₆₀ и скорости звука в ударно-сжатом фуллерене C₆₀ представлены на рис. 1 и 2 соответственно. На рис. 2 для сравнения также показаны экспериментальные значения [3–5] скорости звука за фронтом ударных волн в графите.

Данные, полученные при ударно-волновом нагружении, использованы для описания термодинамических свойств фуллерена в рамках полуэмпирической модели уравнения состояния. Согласно этой модели в качестве термодинамического потенциала вещества выбрана свободная энергия F , которая представляется в виде суммы двух слагаемых, определяющих упругую часть взаимодействия F_c при $T = 0$ и тепловой вклад атомов F_a :

$$F(V, T) = F_c(V) + F_d(V, T).$$

При температурах много меньше $\Delta_0/2k$ (k – постоянная Больцмана) влияние термического возбуждения электронной подсистемы на термодинамику фуллерена (который в исходном состоянии является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $\Delta_0 \approx 1.7$ eV [6]) пренебрежимо мало по сравнению с фононным вкладом в уравнение состояния и поэтому не учитывается.

Энергия на холодной кривой задается полиномом [7]:

$$F_c(V) = V_{0c} \left[a_m \left(\sigma_c^m / m - \sigma_c^l / l \right) + a_n \left(\sigma_c^n / n - \sigma_c^l / l \right) \right] + E_{\text{sub}},$$

обеспечивающим условие $P_c(V_{0c}) = -dF_c/dV = 0$, а также выбранное значение энергии сублимации $F_c = E_{\text{sub}}$ при $V \rightarrow \infty$. Для определения коэффициентов a_m , a_n и m требуется выполнение условий для свободной энергии, модуля объемного сжатия и его первой производной при $\sigma_c = 1$: $F_c(V_{0c}) = 0$, $B_c(V_{0c}) = -VdP_c/dV = B_{0c}$, $B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP = B'_{0c}$. Значение V_{0c} рассчитывается с использованием результатов работы [8]. Параметры B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись значения изоэнтропического модуля сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$ и его производной по давлению $B'_S = B'_{S0}$, определенные по данным статических [9] и динамических [1] измерений.

Вклад тепловых возбуждений кристаллической решетки в свободную энергию задается следующим образом [2]:

$$F_d(V, T) = F_a^{\text{acst}}(V, T) + \sum_{\alpha=1}^{3(v-1)} F_{a\alpha}^{\text{opt}}(V, T),$$

$$F_a^{\text{acst}}(V, T) = \frac{RT}{v} \left[3 \ln \left(1 - \exp(-\theta^{\text{acst}}/T) \right) - D(\theta^{\text{acst}}/T) \right],$$

$$F_{a\alpha}^{\text{opt}}(V, T) = \frac{RT}{v} \ln \left(1 - \exp(-\theta_{\alpha}^{\text{opt}}/T) \right),$$

где R – газовая постоянная, v – число атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки, D – дебаевская функция [10], θ^{acst} и $\theta_{\alpha}^{\text{opt}}$ – характеристические температуры соответственно акустических и оптических ветвей фононного спектра.

Результаты расчетов по построенному уравнению состояния приведены на рис. 1. Видно, что ударная адиабата фуллерена C_{60} и зависимость скорости звука в ударно-сжатом фуллерене от давления (рис. 2) имеют ряд особенностей, связанных с серией полиморфных фазовых превращений. При амплитуде ударной волны $P \sim 9$ ГПа наблюдается фазовое превращение, сопровождающееся резким увеличением скорости звука в ударно-сжатом веществе. Конечным продуктом данного превращения является аллотропная

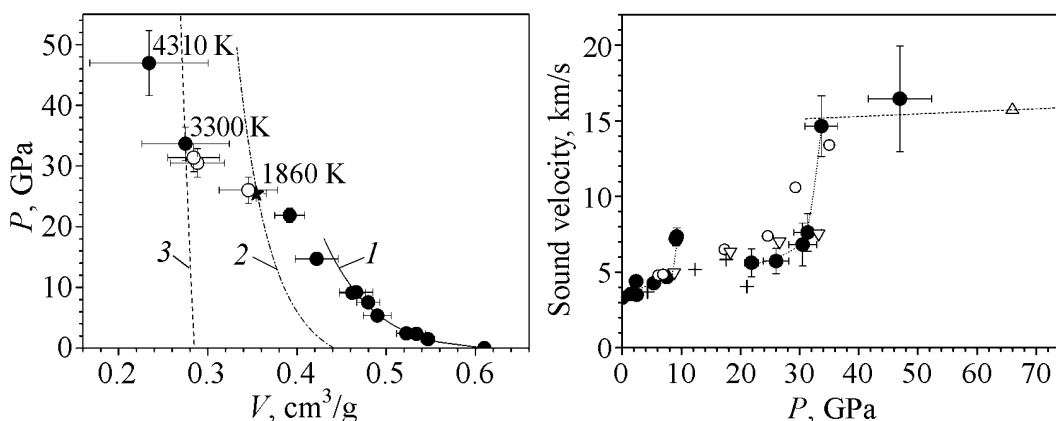


Рис. 1. Ударные адиабаты фуллерена C_{60} (1), графита (2) и алмаза (3) ($\rho_{00} = 1.64 \text{ g/cm}^3$). Сплошные линии – расчет по уравнениям состояния: 1 – настоящая работа, 2 и 3 – [2]; точки – экспериментальные данные для C_{60} [1] (\star и \circ – параметры первой и второй ударных волн «двухволновой» конфигурации). Около отдельных экспериментальных точек приведены соответствующие им расчетные значения температуры

Рис. 2. Экспериментальная зависимость эйлеровой скорости звука в ударно-сжатом материале от давления: \bullet – фуллерит C_{60} [1]; ∇ – синтетический графит ($\rho_{00} = 1.9 \text{ g/cm}^3$) [3]; \circ – синтетический графит АТJ ($\rho_{00} = 1.7 \text{ g/cm}^3$) [4]; $+$ – пиролитический графит ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [4]; Δ – пиролитический графит ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [5]

модификация углерода с достаточно высоким модулем объемного сжатия, по-видимому, двумерно-полимеризованная ромбоэдрическая фаза фуллерена C_{60} (плотность $\rho_0 = 1.9 \text{ g/cm}^3$, продольная скорость звука при нормальных условиях $C_L = 6.8\text{--}7.4 \text{ km/s}$ [11]).

В области давлений 9–22 GPa, как следует из падения скорости звука в ударно-сжатом материале, зафиксированного в окрестности давления $P \sim 22 \text{ GPa}$, происходит разрушение полимеризованной фазы фуллерена C_{60} с образованием, вероятней всего, графитоподобного углерода.

Скачок скорости звука в области давлений 25–33 GPa (рис. 2) связан с началом фазового превращения, завершающегося формированием фазы высокого давления – плотной аллотропной модификации углерода (возможно, кубического алмаза). В этом случае (как следует из рис. 1) ударная волна в области давлений $\sim 25 < P < \sim 33 \text{ GPa}$ должна терять устойчивость [12] и расщепляться на две независимые волны, следующие одна за другой. Так как в наших экспериментах [1] были зафиксированы особенности на фронте ударной волны, которые можно интерпретировать как расщепление ударной волны, экспериментальные данные по ударной сжимаемости фуллерена C_{60} в этом диапазоне давлений обрабатывали в предположении о существовании «двухволновой» конфигурации (см. рис. 1). Параметры первой и второй ударных волн рассчитывали по методике, аналогичной предложенной в работе [13]. На основании наших экспериментальных данных мы не можем однозначно утверждать, что исходной фазой превращения, зафиксированного в области давлений 25–33 GPa, является графит. Однако в пользу этого предположе-

ния говорит очень хорошее соответствие расчетной ударной адиабате графита (см. рис. 1) параметров первой ударной волны, относящейся к связанной с этим фазовым превращением «двухволновой» конфигурации. Аналогично, хорошее соответствие между скоростями звука в ударно-сжатых фуллерене и графите при высоких (выше области фазового превращения графита в алмаз) давлениях (рис. 2) свидетельствует в пользу того, что конечным продуктом данного превращения является алмаз.

При давлении за фронтом ударной волны свыше 33 GPa ход ударной адиабаты фуллерена C₆₀ определяется термодинамическими свойствами алмазоподобной фазы высокого давления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-02-17464 и 04-02-16471).

1. *V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, A.Z. Zhuk, V.V. Yakushev, V.E. Fortov*, Diamond and Related Materials **14**, 1920 (2005).
2. *K.V. Khishchenko, V.E. Fortov, I.V. Lomonosov*, Int. J. of Thermophysics **26**, 479 (2005).
3. *A.З. Жук, А.В. Иванов, Г.И. Канель*, ТВТ **29**, 486 (1991).
4. *W.H. Gust*, Phys Rev. **B22**, 4744 (1980).
5. *J.W. Shaner, J.M. Brown, C.A. Swenson, R.G. McQueen*, J. Physique **C8**, 235 (1984).
6. *B. Sandquist*, Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
7. *А.В. Бушман, Г.И. Канель, А.Л. Ну, В.Е. Фортов*, Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий, ОИХФ АН СССР, Черноголовка (1988).
8. *W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthevman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton*, Nature **353**, 147 (1991).
9. *T. Horikawa, T. Kinoshita, K. Suito, A. Onodera*, Solid State Commun. **114**, 121 (2000).
10. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1995).
11. *V.M. Levin, V.D. Blank, V.M. Prokhorov, Ja.M. Soifer, N.P. Kobelev*, J. Phys. Chem. Solids **61**, 1017 (2000).
12. *Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер*, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Физматгиз, Москва (1963).
13. *D.J. Erskine, W.J. Nellis*, J. Appl. Phys. **71**, 4882 (1992).

V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, K.V. Khishchenko, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, V.E. Fortov

HUGONIOT AND EQUATION OF STATE OF C₆₀ FULLERITE

Hugoniot of C₆₀ fullerite and sound velocity in shock-compressed fullerite were experimentally studied in the pressure range up to $P \sim 50$ GPa. The results of the shock-wave measurements were used for the semiempirical description of thermodynamic properties of C₆₀ and products of its transformations in a wide range of pressures and temperatures.

Fig. 1. Hugoniot of C₆₀ fullerite (1), graphite (2) and diamond (3) ($\rho_{00} = 1.64 \text{ g/cm}^3$). Solid lines – calculations with use of equations of state: 1 – the present work, 2 and 3 – [2]; dots – experimental data for C₆₀ [1] (★ и ○ – parameters of first and second shocks of «two-wave» configurations). The calculated values of temperature corresponding to some experimental points stand by them

Fig. 2. The experimental dependence of Euler sound velocity in shock-compressed specimens versus pressure: ● – C₆₀ fullerite [1]; ▽ – synthetic graphite ($\rho_{00} = 1.9 \text{ g/cm}^3$) [3]; ○ – synthetic ATJ graphite ($\rho_{00} = 1.7 \text{ g/cm}^3$) [4]; + – pyrolytic graphite ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [4]; Δ – pyrolytic graphite ($\rho_{00} = 2.2 \text{ g/cm}^3$) [5]