

И. А. КОРСУНСКАЯ, Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ, И. Л. АПТЕКАРЬ

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ДВУХ УРОВНЕЙ К РАСЧЕТУ ФАЗОВОЙ $T-p$ -ДИАГРАММЫ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 25 XI 1971)

Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению  $T-p$ -диаграммы состояния (д.с.) углерода, главной особенностью которой является наличие максимума на кривой плавления графита (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Имеются работы, в которых делается попытка объяснить происхождение максимума на кривых плавления и описать их количественно (<sup>3-7</sup>), например, исходя из предположения, что жидкая фаза представляет собой смесь жидкостей двух типов (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>).

В данной работе использована модель «псевдобинарных регулярных растворов», позволившая описать  $T-p$  д.с. церия (в предположении, что смесью является твердая фаза) (<sup>8-10</sup>). Из данных (<sup>1</sup>) вытекает, что с повышением давления электропроводность жидкого углерода существенно возрастает. Обращает на себя также внимание резкое изменение с давлением скачка объема при плавлении графита. Скачок объема, который при низких давлениях, согласно данным (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) о начальном наклоне кривой плавления графита и теплоте плавления (<sup>1</sup>), имеет большую положительную величину, обращается в нуль при давлениях, соответствующих максимуму на кривой плавления, и становится отрицательным и большим по абсолютной величине при дальнейшем повышении давления. Эти особенности позволяют предположить, что под влиянием давления в жидком углероде происходит существенное изменение электронных состояний или характера межатомной связи. Простейшее описание такой жидкости может быть основано на модели двух уровней Киттеля (<sup>11</sup>); она предусматривает существование двух состояний (атомов, ионов, электронов или связей), которым соответствуют два энергетических уровня: при низких давлениях преобладает состояние, при котором жидкость имеет большой объем и малую электропроводность (верхний уровень), при высоких — объем жидкости мал, а электропроводность велика (нижний уровень). В (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>) показано, что выражение для термодинамического потенциала  $G$ , выведенное на основе модели двух уровней, аналогично тому, которое используется в модели регулярных растворов с тем принципиальным различием, что в модели регулярных растворов  $C$  есть концентрация раствора, являющаяся внешним параметром, а в модели двух уровней  $C$  есть параметр заполнения нижнего уровня и представляет собой внутренний параметр, который меняется с изменением давления и температуры от нуля до единицы. В модели двух уровней  $C$  описывает среднюю долю состояния, соответствующего высокому давлению. Модель двух уровней можно назвать псевдобинарной\* и для удобства пользоваться терминологией теории растворов, говоря о жидком углероде как о смеси жидкостей двух сортов, не забывая при этом об условности этой терминологии. Тогда первому сорту соответствуют величины  $E_1$ ,  $S_1$  и  $V_1$ , второму —  $E_2$ ,  $S_2$  и  $V_2$ ;  $E_{см}$  — аналогичен параметру энергии смешения в теории регулярных растворов и характеризует зависимость разности энергий обоих уровней  $\Delta E$  от параметра заполнения  $C$ . Тогда выражение для  $G^ж$  жидкого углерода примет вид

$$G^ж = (1 - C)(E_1 - TS_1) + C(E_2 - TS_2) + RT[(1 - C) \ln(1 - C) + C \ln C] + (1 - C)C \cdot E_{см} + P[(1 - C)V_1 + CV_2]. \quad (1)$$

\* Приставка псевдо подчеркивает то обстоятельство, что параметр  $C$  изменяется самопроизвольно при изменении  $p$  и  $T$ .

Устойчивому состоянию такого «раствора» соответствует параметр заполнения  $C$ , при котором на кривой зависимости  $G$  от  $C$  имеется минимум, удовлетворяющий условиям

$$\partial G / \partial C = 0, \quad \partial^2 G / \partial C^2 > 0. \quad (2)$$

В зависимости от знака и величины  $E_{см} G(C)$  имеет один или два минимума. При  $E_{см} > 0$  ниже температуры  $T_{кр} = E_{см} / 2R$  на кривой имеется два минимума, более глубокий из которых отвечает более устойчивому состоянию жидкости. При одинаковой величине  $G$  в точках обоих минимумов имеет место равновесие двух изоморфных фаз. В работах (6, 7) положительная величина  $E_{см}$  ошибочно трактуется как признак расслоения жидкости. Такая трактовка справедлива для реально двухкомпонентных жидкостей, равновесное состояние которых определяется по правилу общей касательной, а не для псевдобинарных, равновесие которых определяется условиями (2).

Рассмотрим равновесие жидкости с другими фазами углерода.

Равновесие графита с жидкостью имеет место при выполнении условий (2) и равенства  $G^{ж} = G^{гп}$ . Используя (1), получаем уравнения, описывающие кривую плавления графита,

$$(Q_{пл_1} - \Delta S_{пл_1} T) (1 - C) + (Q_{пл_2} - \Delta S_{пл_2} T) C + (1 - C) C E_{см} + RT [(1 - C) \ln (1 - C) + C \ln C] + 23,9p [(1 - C) \Delta V_{пл_1} + C \Delta V_{пл_2}] = 0, \quad (3)$$

$$(Q_{пл_2} - \Delta S_{пл_2} T) - (Q_{пл_1} - \Delta S_{пл_1} T) + RT \ln C / (1 - C) + (1 - 2C) E_{см} + 23,9p [\Delta V_{пл_2} - \Delta V_{пл_1}] = 0; \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(1 - C) \Delta V_{пл_1} + C \Delta V_{пл_2}}{(1 - C) \Delta S_{пл_1} + C \Delta S_{пл_2} - R [(1 - C) \ln (1 - C) + C \ln C]}. \quad (5)$$

Здесь величины теплот ( $Q_{пл_1} = E_1^{ж} - E^{гп}$  и  $Q_{пл_2} = E_2^{ж} - E^{гп}$ ) и энтропий ( $\Delta S_{пл_1}$  и  $\Delta S_{пл_2}$ ) плавления, а также скачков объема ( $\Delta V_{пл_1}$  и  $\Delta V_{пл_2}$ ) приняты не зависящими от  $T$ ,  $p$  и  $C$ .

Подставляя координаты трех точек экспериментальной кривой плавления графита ( $p = 0$ ,  $T = 4100^\circ \text{K}$ ;  $p = 65$  кбар,  $T = 4600^\circ \text{K}$ ;  $p = 130$  кбар,  $T = 4100^\circ \text{K}$ ) в уравнение (3) величины наклонов в этих точках ( $dT/dp|_{p=0} = 11,6$  град/кбар;  $dT/dp|_{p=65 \text{ кбар}} = 0$ ;  $dT/dp|_{p=130 \text{ кбар}} = -11,6$  град/кбар) — в уравнение (5), а значение теплоты плавления при  $p = 48$  кбар, равное 25 ккал/моль, — в уравнение (6):

$$Q_{пл} = Q_{пл_1} (1 - C) + Q_{пл_2} C + E_{см} C (1 - C) + 23,9p [\Delta V_{пл_1} (1 - C) + \Delta V_{пл_2} C] \quad (6)$$

получаем семь уравнений, описывающих равновесие графита с жидкостью (уравнения равновесия). Для определения значений параметра  $C$  в каждой из четырех точек [ $p = 0$ ; 48; 65 и 130 кбар) использовано уравнение (4) (уравнение устойчивости). Всего имеем 11 уравнений с 11 неизвестными ( $Q_{пл_1}$ ,  $Q_{пл_2}$ ,  $E_{см}$ ,  $\Delta S_{пл_1}$ ,  $\Delta S_{пл_2}$ ,  $\Delta V_{пл_1}$ ,  $\Delta V_{пл_2}$ ,  $C_{p=0}$ ,  $C_{p=48}$ ,  $C_{p=65}$  и  $C_{p=130}$ ). Эту систему уравнений мы решали методом последовательных приближений при помощи ЭВМ «Миск-22»\*. Сделав вначале подстановку грубо оценочных значений  $C$  для всех четырех точек в 7 уравнений равновесия и решая их, находим значения семи параметров модели. Затем, подставляя эти значения в уравнения устойчивости, находим новые значения для  $C$  для указанных точек, которые снова подставляются в уравнения равновесия. Повторение этой процедуры позволило приблизиться к корням уравнений. В настоящем расчете потребовалось восемь раз повторить эту операцию, чтобы получить удовлетворительные решения:  $Q_{пл_1} = 18\,290$  кал/моль;  $Q_{пл_2} = 26\,780$  кал/моль;  $E_{см} = 15\,080$  кал/моль;  $\Delta S_{пл_1} = \Delta S_{пл_2} = 4,34$  кал/моль·град;  $\Delta V_{пл_1} = -\Delta V_{пл_2} = 2,73$  см<sup>3</sup>/моль. Несмотря на то, что  $E_{см} > 0$ , ус-

\* Вычисления на ЭВМ проводила Л. П. Романова, за что авторы приносят ей большую благодарность.

тойчивым в общем случае ( $T > 0$ ) является «раствор» с «концентрацией»  $C$  отличной от 0 или 1, что обусловлено вкладом энтропии смешения. Из того, что  $E_{см}$  положительно и велико, вытекает возможность изоморфного фазового превращения в жидком углероде (аналогичного изоморфному переходу в г.д.к. — церию). Значение критической температуры этого перехода

да  $T_{кр} = E_{см} / 2R = 3770^\circ \text{К}$ . Эта температура соответствует значительному переохлаждению жидкости в область стабильности графита и потому переход не реализуется (рис. 1).

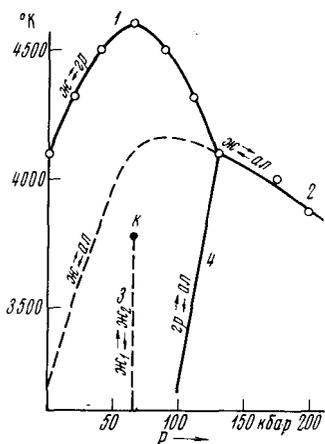


Рис. 1

Рис. 1. Рассчитанная фазовая  $T-p$ -диаграмма углерода. Точки — экспериментальные данные Банди (<sup>1, 13</sup>). 1 — плавление графита; 2 — плавление алмаза (пунктир — метастабильное равновесие жидкость — алмаз); 3 — изоморфное фазовое превращение в жидком углероде,  $K$  — критическая точка этого перехода; 4 — равновесие графит — алмаз

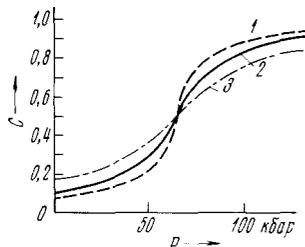


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра  $C$  для жидкого углерода от давления при различных температурах  $T$  ( $^\circ\text{К}$ ): 1 —  $4100^\circ$ ; 2 —  $4700^\circ$ ; 3 —  $5500^\circ$

Вычисленная при помощи уравнений (3) и (4) с использованием найденных значений параметров кривая плавления графита показана на рис. 1. Эта кривая практически совпадает с экспериментальной кривой Банди, что и следовало ожидать, поскольку параметры вычислялись из точек этой кривой. Найденные термодинамические характеристики жидкого углерода могут быть использованы и для расчета кривой плавления алмаза.

Для построения этой кривой по данным о равновесии графита с жидкостью необходимо знать  $\Delta G^{жл-гп}$ . Используя известные координаты двух точек на линии равновесия графит — алмаз ( $p = 34$  кбар,  $T = 1000^\circ \text{К}$  (<sup>12</sup>);  $p = 130$  кбар,  $T = 4100^\circ \text{К}$  (<sup>1</sup>)) и скачок объема, который предполагается постоянным вдоль всей линии равновесия и равным, согласно (<sup>13</sup>),  $1,77 \text{ см}^3/\text{моль}$ , находим:

$$\Delta G^{жл-гп} = -70 - 1,32 T + 23,9 p + 1,77 \text{ кал/моль.} \quad (7)$$

Равновесие алмаза с жидкостью имеет место при выполнении условий (2) и равенства  $G^{жк} = G^{жл}$ . Откуда, используя уравнения (3), (4), (7) и найденные величины параметров, получаем систему уравнений, описывающих кривую плавления алмаза:

$$18220 - 5,66T + 8490C + 15080(1 - C) + 1,987T[(1 - C) \ln(1 - C) + C \ln C] + 23,9p(4,5 - 5,46C) = 0; \quad (8)$$

$$8490 + 1,987T \ln \frac{C}{1 - C} + 15080(1 - 2C) - 130p = 0. \quad (9)$$

Рассчитанная с помощью (8) и (9) кривая плавления алмаза приведена на рис. 1. Эта кривая близка к экспериментально полученной (<sup>13</sup>), что является хорошим подтверждением правильности модели, так как при расче-

те не были использованы данные о плавлении алмаза. Расчет позволил также оценить положение линии плавления алмаза в области стабильности графита, что необходимо для расчетов диаграмм состояния двойных систем металл — углерод с учетом равновесий с алмазом.

Одним из возможных предположений относительно природы межатомного взаимодействия в жидком углероде является следующее. Плавление графита сопровождается разрывом близкорядствующих ковалентных связей и при низких давлениях жидкость состоит преимущественно из нейтральных частиц, между которыми действуют силы Ван-дер-Ваальса. В связи с этим молярный объем углерода при плавлении графита резко возрастает (вычисленный по данным <sup>(1)</sup>  $\Delta V_{пл} / V^{тр} = 40\%$ , при использовании в расчете начального наклона кривой плавления графита по данным <sup>(2)</sup> должна получиться еще большая величина).

Это состояние жидкости соответствует верхнему энергетическому уровню. По мере повышения давления происходит металлизация жидкости. Нижнему энергетическому уровню соответствует жидкость с металлическими свойствами. Молярный объем такой жидкости мал, а электропроводность велика. Изменение свойств жидкости при воздействии давления должно находиться в связи с изменением параметра  $C$  от  $p$ . На рис. 2 приведены кривые  $C(p)$  при различных температурах. Из рис. 2 видно, что наиболее существенное изменение параметра  $C$  происходит в сравнительно небольшом интервале давлений в районе максимума (65 кбар). Отсюда следует, что сжимаемость жидкого углерода должна быть мала при низких и высоких давлениях и очень велика в районе максимума, так как согласно нашей модели объем жидкости линейно зависит от  $C$  (соотношение (1)). Такая сложная зависимость сжимаемости от давления не соответствует не только предположению о постоянстве сжимаемости, но и допущению о линейной ее зависимости от давления. Из рис. 2 также следует, что при  $p > 110$  кбар жидкость обладает в основном металлическими свойствами ( $C \cong 0,9$ ). Нарастание металлических свойств жидкого углерода показано в работе <sup>(1)</sup>: при повышении давления от 10 до 100 кбар электропроводность возрастает примерно в три раза. Вывод о металлическом характере связи в жидком углероде при высоких давлениях согласуется с результатами исследования поведения углерода под воздействием ударных давлений <sup>(14)</sup>. Авторы <sup>(14)</sup> приходят к выводу, что при давлениях  $\sim 600$  кбар алмаз претерпевает превращение в металлическую плотноупакованную жидкость. Отметим, что между плавлением алмаза и плавлением Ge и Si, находящихся в одной группе периодической таблицы с углеродом и обладающих структурой алмаза, имеется большое сходство: объем при плавлении уменьшается, а величины скачков энтропии при плавлении близки. Поскольку же Ge и Si при плавлении переходят в металлическое состояние <sup>(16)</sup>, то наш вывод о металлическом характере жидкого углерода при высоких давлениях находит еще одно подтверждение.

Научно-исследовательский институт  
черной металлургии им. И. П. Бардина  
Москва

Поступило  
19 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38 (3), 648 (1963). <sup>2</sup> Н. С. Фатеева, Л. Ф. Верещагин, Письма ЖЭТФ, 13 (3), 457 (1971). <sup>3</sup> N. Kawai, J. Inokuti, Japan J. Appl. Phys., 7, 9, 989 (1968). <sup>4</sup> N. Kawai, J. Inokuti, Japan J. Appl. Phys., 9, 1, 31 (1970). <sup>5</sup> С. М. Стишов, УФН, 96, 3, 467 (1968). <sup>6</sup> E. Rapoport, J. Chem. Phys., 46, 8, 2891 (1967). <sup>7</sup> E. Rapoport, J. Chem. Phys., 48, 4, 1433 (1968). <sup>8</sup> И. Л. Анткарь, Е. Г. Понятовский, ДАН, 173, № 4, 851 (1967). <sup>9</sup> И. Л. Анткарь, Е. Г. Понятовский, Физ. мет. и металловед., 25, 5, 777 (1968). <sup>10</sup> И. Л. Анткарь, Е. Г. Понятовский, Сборн. теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем, «Наука», 1969, стр. 72. <sup>11</sup> S. Sträsler, C. Kittel, Phys. Rev., 139, 3, A758 (1965). <sup>12</sup> R. Berman, F. Simon, Zs. Electrochem., 59, 5, 333 (1955). <sup>13</sup> F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk et al., J. Chem. Phys., 35, 2, 383 (1961). <sup>14</sup> B. J. Alder, R. H. Christian, Phys. Rev. Letters, 7, 10, 367 (1961). <sup>15</sup> F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 3, 631 (1963). <sup>16</sup> В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Сборн. Жидкие полупроводники, «Наука», 1967, стр. 47.