

На правах рукописи
УДК 538.951:53.092

Ягафаров Оскар Фаитович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ УПРУГИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ С
РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА
ПРИМЕРЕ ГАЛЛИЯ, СПИРТОВ (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) И ФУЛЛЕРИТА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2009 г.

Работа выполнена в Институте физики высоких давлений РАН
им. Л.Ф. Верещагина.

Научный руководитель:

Бражкин Вадим Вениаминович
доктор физ.-мат. наук, доцент,
зам. директора ИФВД РАН

Официальные оппоненты:

Антонов Владимир Евгеньевич
доктор физ.-мат. наук, в.н.с.,
заведующий лабораторией физики высоких давлений ИФТТ РАН

Соменков Виктор Александрович
доктор физ.-мат. наук, профессор,
начальник лаборатории нейтронных исследований твердого тела
ИСФТТ РНЦ "Курчатовский институт"

Ведущая организация:

Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова

Защита состоится _____ 2009 г. в ___ час ___ мин на заседании
диссертационного совета Д 212.156.06 при Московском физико-техническом
институте (государственном университете) по адресу: 117393, г. Москва, ул.
Профсоюзная, д. 84/32, корп. В-2.

Отзывы направлять по адресу: 141700, г. Долгопрудный, Московская
область, Институтский переулок, д.9, МФТИ, Диссертационный совет
Д 212.156.06.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
МФТИ.

Автореферат разослан _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.156.06 МФТИ
кандидат технических наук

Н.П. Чубинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Упругие характеристики вещества и их изменение с давлением и температурой несут важную информацию о микроскопических межатомных взаимодействиях. Упругие постоянные с точки зрения термодинамики имеют физический смысл вторых производных плотности свободной энергии (под давлением свободной энергии Гиббса) по соответствующим компонентам тензора деформации, а их экспериментальные значения могут служить для проверки теоретических моделей межатомных (межмолекулярных) взаимодействий в веществе.

Известно, что поликристаллический модуль сдвига G чувствителен к пространственной анизотропии электронной плотности, так как сдвиговая деформация решетки вызывает искажение распределения электронной плотности по направлениям. Модуль объемного сжатия B , напротив, в большей степени определяется усредненной электронной валентной плотностью, а не степенью её пространственной неоднородности. В результате, для большинства веществ с ковалентной и смешанной ионно-ковалентной связью значение соотношения G/B больше, чем для металлов. Анизотропия электронной плотности непосредственным образом связана со степенью ковалентности, при этом индикатором степени ковалентности может выступать отношение G/B или коэффициент Пуассона σ . Для веществ с центральным парным взаимодействием (ионные и Ван-дер-ваальсовы силы) коэффициент Пуассона $\sigma \approx 0.25$. Для большинства металлов значение σ лежит в диапазоне $0.3 \div 0.45$, для ковалентных веществ $\sigma \approx 0.05 \div 0.3$ [1].

Актуальна задача исследования упругих свойств веществ в широком диапазоне давлений p и температур T . При изменении внешних p - T параметров вещество претерпевает фазовые превращения, что означает изменение характера межчастичных взаимодействий и должно привести к изменению упругих модулей и их производных по давлению и температуре. В случае плавного изменения типа межчастичного взаимодействия с сохранением первоначальной структуры наблюдается непрерывное изменение коэффициента Пуассона σ , упругих модулей и их производных. Если изменяется агрегатное состояние вещества (например, при плавлении), модуль G обращается в ноль, и изменяются значения B и производной B' . При фазовых переходах в более плотные фазы значение модуля B , как правило, скачкообразно возрастает, хотя имеются редкие примеры его уменьшения (например, при переходах в ковалентных сетчатых структурах D_2O) [2]. Модуль G обычно также возрастает при переходах в фазы высокого давления, хотя при превращениях с уменьшением ковалентности возможно

уменьшение значения G . Например, модуль B и плотность металлической фазы олова β -Sn на $\approx 20\%$ больше значений для полупроводящей фазы α -Sn со структурой алмаза. При этом модуль сдвига G приблизительно в полтора раза больше для фазы α -Sn [3]. Подобные эффекты наблюдаются также при переходе $Bi\ I - Bi\ II$ и некоторых других [4].

Экспериментальное изучение упругих характеристик вещества остается сложной и актуальной задачей современной физики конденсированных сред. Трудности в основном обусловлены необходимостью проведения исследований в широком p - T диапазоне. Ультразвуковая методика исследования упругих свойств, примененная в настоящей работе, обладает рядом преимуществ перед более распространенными структурными дифракционными методами определения сжимаемости по изменению параметров кристаллической решетки вещества. Одним из главных достоинств импульсного ультразвукового метода [5] является малая мощность, направляемая в исследуемое вещество. Благодаря этому энергетические характеристики вещества при исследованиях не зависят от процедуры измерения. Крайне важно, что ультразвуковой метод дает возможность непосредственно измерить полный набор констант упругости, характеризующих упругие свойства анизотропных и изотропных твердых тел [6,7]. Кроме того, импульсный ультразвуковой метод дает довольно точные значения характеристик упругих свойств, так как в экспериментах упругие характеристики фактически являются первично измеряемыми величинами ввиду простой зависимости констант упругости от измеряемой экспериментально скорости распространения звуковой волны в образце.

Цели и задачи исследования

Цель данной работы заключается в ультразвуковом исследовании ряда веществ с разным типом межчастичного взаимодействия: металлическим, ковалентно-металлическим и молекулярным. Для исследования были выбраны вещества, для которых в данном p - T диапазоне, определенном конкретной методикой, доступны разные агрегатные состояния и модификации. Таким образом, имеется возможность исследования упругих характеристик и их производных при фазовых переходах:

- галлий Ga в кристаллическом и жидком состояниях (металлический и ковалентно-металлический тип связи);
- метанол CH_3OH и этанол C_2H_5OH в кристаллическом и жидком состояниях (молекулярное взаимодействие с умеренной и слабой водородной связью);

- фуллерит C_{60} в кристаллическом состоянии (метастабильный молекулярный кристалл).

В рамках данной работы ставится задача усовершенствования существующей импульсной ультразвуковой методики и её адаптации для исследований объектов в кристаллическом и жидком агрегатных состояниях. Необходимость исследования упругих свойств веществ в широком p - T диапазоне и в различных агрегатных состояниях требует развития существующей методики и отработки новых подходов. Дополнительно поставлена задача запустить новую импульсную ультразвуковую установку, отвечающую современным требованиям к техническим характеристикам, автоматизации и удобству работы.

Научная новизна представленных исследований

В настоящей работе экспериментально исследованы упругие свойства, включая модули всестороннего сжатия B и сдвига G и коэффициент Пуассона σ , и проведено прямое изменение объема выбранных веществ в твердом и жидком агрегатных состояниях в широком p - T диапазоне.

Упругие свойства галлия Ga были определены в областях стабильности фаз Ga I, Ga II и жидкого состояния при температурах 240-360 К до давлений 1.7 ГПа. Впервые для фаз галлия Ga I и Ga II, а также жидкого галлия, получены зависимости упругих характеристик и относительного объема от давления и температур. Определены также барические и температурные зависимости упругих свойств галлия при плавлении. На примере галлия экспериментально показано, что изменение характера связи существенно влияет на упругие свойства вещества, которые крайне чувствительны к типу связи и распределению электронной плотности в веществе.

Изучены упругие свойства метилового CH_3OH и этилового C_2H_5OH спиртов в твердом и жидком состояниях в температурном диапазоне 90-290 К при давлениях до 1.2 ГПа. Впервые исследованы упругие характеристики кристаллических и жидких фаз спиртов при низких температурах в области высоких давлений. Существенно уточнены существующие фазовые p - T диаграммы метанола и этанола в исследуемом диапазоне, включая области стабильности кристаллических фаз и положения кривых плавления. Важным наблюдением, сделанным в данных исследованиях, является то, что в диапазоне давлений 0.2–0.6 ГПа и температур 230–250 К происходит дополнительное достаточно резкое уплотнение расплава метанола. Подобное уплотнение связывается со структурными изменениями в жидкой фазе.

Упругие свойства поликристаллического фуллерита C_{60} были определены при температурах 78-343 К и давлении до 2.6 ГПа. Получены новые экспериментальные изотермические и изобарические зависимости упругих характеристик фаз, существующих в данной p - T области: гцк фазы, простой кубической фазы и ориентационного стекла. Впервые исследованы зависимости от давления модуля сдвига G и коэффициента Пуассона σ . Полученные нами новые зависимости модулей и их производные по давлению позволили определить существенный (и возрастающий с давлением) вклад нецентральных межмолекулярных сил.

Практическая и научная значимость работы

В процессе работы была усовершенствована методика ультразвуковых измерений. Во-первых, разработана новая автоматическая система термостабилизации, которая позволяет устанавливать температуру из диапазона 78-273 К и автоматически удерживать ее с точностью 1-2 К на протяжении всего эксперимента. Во-вторых, решена задача исследования веществ в жидком состоянии. Использование ряда модификаций капсул позволяет изучать упругие свойства веществ как в жидком состоянии, так и непосредственно в процессе плавления или кристаллизации.

Запущена новая импульсная ультразвуковая установка на платформе PXI (National Instruments). Преимущества установки – улучшенные технические характеристики, возможность проведения экспериментов с использованием прошедших и отраженных сигналов, перспективы развития модульной системы.

Измерения плотности и упругих постоянных веществ в твердом и жидком состояниях в достаточно широком диапазоне давлений и температур, полученные в настоящей работе, позволят проверить различные теоретические модели и в значительной степени прояснить поведение химических связей в исследованных веществах при изменении внешних термодинамических параметров. Кроме того, интерес представляют и собственно значения упругих характеристик веществ. В частности, знание упругих свойств метанола и этанола важно в экспериментальной физике высоких давлений: как чистый метанол, так и смесь метанол-этанол часто используется как среды, передающие давление.

На защиту выносятся:

1. Изотермические и изобарические зависимости скоростей ультразвука, упругих характеристик и относительного объема исследованных объектов при температурах 78-360 К и давлениях до 2.6 ГПа.

2. Зависимости упругих характеристик и относительного объема фаз галлия Ga I и Ga II от давления, указывающие на переход из квазимолекулярного в нормальный металл со скачком коэффициента Пуассона от типично «ковалентных» значений $\approx 0.22-0.25$ до величин $\approx 0.32-0.33$, характерных для металлов.
3. Измерение модуля сжатия B жидкого галлия под давлением, значения которого оказались близкими к соответствующим значениям для фазы Ga II.
4. Уточненная фазовая p - T диаграмма метанола с указанием на существование тройной точки α - β -жидкость при $p \approx 1.4$ ГПа.
5. Наличие в метаноле аномального поведения упругих характеристик в диапазоне давлений 0.2–0.6 ГПа и температур 230–250 К, что связывается со структурным переходом.
6. Зависимости упругих свойств фуллерита C_{60} от давления и температуры в широком p - T диапазоне, указывающие на значительный вклад нецентральных сил в межмолекулярное взаимодействие.

Апробация работы

В диссертацию вошли материалы, полученные в период с 2002 по 2009 год. Результаты, изложенные в настоящей работе, были представлены в 14 докладах: на международных конференциях по высоким давлениям (19th AIRAPT–EHPRG, Бордо, Франция, 2003; 20th AIRAPT–EHPRG, Карлсруэ, Германия, 2005; 21th AIRAPT–EHPRG, Катания, Италия, 2007), на европейской конференции по высоким давлениям (EHPRG-42, Лозанна, Швейцария, 2004), на международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (8th IWFAC, Санкт-Петербург, Россия, 2007), на научных конференциях МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва, 2003; Москва, 2004; Москва, 2007; Москва, 2008), на международных конференциях молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Сочи, 2006; Сочи, 2008), на всероссийском междисциплинарном, международном симпозиуме "Плавление-кристаллизация металлов и оксидов" (МСМО-2007, Лоо, Россия, 2007).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ. Список приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, а также в подготовке публикаций в печать. Автор участвовал в усовершенствовании методики ультразвуковых измерений: модернизации системы термостабилизации и модификации установки для исследования вещества в жидком состоянии. Автором внесен основной вклад в запуск и освоение новой установки для импульсных ультразвуковых исследований. Разработано оригинальное программное обеспечение для управления модулями прибора и обработки экспериментальных данных.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Принята сквозная нумерация литературных ссылок, рисунки нумеруются по главам. Диссертация содержит 170 страниц текста, включающего 43 рисунка и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 166 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные результаты работы, описана ее структура.

В первой главе кратко излагаются положения теории упругости применительно к жидкому и твердому агрегатным состояниям. Рассматриваются способы описания упругих свойств как монокристалла, так и изотропного поликристаллического вещества. Приводится ряд приближений, определяющих отношение между модулями упругости моно- и поликристалла. Сформулирована взаимозависимость модулей упругости и скоростей продольных и поперечных упругих волн в веществе.

Во втором разделе главы дается обзор основных методов исследования упругих свойств веществ под давлением. Показаны преимущества импульсного ультразвукового метода: достаточная простота и сравнительная непродолжительность эксперимента, возможность исследования жидкостей и стекол, возможность исследования образцов большого объема, простота изменения p - T параметров, возможность проводить измерения практически непрерывно, прямое измерение модулей упругости (по непосредственно измеряемым величинам скоростей звуковых волн и плотности).

Глава завершается постановкой задачи исследования и выбором веществ – объектов исследования.

Вторая глава посвящена описанию метода импульсных ультразвуковых исследований упругих свойств вещества под давлением.

В первом параграфе описывается используемая методика измерения и создания внешнего термодинамического воздействия – давления и температуры. Приводится описание ультразвукового пьезометра [5] на базе малогабаритного пресса. Описана система стабилизации температуры. В рамках исследования измерялись изотермические (изменение давления ≈ 0.05 ГПа/мин.) и изобарические (отогрев при ≈ 1 К/мин.) зависимости времени пробега ультразвуковой волны и длины образца.

Во втором параграфе даны характеристики исследуемых образцов.

В третьем параграфе описывается принцип работы установки для ультразвуковых измерений «Акустомер-1». Приведены ее технические характеристики. На примере одного из экспериментов объясняется методика расчета упругих характеристик по экспериментальным данным.

В четвертом параграфе приведено описание новой оригинальной установки «U-Sonic». Описаны конфигурация установки, блок-схема программы управления и алгоритм вычислений характеристик. Применение установки «U-Sonic» для ультразвуковых исследований обладает рядом преимуществ перед установками предыдущих поколений.

Третья глава посвящена описанию результатов исследования галлия.

В первом параграфе дается краткий обзор работ, посвященных исследованиям структуры и свойств галлия в различных p - T условиях. Данное вещество является редким примером квазимолекулярного металла – в фазе Ga I сосуществуют ковалентный и металлический типы связи. Это, по-видимому, и обуславливает его необычные свойства: максимальное среди элементарных металлов значение анизотропии электро- и теплопроводности [8]; рекордный для элементарных веществ интервал стабильности жидкого состояния при нормальном давлении [9] и уменьшение удельного объема при плавлении [10]. Сделано предположение, что потеря псевдоковалентности и перестройка квазимолекулярной структуры вещества при переходах из Ga I в типичные металлические твердую фазу Ga II и жидкость должны сопровождаться существенным изменением упругих свойств.

Во втором параграфе представлены результаты изучения упругих свойств галлия. Детальное изучение упругих свойств и изменения объема в области сосуществования фаз Ga I, Ga II и расплава позволило провести их сравнительный анализ, определить значения барических и температурных производных упругих характеристик, и исследовать характер изменения свойств в области фазовых переходов.

В результате экспериментов были получены серии зависимостей скоростей продольных $v_l(p, T)$ и поперечных $v_t(p, T)$ ультразвуковых волн в галлии, а также кривые относительного изменения объема. Из экспериментальных данных были определены зависимости упругих характеристик вещества от давления и температуры.

Наблюдаемая линия фазового перехода Ga I–Ga II и кривые плавления фаз Ga I и Ga II согласуются с известными фазовыми диаграммами галлия, при этом координаты тройной точки GaI–GaII–расплав (рис.1) установлены как 1.24 ± 0.04 ГПа и 277 ± 2 К.

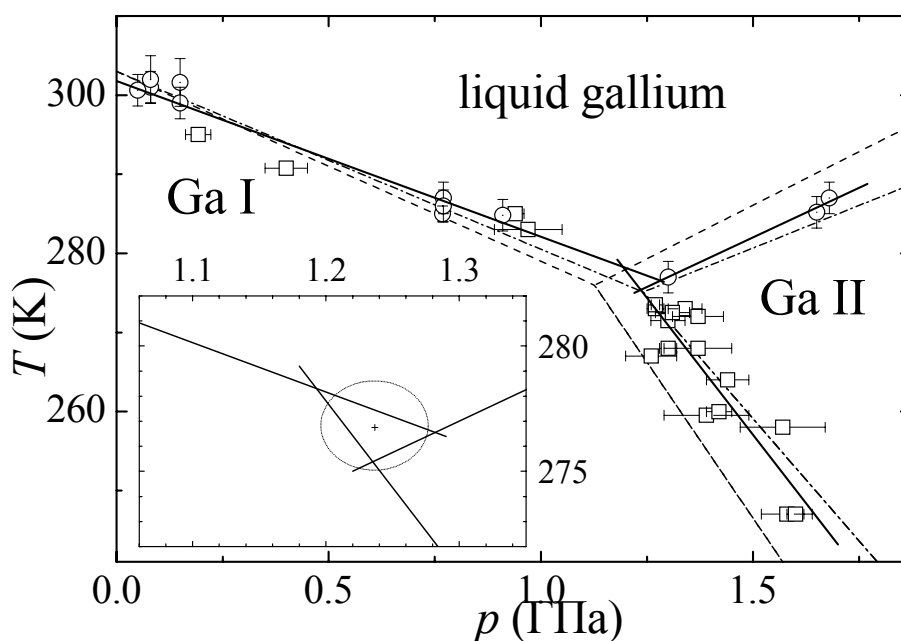


Рис. 1. Фазовая диаграмма галлия. Точки фазовых переходов получены из зависимостей скорости ультразвуковых волн и/или объема от давления при $T=\text{const}$ (квадраты) и от температуры при $p=\text{const}$ (окружности). На вставке представлена область тройной точки в увеличенном масштабе. Штрихом обозначены линии переходов из работы [11], штрих-пунктиром – из [12].

Показано, что фазовый переход Ga I – Ga II сопровождается заметным падением модулей B ($\approx 30\%$) и G ($\approx 55\%$) при увеличении плотности на 5.7% . При этом коэффициент Пуассона претерпевает скачок от типично ковалентных значений $\approx 0.22-0.25$ до величин $\approx 0.32-0.33$, характерных для металлов (рис.2). Заметим, что с ростом давления коэффициент Пуассона обеих фаз возрастает, что типично для большинства металлов [13] и соответствует возрастанию степени металличности с давлением.

Наблюдаемая картина изменений упругих характеристик описывается в терминах фазового перехода “квазимолекулярный” (частично ковалентный) металл – ”нормальный” металл. Если рост коэффициента Пуассона в фазе Ga I с давлением (в интервале $\approx 0.22-0.25$) можно интерпретировать как уменьшение степени ковалентности, т.е. степени пространственной

анизотропии электронной плотности вдоль связей, то высокие значения барической производной объемного модуля $\approx 7.8-8$ (непосредственно вплоть до фазового перехода в Ga II или в расплав) связываются не только с квазиковалентной природой Ga I, но и особенностями структуры.

Действительно, вклад (квази-) ковалентного взаимодействия в Ga I имеет трехмерную природу, распространяясь на всю решетку вещества.

Соответственно, взаимодействие между электронами, расположенными вдоль связей, приводит к усилению межатомных сил, сопротивляющихся взаимному изгибу связей и, как следствие, к увеличению значений модуля сдвига и объемного модуля. При этом существенно, что в решетке галлия суммарное первое координационное число для каждого атома составляет $n=7$, то есть решетка Ga I является промежуточной между рыхлоупакованными решетками с $n \leq 6$ и плотноупакованными структурами с $n \geq 8$. Решетки первого типа стабилизируются, как правило, ковалентными или ион-ионными взаимодействиями. Однако под давлением для таких решеток существует явная тенденция коллапсировать в более плотноупакованные структуры, а вещества с рыхлой структурой часто демонстрируют отрицательные барические производные определенных сдвиговых упругих констант как предвестник фазовых переходов. Таким образом, решетка Ga I более плотно упакована по отношению к обычным рыхлым структурам, что, по-видимому, объясняет равномерное нарастание упругих модулей Ga I с давлением вплоть до самого фазового перехода. С другой стороны, для Ga I сохраняется возможность перехода в более плотноупакованные структуры. Так, в структуре Ga II каждый атом имеет 8 ближайших соседей на расстоянии 2.78 \AA , а в Ga III каждый атом имеет 4 соседа на расстоянии 2.81 \AA и 8 соседей на расстоянии 2.99 \AA [11].

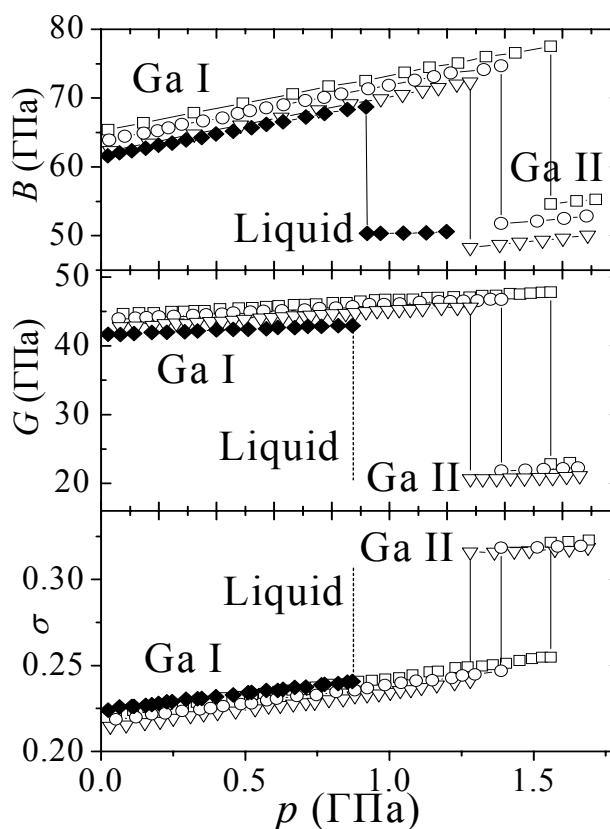


Рис. 2. Зависимость упругих характеристик от давления при различных температурах: $T=247 \text{ K}$ (квадраты), 260 K (окружности), 268 K (треугольники), 285 K (ромбы).

В результате исследования вблизи плавления выявлены эффекты предплавления, такие как выполаживание изотермической зависимости модуля G с ростом давления и ускорение падения модуля G на изобарических зависимостях с ростом температуры. Исследован объемный модуль жидкого галлия вблизи кривой плавления фаз Ga I и Ga II, значения которого оказались довольно близкими к соответствующим значениям для нормального металла Ga II, но несколько выше при близких давлениях и температурах (рис.2 и 3).

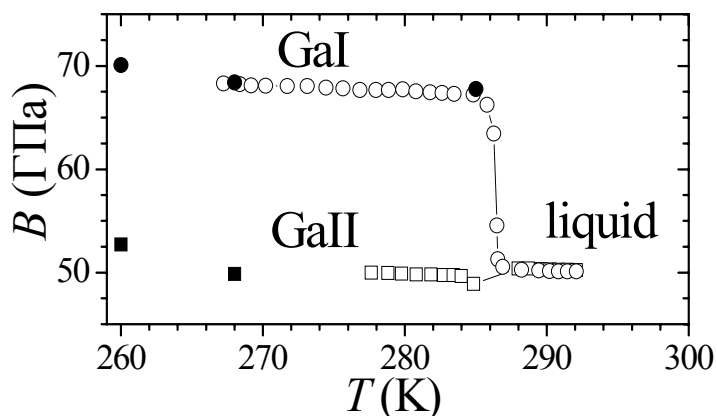


Рис. 3. Изобарические зависимости модуля B для $p=1.65$ ГПа (полые круги) и $p=0.77$ ГПа (полые квадраты). Для сравнения приведены данные из изотермических экспериментов (заполненные круги и квадраты).

Сравнение по литературным данным структурных характеристик этих двух фаз для ключевой первой координационной сферы указывает структурную аналогию жидкого галлия и Ga II (в случае Ga II каждый атом имеет 8 равноудаленных соседей [11]). Т.е. с этой точки зрения расплав Ga может рассматриваться как вполне “нормальная” металлическая жидкость.

Четвертая глава посвящена изучению веществ с молекулярным и молекулярно-ионным типами взаимодействия. Глава состоит из двух частей: в первой приводятся и обсуждаются результаты ультразвукового исследования метанола и этанола, а во второй – фуллерита C_{60} .

В первом параграфе дается краткий обзор работ, посвященных исследованиям фазовых диаграмм и свойств метилового и этилового спиртов – “классических” объектов с умеренным по силе водородным взаимодействием (для этанола, даже скорее слабым) и цепочечной структурой, как в кристаллическом, так и в жидком состоянии.

Во втором параграфе представлены результаты исследования метанола и этанола. В результате экспериментов были получены барические и температурные зависимости скорости продольных ультразвуковых волн в метаноле и этаноле $v_l(p, T)$ в широком диапазоне давлений и температур. Аномалии в изменении указанных характеристик локализовались как точки плавления спиртов или фазового перехода β - α в кристаллическом метаноле. Построены кривые плавления спиртов и линии фазовых переходов, проведено сравнение фазовых диаграмм метанола и этанола.

На рис.4 вертикальными пунктирными линиями отмечены значения давлений, соответствующие кристаллизации жидкости в β -фазу и фазовому переходу β - α при температуре 204 К. При повышении температуры точки фазовых переходов смещаются в сторону больших давлений, а сами фазовые переходы происходят с меньшими скачками измеряемых характеристик, причем скачки плотности (объема) становятся весьма малыми и фазовый переход β - α достоверно детектируется только по скачкам продольной скорости ультразвука и продольного модуля упругости.

На рис.5 представлены изобарические зависимости, полученные путем отогрева кристаллического метанола. Отогревы при давлениях $p > 0.35$ ГПа демонстрируют размытие и постепенное исчезновение области существования β -фазы, что видно по характеру изменения зависимостей $v_l(T)$. При повышении давления отогрева происходит уменьшение скачка объема при фазовых переходах α - β и β -жидкость, причем уже при $p = 0.6$ ГПа плотность α - и β -фаз очень близки и зависимость плотности от температуры не позволяет выявить фазовый переход. Только температурная зависимость скорости продольных

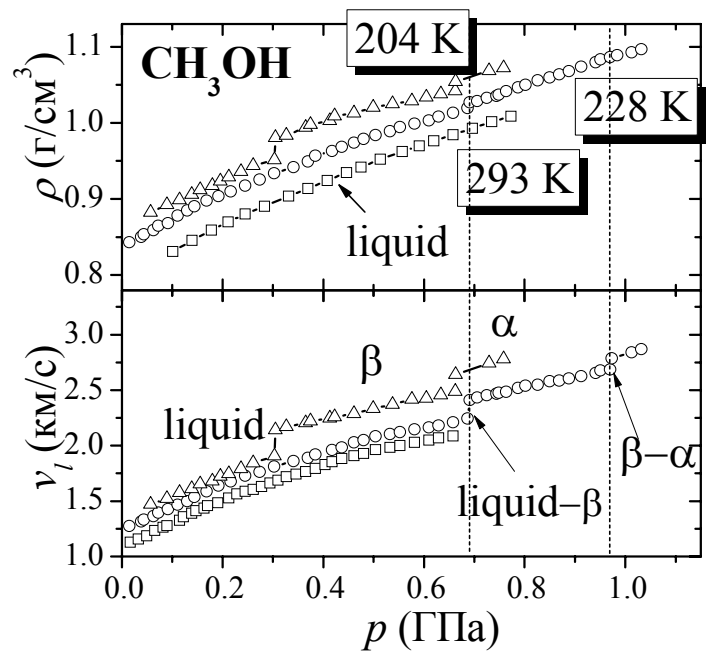


Рис. 4. Экспериментальные зависимости скорости продольной волны v_l и плотности ρ метанола при различных температурах.

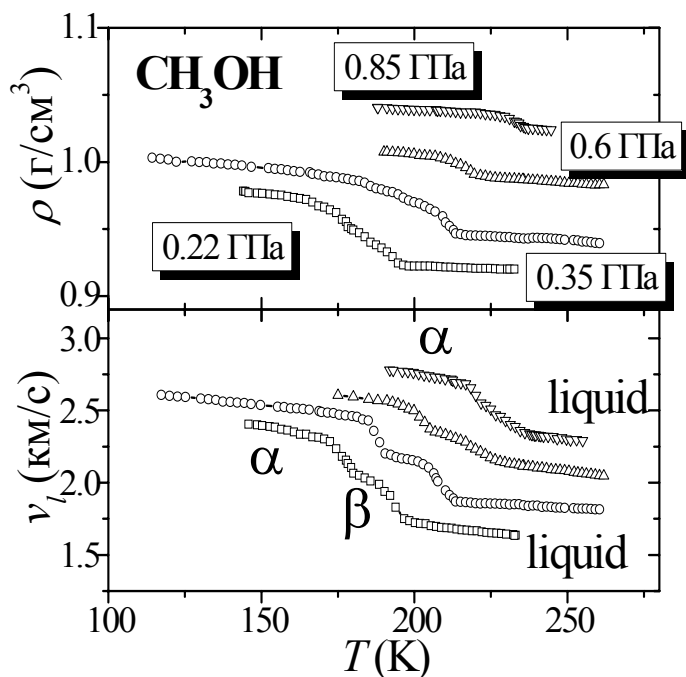


Рис. 5. Температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны v_l и плотности ρ метанола.

ультразвуковых волн выявляет фазовый переход α - β и доказывает существование β -фазы при этих давлениях.

Результаты изобарических и изотермических экспериментов позволили расширить и в значительной степени уточнить фазовую p - T диаграмму метанола, которая представлена на рис.6 в сравнении с ранее известной диаграммой (рис.6 вставка А [14]). Наблюдается сужение области существования β -фазы метанола с давлением, и фазовый переход α - β и плавление β -фазы могут быть разделены по крайней мере до 1.3 ГПа.

Следует отметить выполаживание кривой плавления метанола при $p > 0.75$ ГПа. Учитывая, что плотность жидкой фазы ниже плотности соответствующего кристалла вблизи кривой плавления, подобное поведение может быть связано с большой сжимаемостью жидкого метанола или же с дополнительным уплотнением структуры жидкой фазы метанола (при $p \approx 0.6 \div 0.7$ ГПа вблизи кривой плавления) в результате изменения структуры ближнего порядка жидкости.

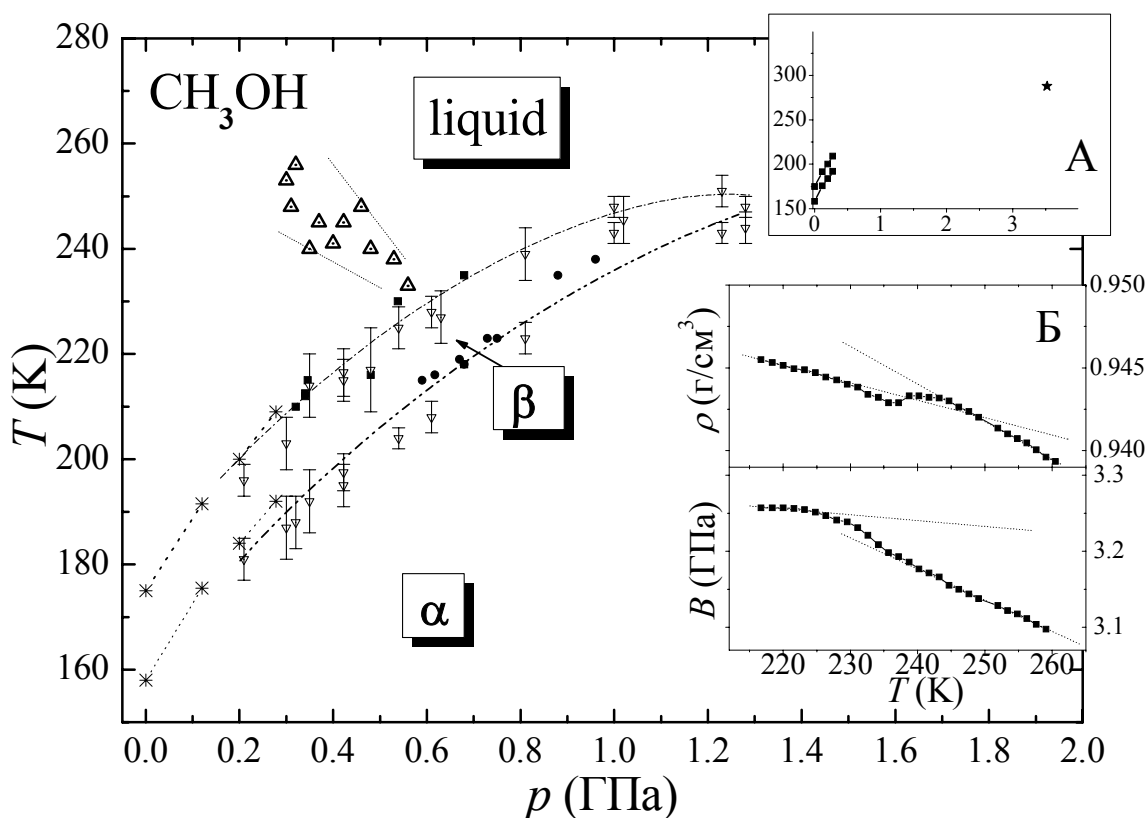


Рис. 6. Дополненная фазовая диаграмма метанола. Вставка А: известная фазовая диаграмма метанола [14]. Вставка Б: аномалии в жидкости.

В пользу последнего предположения получены экспериментальные аргументы. Действительно, в экспериментах при отогреве метанола в интервале давлений 0.2–0.6 ГПа в жидкой фазе обнаружены слабые аномалии скорости распространения ультразвука и плотности, которые наблюдались в

диапазоне температур 230–250 К. На рис.6 (вставка Б) представлены температурные зависимости плотности и модуля объемной упругости жидкого метанола при $p=0.35$ ГПа. Аномалии имеют устойчивый характер и повторяемость, а их амплитуда превышает точность относительных измерений. Точки наблюдавшихся аномалий нанесены на фазовую диаграмму метанола и легли в достаточно узкой области, которую предположительно можно рассматривать как границу, разделяющую два структурных типа жидкого метанола с большей и меньшей плотностью упаковки молекул. Положение этой условной границы хорошо соответствует началу выполаживания кривой плавления.

Для кристаллической и жидкой фаз этилового спирта также были получены барические и температурные зависимости скорости продольной ультразвуковой волны v_l , плотности ρ и модуля продольной упругости L . Фазовая диаграмма этанола, построенная по экспериментальным данным, представлена на рис.7 и согласуется с результатами более ранних работ.

В завершении первой части главы анализируются результаты исследования спиртов, и проводится сравнение их упругих свойств. В целом экспериментальные данные подтверждают взгляд на этанол как на систему со слабыми водородными связями. В отличие от этанола метанол демонстрирует гораздо более сложное поведение и более сложную фазовую диаграмму. Измерения плотности и упругих постоянных кристаллических и жидких спиртов в достаточно широком диапазоне давлений и температур, полученные в настоящей работе, позволяют проверить различные теоретические модели и в значительной степени прояснить поведение водородных связей в простых спиртах при изменении термодинамических параметров.

В начале второй части главы дается краткий обзор работ, посвященных исследованиям фазовой диаграммы и упругих свойств фуллерита C_{60} . Изучение упругих свойств фуллерита – актуальная задача, так как разброс экспериментальных данных даже по модулю объемной упругости в нормальных условиях достаточно большой. Поведение же модуля сдвига G и других упругих характеристик под давлением ранее не изучалось.

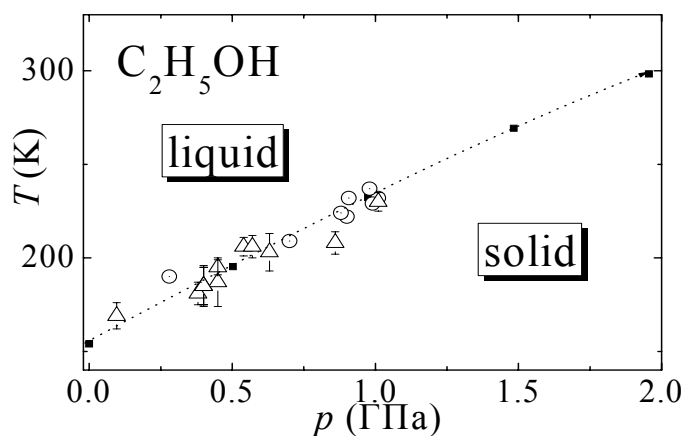


Рис. 7. Фазовая диаграмма этанола. Точки перехода (окружности для $T=\text{const}$ и треугольники для $p=\text{const}$) лежат на линии плавления [15,16].

В рамках исследования упругих свойств различных фаз фуллерита C_{60} было изучено поведение модуля объемной упругости, модуля сдвига и коэффициента Пуассона. На известную фазовую диаграмму фуллерита (Рис. 8) были нанесены экспериментальные точки фазовых переходов.

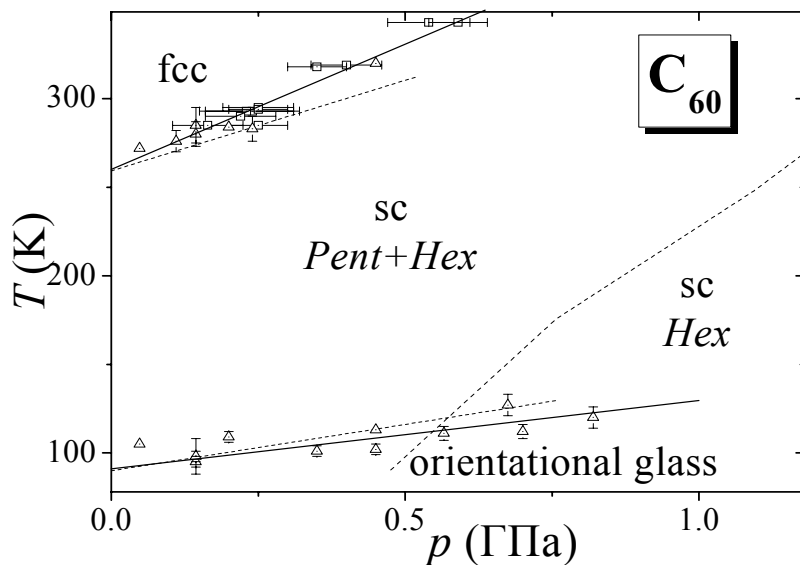


Рис. 8. Дополненная фазовая диаграмма фуллерита C_{60} . Экспериментальные точки переходов (квадраты для $T=\text{const}$ и треугольники для $p=\text{const}$) сравниваются с диаграммой из [17].

Образцы были приготовлены из порошка C_{60} прессованием в вакууме. Были определены упругие свойства C_{60} при комнатной температуре (295 К) и атмосферном давлении. Экспериментальные данные по относительному объему, продольной и поперечной составляющих ультразвуковой волны позволили определить изотермические и изобарические зависимости модулей B и G и коэффициента Пуассона σ (Рис. 9).

Модули упругости фуллерита C_{60} проанализированы в приближении простого центрального парного межмолекулярного потенциала. Для потенциалов типа $U(r)=\alpha/r^a-\beta/r^b$ выражение для производной имеет вид: $B'_p=(a+b)/3+2$. Для различных наборов параметров $a-b$, аппроксимированных для молекулярного C_{60} [18,19], получаем величину $B'_p \approx 19-21$, что ниже наблюдаемой в данной работе.

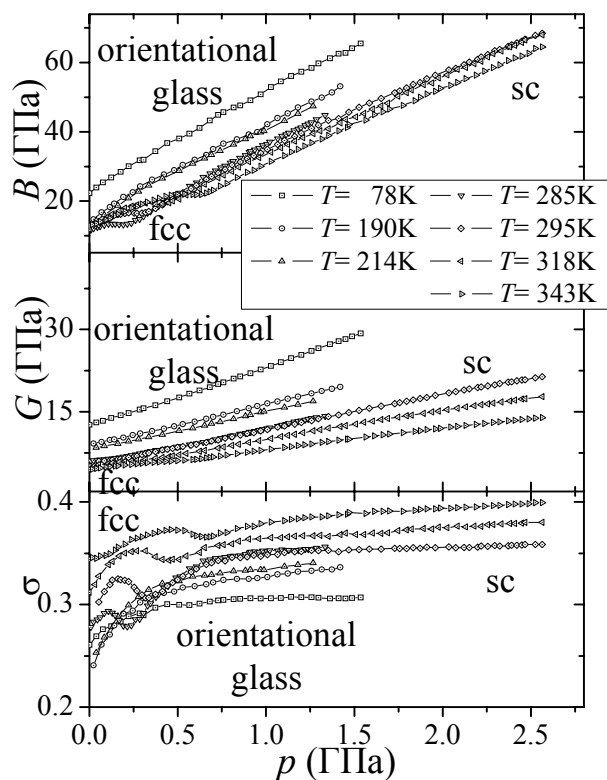


Рис. 9. Зависимости упругих свойств фуллерита от давления.

Можно предположить, что различие между расчетной и экспериментальной величинами вызвано вкладом нецентральных сил в межмолекулярный потенциал и, возможно, более сильным вкладом отталкивающей части в центральное взаимодействие под давлением. Первое предположение легко проверить. Для чистого центрального межатомного (межмолекулярного в нашем случае) взаимодействия соотношение Коши для упругих характеристик под давлением [20] дает соотношение модулей упругости [21]: $G=(3B-6p)/5$, где G – модуль сдвига, определенный из приближения Фогхта. Экспериментальные значения модуля сдвига G при давлениях, близких к атмосферному, примерно в полтора раза ниже, чем значения, вычисленные по приведенной формуле для центрального взаимодействия для различных температур. Кроме того, соотношение между производными по давлению для центрального потенциала также не совпадает с экспериментальными данными. Действительно, производная $G'_p=3.6\div 7.6$ для простой кубической фазы при различных температурах и давлениях до 1 ГПа, тогда как $(3B'_p-6)/5\approx 11.7$ (или 10, если производную B'_p считать из $m-n$ потенциала). Это означает, что с давлением заметно возрастает «отрицательный» вклад нецентральных сил в модуль сдвига. Мы считаем, что этот нецентральный вклад связан с молекулярными деформациями, что облегчает любые сдвиговые деформации и дает дополнительные возможности релаксации энергии межмолекулярной деформации.

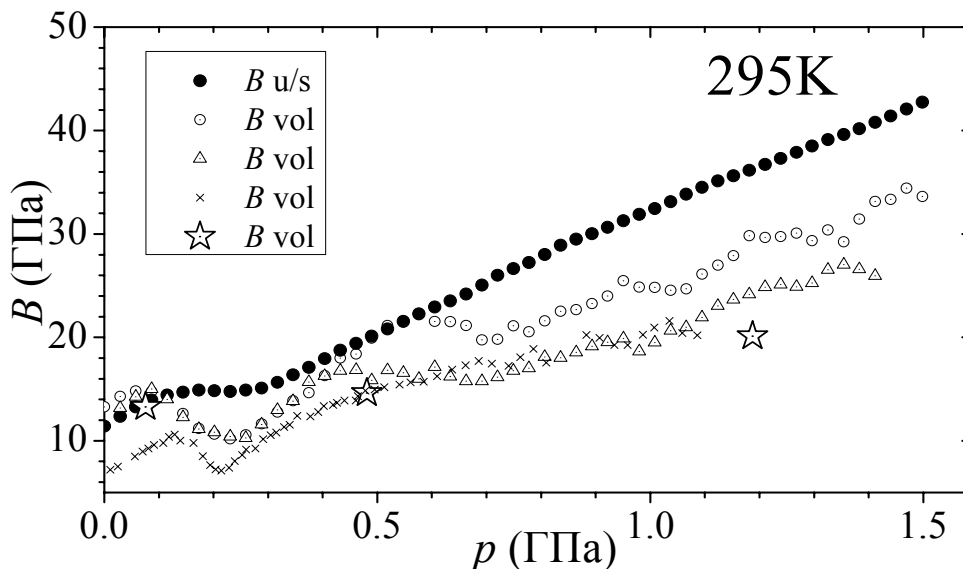


Рис. 10. Сравнение зависимостей модуля объемного сжатия $B(p)$ для комнатной температуры, полученных в данной работе (круги, окружности и треугольники) с зависимостями из данных работ [22] (кресты) и [23] (звезды).

Интересный результат получен при сравнении (рис.10) зависимостей модуля сжатия полученных из скоростей ультразвуковых волн с полученными дифференцированием относительного объема.

Увеличивающееся с давлением различие их значений свидетельствует о происходящих структурных изменениях. В диапазоне до 2.5 ГПа в различие модулей основной вклад вносят достаточно протяженные ориентационные превращения. При дальнейшем увеличении давления, по-видимому, включаются релаксационные процессы другой природы. Предполагается, что данный эффект связан с димеризацией молекул C_{60} , хотя не исключаются и другие, пока не исследованные механизмы структурной релаксации.

Представленные измерения скорости звука в фуллерите C_{60} в широком диапазоне давлений и температур дают информацию о поведении упругих характеристик в различных p - T условиях. Полученные значения модулей сдвига и объемной упругости, как и их производные по давлению, представляют фундаментальный интерес и позволяют определить существенный, возрастающий с давлением, вклад нецентральных межмолекулярных сил.

В заключении подведены итоги выполненных исследований и сформулированы выводы.

Основные результаты и выводы

- В процессе работы была усовершенствована методика ультразвуковых измерений. Разработана новая автоматическая система термостабилизации и решена методическая задача исследования веществ в жидком состоянии.
- Запущена новая ультразвуковая установка для измерения скорости звуковых волн в веществе, разработанная фирмой «National Instruments». Написано оригинальное программное обеспечение, позволяющее управлять установкой и производить вычисление упругих характеристик в режиме реального времени.
- Исследованы упругие свойства веществ с разным типом межчастичного взаимодействия. Получены изотермические и изобарические зависимости скоростей, относительного объема, модуля объемного сжатия, модуля сдвига и коэффициента Пуассона при температурах 78-360 К и давлениях до 2.6 ГПа.
- Показано, что переход Ga I–Ga II сопровождается сильным падением модулей сжатия и сдвига и ростом коэффициента Пуассона, что позволяет рассматривать фазовое превращение как переход из квазимолекулярного в нормальный металл.
- Исследован модуль сжатия жидкого галлия под давлением. Установлено, что сжимаемость фазы Ga II и расплава близки по величине и сильно отличаются от сжимаемости квазимолекулярной фазы Ga I.

- Исследованы упругие характеристики кристаллических и жидких фаз метанола и этанола при низких температурах в области высоких давлений. Экспериментальные данные для метанола указывают на существование тройной точки α - β -жидкость примерно при $p=1.4$ ГПа.
- Обнаружено дополнительное уплотнение расплава метанола в диапазоне давлений 0.2–0.6 ГПа и температур 230–250 К, что связывается со структурными изменениями в жидкой фазе. Показано, что в этаноле подобные аномалии отсутствуют.
- Исследованы упругие характеристики ряда модификаций фуллерита C_{60} , включая гцк фазу, простую кубическую фазу и фазу ориентационного стекла. Полученные зависимости модулей и их производные по давлению позволили впервые определить существенный и возрастающий с давлением вклад нецентральных межмолекулярных сил в фуллерите C_{60} .

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. О.Ф. Ягафаров, Исследование фазовой диаграммы метанола ультразвуковым методом, В сб.: Труды 46-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Часть VIII, Проблемы современной физики, сост. Л.В. Стрыгин (Москва-Долгопрудный, МФТИ, 2003) С. 31.
2. Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Ягафаров О.Ф., Бражкин В.В., Ляпин А.Г. и Попова С.В. Ультразвуковое исследование фазовой диаграммы метанола // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – № 80. – С. 697 – 702.
3. Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Ягафаров О.Ф., Бражкин В.В., Ляпин А.Г. и Попова С.В. Сравнительное ультразвуковое исследование фазовых диаграмм метанола и этанола. В сб.: «Ежегодник ИФВД РАН». Троицк, 2004. – Т.11. – С.15.
4. О.Ф. Ягафаров, Сравнительное исследование фазовых диаграмм метанола и этанола ультразвуковым методом, В сб.: Труды 47-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Часть VIII, Проблемы современной физики, сост. Л.В. Стрыгин (Москва-Долгопрудный, МФТИ, 2004) С. 45.
5. Gromnitskaya E.L., Stal'gorova O.V., Yagafarov O.F., Brazhkin V.V., Lyapin A.G., and Popova S.V. Hydrogen-bonded substances under high pressure: Ultrasonic study of the low temperature phase diagrams of methanol, ethanol and H_2O ice // Proc. of Joint 20th AIRAPT and 43th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, (Karlsruhe, Germany, June 27th-July 1st, 2005), edited by E. Dinjus and N. Dahmen (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2005) WIC-R371.
6. Е.Л. Громницкая, О.Ф. Ягафаров, О.В. Стальгорова, В.В. Бражкин и А.Г. Ляпин, Фазовый переход «молекулярный металл» – «атомарный металл» в галлии под давлением, В сб.: «Ежегодник ИФВД РАН». Троицк, 2006. – Т.13. – С.15 – 18.

7. Gromnitskaya E.L., Yagafarov O.F., Stal'gorova O.V., Brazhkin V.V., and Lyapin A.G. Pressure driven "molecular metal" - to "atomic metal" transition in crystalline Ga // *Phys. Rev. Lett.* vol. 98. –2007. – p. 165503-1 – 165503-4.
8. О.Ф. Ягафаров, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова, В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ультразвуковое исследование фазовой диаграммы галлия под давлением, В сб.: Труды симпозиума "Плавление-кристаллизация металлов и оксидов" МСМО-2007, сост. А.Ю. Гуфан (Ростов-на-Дону – пос.Лоо, 2007) С 217 – 221.
9. Ягафаров О.Ф. Ультразвуковое исследование упругих свойств под давлением. В сб.: «Труды 50-й научной конференции МФТИ». Москва-Долгопрудный, 2007. С. 74 – 77.
10. О.Ф. Ягафаров, Исследование упругих свойств веществ различных классов под давлением, В сб.: Труды 50-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Часть VIII, Проблемы современной физики, сост. А.В. Родин (Москва-Долгопрудный, МФТИ, 2007) С. 13.
11. Yagafarov O.F., Gromnitskaya E.L., Lyapin A.G., Brazhkin V.V., and Kondrin M.V. Ultrasonic Study of Monomeric C₆₀ under Pressure // *Journal of Physics: Conference Series* vol. 121. – 2008. – p. 022008-1 – 022008-5.
12. E.L. Gromnitskaya, O.F. Yagafarov , O.V. Stalgorova, V.V. Brazhkin, and A.G. Lyapin, Elasticity of Gallium under pressure, in Proc. of Joint 21 AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Catania, Italy, September 17-21, 2007, ed. by G. G. N. Angilella, R. Pucci, F. Siringo, Rep. 0017.
13. O.F. Yagafarov, Gromnitskaya E.L., A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, and M.V. Kondrin, Ultrasonic study of fullerite C₆₀ under Pressure // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* vol. 16. – 2008. – p. 499 – 506.
14. А.Г. Ляпин, Е.Л. Громницкая, О.Ф. Ягафаров, О.В. Стальгорова и В.В. Бражкин, Упругие свойства кристаллического и жидкого галлия при высоких давлениях // *ЖЭТФ*. – 2008. – № 134. – вып. 5. – С. 956 – 967.
15. О.Ф. Ягафаров, Е. Л. Громницкая, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, М.В. Кондрин, Изучение поведения модулей упругости фуллерита C₆₀ под давлением, в сб.: Труды 51-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Часть VIII, Проблемы современной физики, сост. А.В. Родин (Москва-Долгопрудный, МФТИ, 2008) С. 138 – 141.

Литература, цитируемая в автореферате

1. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., and Hemley R.J. Harder than Diamond: Dreams and Reality // *Philos. Mag. A* vol.82. – 2002. – p. 231–253.
2. Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Ляпин А.Г., Бражкин В.В., Тарутин О.Б. Упругие свойства льда D₂O при твердофазной аморфизации и превращении между аморфными фазами // *Письма в ЖЭТФ*. – 2003. – № 78. – с. 960–964.
3. Ravelo R. and Baskes M. Equilibrium and Thermodynamic Properties of Grey, White, and Liquid Tin // *Phys. Rev. Lett.* vol.79. – 1997. – p. 2482–2485.
4. Воронов Ф.Ф., Стальгорова О.В. Фазовые переходы и упругие свойства висмута при давлениях до 8.5 ГПа // *ФТТ*. – 1991. – № 33 – с. 386.
5. Стальгорова О.В., Громницкая Е.Л., Дмитриев Д.Р., Воронов Ф.Ф. Ультразвуковой пьезометр для исследований при давлениях от 0 до 2.0 ГПа и температурах 77-300 К // *ПТЭ*. – 1996. – № 6. с. 115–118.

6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. – М.:Физматлит, 2003. – Т.7. – 264 с.
7. Най Дж. Физические свойства кристаллов. – М.: Мир, 1967. – 386 с.
8. Powell R.W., Woodman M.J., and Tye R.P. Further measurements relating to the anisotropic thermal conductivity of gallium // Br. J. Appl. Phys vol.14. – 1963. – p. 432–435.
9. К. Дж. Смитлз, Металлы: Справ. изд. – М.:Металлургия, 1980. – 446 с.
10. А.Р. Уббелоде, Расплавленное состояние вещества. – М.:Металлургия, 1982. – 376 с.
11. Bosio L. Crystal structures of Ga(II) and Ga(III) // J. Chem. Phys. vol.68. – 1978. – p. 1221–1223.
12. Jayaraman A., Klement W.Jr., Newton R.C., and Kennedy G.C. Fusion curves and polymorphic transitions of the group III elements – Aluminum, gallium, indium and thallium – At high pressures // J. Phys. Chem. Sol. vol.24. – 1963. – p. 7–18.
13. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справ. изд. – Киев:Наукова Думка. – 1982. – 287 с.
14. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Справочник, в 2-х т. М.:Металлургия, 1988.
15. Mammone J.F., Sharma S.K., and Nicol M. Raman spectra of methanol and ethanol at pressures up to 100 kbar // J. Phys. Chem. vol.84. – 1980. – p.3130-3134.
16. Bridgman P.W. Freezing parameters and compressions of twenty-one substances to 50000 kg./sq. cm. // Proc. Am. Acad. Arts Sci. vol.74. – 1942. – p. 399–424.
17. Sundqvist B., Andersson O., Lundin A., and Soldatov A. Phase diagram, structure, and disorder in C₆₀ below 300 K and 1 GPa // Solid St. Commun. vol.93. – 1995. – p. 109–112.
18. Zubov V.I., Tretiakov N.P., Sanchez J.F., Caparica A.A. Thermodynamic properties of the C₆₀ fullerite at high temperatures: Calculations taking into account the intramolecular degrees of freedom and strong anharmonicity of the lattice vibrations // Phys. Rev. B vol.53. – 1996. – p. 12080–12085.
19. Магомедов М.Н. О свойствах ГЦК-фуллеритов // ФТТ. – 2005. – № 47 – с. 758–766.
20. Brazhkin V.V. and Lyapin A.G. Comment on “Cauchy Relation in Dense H₂O Ice VII” // Phys. Rev. Lett. vol.78. – 1997. – p. 2493–2493.
21. Brazhkin V.V. and Lyapin A.G. The inversion of relative shear rigidity in different material classes at megabar pressures // J. Phys.: Condens. Matter vol.14. – 2002. – p. 10861–10867.
22. Lundin A. and Sundqvist B. Compressibility of C₆₀ in the temperature range 150–335 K up to a pressure of 1 GPa // Phys. Rev. B vol. 53. – 1996. – p. 8329 – 8336.
23. Horikawa T., Kinoshita T., Suito K., and Onodera A. Compressibility measurement of C₆₀ using synchrotron radiation // Solid State Communications vol. 114. – 2000. – p. 121 – 125.

Ягафаров Оскар Фаитович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ УПРУГИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ С
РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА
ПРИМЕРЕ ГАЛЛИЯ, СПИРТОВ (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) И ФУЛЛЕРИТА

Подписано в печать 00.00.00 . Формат 60×84 1/16. Печать офисная.

Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд.л. 1,0 Тираж 70 экз. Заказ №

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский физико-технический институт (государственный университет)
НИЧ МФТИ
141700, М.о., г.Долгопрудный, Институтский пер., 9