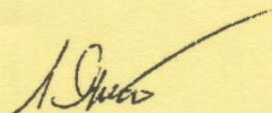


Автореф
Я 49

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
ІНСТИТУТ ХОЛОДУ, КРІОТЕХНОЛОГІЙ та ЕКОЕНЕРГЕТИКИ
ім.В.С.МАРТИНОВСЬКОГО

ЯКУБ ЛІДІЯ МИКОЛАЇВНА



УДК 536.42;536.71;536.77

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ЕНЕРГОЄМНИХ РЕЧОВИН У ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Одеса – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В. С. Мартиновського Одеської національної академії харчових технологій МОН України (м. Одеса).

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор

Стржемечний Михайло Олексійович,
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків), завідувач відділом структурних досліджень твердих тіл при низьких температурах;

доктор технічних наук, професор

Недоступ Вадим Іоаннович,
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України (м. Одеса), заступник директора з наукової роботи;

доктор технічних наук, професор

Єрошенко Валентин Андрійович,
Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут», МОН України (м.Київ), професор кафедри теплотехніки та енергозбереження.

Захист відбудеться «3» лютого 2014 г. о 14⁰⁰ годині в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.088.03 в Одеської національної академії харчових технологій МОН України за адресою: 65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 1/3.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В. С. Мартиновського Одеської національної академії харчових технологій МОН України за адресою: 65082, м. Одеса, вул. Дворянська, 1/3.

В. І. Мілованов

ОНАХТ

Автореф

Теоретичне досліджен



v018548

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед актуальних прикладних проблем теплофізики одне з найбільш важливих місць займає проблема дослідження теплофізичних властивостей енергоємних речовин, тобто речовин, здатних за рахунок перебудови хімічних зв'язків накопичувати і потім звільняти значну енергію.

В останні роки виник великий інтерес до прогнозованих теоретично, а потім виявлених в експериментах при високих тисках фазових переходів в молекулярних твердих тілах з утворенням енергоємних структур у вигляді атомарних (полімерних) фаз.

Вивчення таких систем пов'язано в першу чергу з дослідженням їх термодинамічних властивостей і фазових діаграм, зокрема, вирішення проблеми рівняння стану. Конденсовані системи, що складаються з простих молекул з кратними зв'язками, мають можливість утворювати модифіковані багаторазово координовані атомарні структури з перерозподілом хімічних зв'язків. Це дозволяє в екстремальних умовах накопичувати в них у багато разів більший запас енергії, ніж у тіх енергоємних речовинах, які використовуються сьогодні.

Особливо привабливим у цьому зв'язку є двоатомний азот з його унікально великою різницею енергій одинарного (160 кДж/моль) і потрійного (954 кДж/моль) зв'язків. В екстремальних умовах сильно стиснутий азот може утворювати вельми енергоємний стан, в якому розриваються внутрішньо-молекулярні потрійні зв'язки і формуються полімерні сітки атомів, зв'язаних одинарними зв'язками.

Якщо такі енергоємні речовини як полімерний азот можуть бути стабілізовані і ізольовані в умовах навколишнього середовища, то зовнішні впливи можуть ініціювати їх вибух або викликати горіння. Це зворотне перетворення з однозв'язного матеріалу в двоатомний азот вкрай екзотермічно за своєю природою, і відповідне виділення енергії оцінюється майже в п'ять разів більше, ніж у будь-якої звичайної вибухової речовини. До того ж, цей тип енергоємних речовин екологічно чистий.

Полімерні стани твердого азоту, які довгий час обговорювалися лише в теоретичних роботах, протягом останнього десятиліття були виявлені і досліджені експериментально.

Нові експериментальні методи дослідження, розвинені в останні десятиліття, в першу чергу динамічний метод ударного стиснення і метод алмазних ковадл в поєднанні з лазерним нагрівом, дають теплофізикам реальну основу для розвитку нових моделей, створення рівнянь стану енергоємних речовин і прогнозування їх стабільності в області високих і надвисоких тисків.

У цьому зв'язку слід відзначити визначну роль харківської наукової школи, створеної академіком В.Г.Манжелем у ФТІНТ НАН України в дослідженні теплофізичних властивостей отверділих газів, названих кріокристалами, та одеської теплофізичної школи (П.М.Кессельмана, А.А.Вассермана, В.І.Недоступа і багатьох інших), що приймала активну участь у розробці наукової тематики, пов'язаної з прогнозуванням властивостей речовин в екстремальних умовах, а також наукової

школи, створеної академіком РАН В.Е.Фортвовим. Великий внесок у вивчення рівнянь стану речовин в екстремальних станах внесли також співробітники ВНІЕФ РФЯЦ (м. Саров, Росія).

Перші оцінки можливості існування немоллекулярної (полімерної) фази кристалічного азоту в шаруватій структурі $A7$, в якій всі атоми трикратно координовані, були дані ще в 80-х роках ХХ століття співробітниками Ліверморської лабораторії (LLNL, США) Мак-Маханом і Ле Саром (М. К. McMahan, R. LeSar), а потім Мартіном і Нідсом (R. M. Martin, R. J. Needs), неемпіричними (*ab initio*) квантово-механічними методами.

Майже одночасно з'явилися дані ударно-хвильового експерименту Нелліса (W. J. Nellis) з групою співробітників тієї ж лабораторії, які виявили ефект ударного охолодження азотного флюїду, що також був пояснений полімеризацією в азоті.

Пізніше Мейо, Янг і Мак-Махан (C. Mailhot, L. H. Yang, M. K. McMahan, LLNL) повідомили результати своїх нових розрахунків, згідно з якими найбільш стабільною є об'ємно-полімеризована структура CG (*cubic gauche*). Це знайшло підтвердження в експериментах груп Хемлі (R. J. Hemley, Вашингтон, США) і Еремця (М. І. Еремets, Майнц, Німеччина). Значний внесок у дослідження проблеми внесли також співробітники групи Бонева (S. A. Bonev, LLNL).

Експериментальне підтвердження полімеризації в твердому і рідкому азоті стимулювало обговорення питання про нову конфігурацію фазової діаграми твердого азоту в області високих тисків. Робота автора була однією з перших в цьому напрямку.

Серед перспективних енергоємних речовин слід відзначити також фуллерит - вуглецевий кристал, утворений з нанорозмірних глобулярних багатоатомних структур - C_{60} , C_{70} та ін., в яких виявлено багато фазових переходів та інших фізичних ефектів, що знаходять вже зараз найрізноманітніші практичні застосування.

Ще одним перспективним напрямком у створенні енергоємних структур є використання клатратного механізму. Так, клатратний гідрат водню в ґратці льоду має великий потенціал для ефективного зберігання моллекулярного водню. У репульсивних клатратах для накопичення енергії використовуються моллекулярні сили відштовхування, що діють на великих площах міжфазових поверхонь. Тут також термодинамічні аспекти виходять на перший план.

Водночас фазові діаграми фуллеритів, а також моллекулярних кристалів, здатних утворювати енергоємні фази, що не є моллекулярними (атомарні, іонні, ковалентні), вивчені ще недостатньо. Експериментальні дослідження енергоємних речовин в екстремальних умовах вкрай утруднені, тому важливою науковою і прикладною проблемою є застосування методів статистичної теорії та комп'ютерного моделювання з метою визначення їх теплофізичних властивостей та параметрів фазових переходів, що призводять до утворення енергоємних станів.

Все це визначає сутність проблеми, що стоїть, та актуальність дослідження структури енергоємних фаз високого тиску, пошуку умов їх утворення з моллекулярних структур, а також прогнозування їх теплофізичних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана на кафедрі теплофізики та прикладної екології Інституту холоду, кріотехнологій та екоенергетики ім. В.С.Мартинівського Одеської національної академії харчових технологій МОН України. Дослідження, що склали зміст даної роботи, виконувалися відповідно до кафедральної тематики «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в промисловості» ОДАХ МОН України, госпдоговірних тем: «Дослідження теплофізичних властивостей отверділих кріогенних речовин» № 0010963, ОДАХ МОН України, і «Розробка математичної моделі та її реалізація у вигляді комп'ютерного коду для розрахунків теплофізичних властивостей опромінених оксидних палив» №128/2005 що виконувалась в ОДЕУ МОН України на замовлення Інституту трансуранових елементів Об'єднаного Дослідницького Центру Європейської Комісії (м. Карлсруе, Німеччина), а також були підтримані в рамках міжнародного наукового проекту U1R000 міжнародного наукового фонду Дж. Сороса. Розроблені методики розрахунку були впроваджені в комп'ютерному програмному комплексі SANA-N відділу екстремальних станів речовин Інституту проблем хімічної фізики РАН.

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної роботи є розробка нового підходу до прогнозування термодинамічних властивостей перспективних енергоємних речовин (фаз), які утворюються молекулярними кристалами в екстремальних умовах. Цей підхід заснований на поєднанні комп'ютерного моделювання Монте-Карло з використанням потенційних моделей, що калібровані за даними неемпіричних розрахунків, і теоретично обґрунтованих рівнянь стану, параметри яких визначаються за даними комп'ютерного моделювання.

Для досягнення цієї мети були поставлені та вирішені наступні завдання:

- Створення нового методу розрахунку термодинамічних властивостей сильно ангармонічних молекулярних кристалів, заснованого на узагальненні групового розкладу Майєра;
- Отримання теоретичного виразу для вільної енергії Гельмгольца, а також термічного та калоричного рівнянь стану сильно ангармонічного кристалу і перевірка їх точності;
- Вивчення внесків ангармонічних і кореляційних ефектів в теплофізичні властивості (теплове розширення, теплоємність, ізохорну теплопровідність) молекулярних кристалів у широкому діапазоні температур і тисків, включаючи лінії сублімації і плавлення;
- Розробка потенційних моделей взаємодії, необхідних для комп'ютерного моделювання полімеризованих атомарних систем (фуллериту C_{60} , структур $A7$ і CG полімерного азоту);

- Проведення комп'ютерного моделювання Монте-Карло структури і термодинамічних властивостей полімерних фаз A7 і CG твердого азоту в широкому інтервалі температур і тисків;
- Модифікація рівняння стану Мі-Грюнайзена з метою врахування особливостей поведінки полімерної CG-фази, виявлених у комп'ютерному експерименті Монте-Карло;
- Розрахунок ентропії аморфного полімерного азоту на основі даних моделювання Монте-Карло;
- Прогнозування P - T -залежності лінії фазового переходу молекулярний кристал - полімерний кристал в сильно стиснутому азоті;
- Визначення положення лінії плавлення полімерного азоту.

Об'єкт дослідження

- щільні молекулярні системи, здатні утворювати енергоємні стани, зокрема, їх полімерні фази при високих тисках.

Предмет дослідження

- структура, фазові діаграми і теплофізичні властивості твердого азоту і вуглецю, що полімеризуються при високій густині з утворенням енергоємних станів.

Методи дослідження:

Основними методами дослідження в роботі є теоретичні методи, в т.ч. метод, заснований на узагальненні групового розкладу Майєра, а також методи комп'ютерного моделювання Монте-Карло, що дозволяють отримувати теоретично обґрунтовані рівняння стану, необхідні для розрахунку властивостей і фазової рівноваги за участю енергоємних фаз, та безпосередньо розраховувати параметри структури і властивості кристалів при високих тисках і температурах.

Наукова новизна одержаних результатів

У роботі отримано ряд нових результатів, зокрема, **вперше:**

- Отримано теоретичне рівняння стану сильно ангармонічних кристалів, що враховує бінарні і потрійні кореляції між зміщеннями атомів і адекватно описує властивості кристалів в області високих температур і тисків;
- Запропонований та випробуваний на молекулах фуллерену C_{60} потенціал взаємодії, придатний для опису взаємодії кластерів в полімеризованих твердих тілах та розраховані на його основі термодинамічні властивості полімеризованого вуглецю C_{60} (фуллерита) у високотемпературній фазі, що має ГЦК структуру;
- Запропоновано потенційну модель, що описує взаємодію атомів азоту в полімерній A7 структурі та розраховані на базі цієї моделі термодинамічні властивості полімерної фази A7 твердого азоту при високих температурах і тиску та прогнозована P - T - залежність фазового переходу твердого молекулярного азоту в полімерну структуру A7;

- Розроблена потенційна модель, що описує взаємодію атомів азоту в полімерній CG структурі і враховує залежність енергій одинарних хімічних зв'язків від валентних кутів. На основі цієї моделі вперше проведені розрахунки структури і термодинамічних властивостей кристалічного і аморфного CG-полімерного азоту методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло;

- В процесі комп'ютерного моделювання Монте-Карло кристалічного і аморфного CG-полімерного азоту вперше було виявлено перехрещення ізотерм внаслідок ефекту від'ємного теплового розширення полімерного азоту, встановлено суттєвий вплив цього ефекту на конфігурацію фазової діаграми азоту в області високих тисків;

- Вперше розроблені рівняння стану полімерних A7- та CG-фаз твердого азоту на основі розробленої теорії. У поєднанні із запропонованим в роботі рівнянням стану молекулярної фази твердого азоту, ці рівняння застосовані для прогнозування положення ліній переходу з молекулярної до полімерної фази, а також лінії плавлення полімерного азоту, оцінені і зіставлені з експериментом об'єми співіснуючих фаз;

- Метод розрахунку ентропії, що використовує значення радіальної функції розподілу, розрахованої методом Монте-Карло, вперше застосований до аморфного твердого полімерного азоту; показана здатність цього методу відтворювати ефект від'ємного теплового розширення;

- Вперше прогнозована температурна залежність тиску фазового переходу твердого молекулярного азоту у полімерну CG-фазу, розраховані об'єми співіснуючих фаз і стрибок ентропії; з'ясовано роль структури в положенні лінії фазового переходу твердий молекулярний - твердий полімерний азот.

Крім того, в роботі отримали подальший розвиток і були вдосконалені ряд розрахункових методів та рівнянь:

- Метод групового розкладу Майєра був узагальнений та вперше застосований для опису одноатомних кристалів;

- Розроблена спеціалізована програма комп'ютерного моделювання Монте-Карло для розрахунку структури і термодинамічних властивостей полімерної фази твердого азоту;

- Запропонована модифікація рівняння стану Мі-Грюнайзена для опису особливостей полімерної CG фази зі змінним, залежним від густини параметром Грюнайзена;

- На основі теоретичного рівняння стану сильно ангармонічних кристалів розраховані та порівняні з даними Монте-Карло властивості Леннард-Джонсівського кристалу в широкому інтервалі приведених температур $T^* = 0.55 - 4.5$ і густин ($\rho^* = 0.69 - 1.39$), і на цій основі продемонстрована висока точність рівняння стану.

- Аналітична апроксимація вільної енергії Гельмгольца сильно ангармонічного кристала, що була запропонована Ван-дер-Хофом, була удосконалена та застосована у практичних розрахунках.

Отримані в роботі результати дозволили сформулювати такі наукові положення, які виносяться на захист:

- 1) Термодинамічні властивості ангармонічних одноатомних кристалів можуть бути адекватно описані теоретичним рівнянням стану, що виведене із запропонованого в роботі узагальнення групового розкладу Майєра та враховує не тільки ангармонізм коливань атомів, але також парні і потрійні кореляції між зміщеннями атомів з вузлів кристалічної ґратки;
- 2) Фаза високого тиску об'ємно полімеризованого азоту, що має CG-структуру, на відміну від шаруватої полімерної A7-структури, в області високих густин проявляє від'ємне теплове розширення, яке пояснюється жорсткістю направлених одинарних зв'язків, що утворюються в об'ємно-полімеризованій фазі.
- 3) Негативний нахил P - T -залежності лінії фазового переходу молекулярного кристалу азоту в полімерну CG-фазу, а також лінії плавлення полімерного азоту пояснюється від'ємним тепловим розширенням CG-фази.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій доводяться:

- використанням теоретично обґрунтованих рівнянь стану, виведених на основі методів статистичної фізики;
- детальним аналізом вкладів ангармонічних і кореляційних поправок в термодинамічні функції кристалів;
- застосуванням прямих методів комп'ютерного моделювання Монте-Карло, що не використовують припущень і наближень;
- зіставленням результатів розрахунків з наявними експериментальними даними і результатами комп'ютерних експериментів.

Наукове значення отриманих результатів

Доведена відповідність теоретичного рівняння стану сильно ангармонічних кристалів, що враховує бінарні і потрійні кореляції між зміщення частинок, результатам прямого комп'ютерного моделювання Леннард-Джонсівського кристала у всьому дослідженому інтервалі температур і тисків;

Інформація про вплив ангармонічних ефектів і міжатомних кореляцій, що отримана в роботі, дозволяє встановити межі застосування існуючих рівнянь стану в області високих температур і тисків, а також на лініях сублімації і плавлення.

Результати роботи суттєво уточнили фазову діаграму азоту при високих тисках, розраховані лінії фазового переходу та лінії плавлення добре узгоджуються з наявними нечисленними експериментальними даними.

Практичне значення отриманих результатів

Запропоновані рівняння стану апробовані в роботі на простих молекулярних кристалах (аргон, ксенон, молекулярний азот), знання умов появи яких в твердій фазі необхідні для того, щоб уникнути їх небажаного осадження у кріогенних установках.

Рівняння стану для полімерних структур (фуллерит C_{60} , полімерний азот) є робочими інструментами для розрахунку теплофізичних властивостей полімерних кристалів в області високих температур і тисків. Методика розрахунку термодинамічних властивостей полімеризованого азоту в області високих температур і тисків використовується в комп'ютерній системі SAHA-N Інституту проблем хімічної фізики РАН.

Отримані результати і методи, розвинені в дисертаційній роботі, можуть стимулювати подальше експериментальне і теоретичне дослідження теплофізичних властивостей інших речовин: сірки, фосфору та інших багатовалентних атомів, що утворюють полімерні і наноструктури. Вони також знайшли відображення в курсах лекцій, що читаються для студентів в ОНАХТ.

Особистий внесок здобувача

Дослідження, викладені в дисертації, були виконані особисто автором або за його безпосередньої участі на всіх етапах роботи. Більшість результатів, отриманих в дисертації, список яких наведено нижче, опубліковані особисто, без співавторів.

З робіт, опублікованих у співавторстві, в дисертацію включені лише ті результати, які належать особисто автору, або автору і його колегам на рівних підставах.

Отримані результати доповідалися автором особисто на міжнародних конференціях, симпозіумах, семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені автором на 25 наукових конференціях (в т.ч. 18-ти міжнародних):

- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2012), September 2-7, 2012, Odessa, Ukraine.
- Eighteenth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, June 25-29, 2012.
- XIII Російська конференція з теплофізичних властивостей речовин з міжнародною участю, Росія, Новосибірськ, 28.06 - 1.07, 2011 р.
- 5th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems», Kyiv, Ukraine, May 21-24, 2010.
- 8th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2010), July 26-31, 2010, Chernogolovka, Russia.
- XII Російська конференція з теплофізичних властивостей речовин, 7-10 жовтня 2008, Москва, Росія.

- 7th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2008), July 26-31, 2008, Wroclaw, Poland.
- 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2006), Kharkov, Ukraine. September 3 – 7, 2006.
- XI Російська конференція з теплофізичних властивостей речовин, 4-7 жовтня, 2005 року, Санкт-Петербург, Росія.
- 5th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2004), August 29 – September 4, 2004, Wroclaw, Poland.
- 4th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2002), October 27-31, 2002, Freising, Germany.
- Conference on Quantum Fluids and Solids, Konstanz, Germany, July 21-27, 2001.
- 3^d International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2000), August 29 - 4 September 2000, Szklarska Poreba, Poland.
- XLII EHPRG Meeting on Advances in High Pressure Research, Catania, Italy, September 7-11, 1998.
- 2^d International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-1997), September 1997, Polanica Zdroj, Poland.
- International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-1995), September 1995, Almaty, Kazakhstan.
- Міжнародна конференція з фізики високих тисків, Троїцьк, Росія, 1995.
- VIII Всесоюзний симпозіум з міжмолекулярної взаємодії і конформації молекул, Пушино, Росія, 19 - 21 травня 1986.
- Всесоюзні конференції «Кріокристали та квантові кристали», Академія наук України - Харків - Донецьк, 1993, 1991, 1989, 1985, 1983, 1981 pp.

Публікації. Основний зміст роботи знайшов відображення в 20 статтях, опублікованих у міжнародних та фахових виданнях та 14 доповідях, опублікованих у матеріалах та тезах наукових конференцій. Більшість цих робіт виконані особисто, без співавторів.

Структура та обсяг дисертації. Основний текст дисертації складається зі вступу, п'яти розділів та висновків загальним обсягом 273 сторінок, містить 64 рисунка та 26 таблиць. Три таблиці, що займають 81 сторінку, поміщені в додатки, список літератури включає 221 джерело. Оскільки розділи дисертації присвячені різним об'єктам і в них використовуються різні методи дослідження, кожен розділ починається зі вступного пункту, що містить необхідний огляд літератури та опис існуючих методів. Загальний обсяг дисертації становить 378 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведена коротка характеристика галузі досліджень, розкрито сутність наукової проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета і завдання роботи, її наукова новизна і практична цінність. Зміст роботи розкривається в п'яти основних розділах.

Перший розділ присвячений теоретичним методам дослідження теплофізичних властивостей сильно ангармонічних кристалічних твердих тіл.

Виконано огляд існуючих підходів до дослідження сильно ангармонічних кристалічних твердих тіл. Розглянуто традиційні методи урахування ангармонізму коливань ґратки кристалів, засновані на методі збурень, методи, що засновані на наближенні самоузгодженого поля і на кореляційній теорії кристалів. Описано напівемпіричні методи розрахунку, що базуються на модельних рівняннях стану. Показані межі застосовності розглянутих підходів і обґрунтовується необхідність розвитку нових напрямків дослідження, здатних адекватно описати сильно ангармонічні кристали в екстремальних умовах.

Викладено розвинений в роботі метод розрахунку вільної енергії Гельмгольца, заснований на узагальненні Майєровського групового розкладу на тверді тіла. Тут вводяться основні розрахункові співвідношення і результати, використані в наступних розділах дисертації.

Для ангармонічного кристала, всі вузли якого, що задаються векторами $\mathbf{R}_i$, зайняті частинками $i=1\dots N$, взаємодіючими попарно-адитивно із заданим центральним потенціалом взаємодії $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, введені визначення:

- одночасткового потенціалу, що представляє собою потенційну енергію частинки $u_1(\Delta\mathbf{r})$ в полі статичного оточення та залежить тільки від вектора

$\Delta\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$ зміщення цієї частинки з вузла ґратки;

- парного кореляційного потенціалу

$$w_{ij} = \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \Delta\mathbf{r}_i - \Delta\mathbf{r}_j|) - \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \Delta\mathbf{r}_i|) - \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j - \Delta\mathbf{r}_j|) + \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|).$$

Розглянуто основні положення методу розкладу по малому параметру, який представляє собою відношення вільного об'єму

$$v_f = \int_v e^{-u_1(\Delta\mathbf{r})/kT} d\mathbf{r}$$

до об'єму комірки Вігнера-Зейтца v_1 . Тут і у подальшому k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура. Це відношення залишається малим у всій області існування ідеального класичного кристалу.

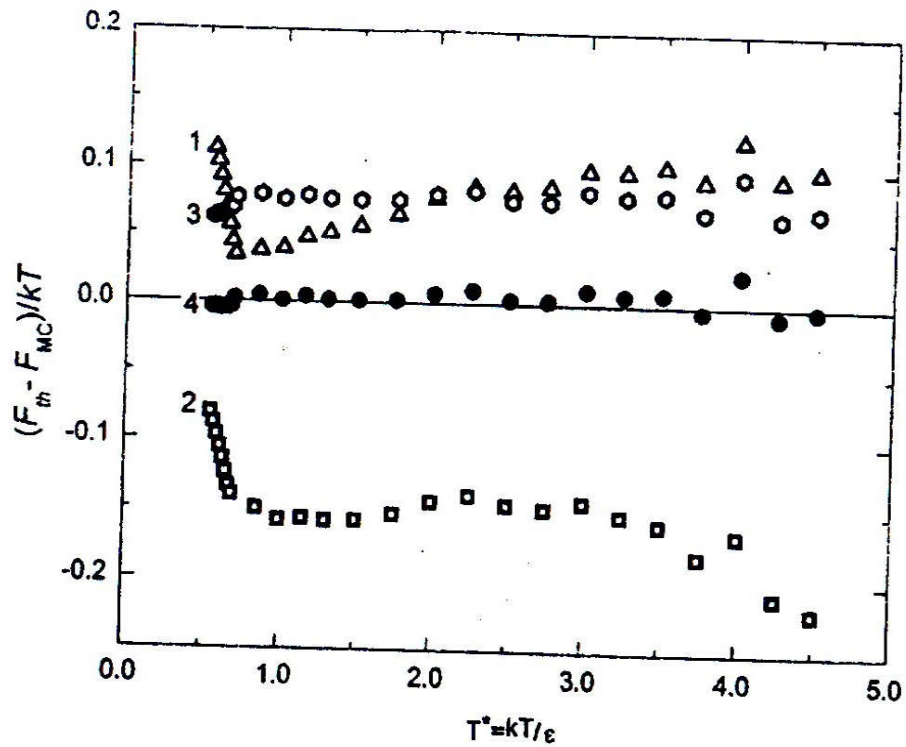


Рис.1. Відхилення розрахованої абсолютної вільної енергії Гельмгольца від даних Монте-Карло на лініях сублімації і плавлення в залежності від приведеної температури. 1 – (Δ) гармонічне наближення; 2 – ($\square$) теорія вільного об'єму без кореляцій; 3 – ($\circ$) із урахуванням тільки парних кореляцій; 4 – ($\bullet$) із урахуванням парних і потрійних кореляцій

За аналогією з оригінальною роботою Майєра та Монтролла, вводиться функція $f_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^{-w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)/kT} - 1$, що містить замість парного потенціалу взаємодії між атомами парний кореляційний потенціал w_{ij} .

Вільна енергія Гельмгольца записується як ряд вкладів, що містять парні, потрійні, ... кореляційні поправки:

$$F_N(V, T) = F_N^{(1)}(V, T) - NkT(W_2 + W_3 + \dots),$$

де $F_N^{(1)}(V, T)$ являє собою вільну енергію Гельмгольца в ейнштейнівському (одночастковому) наближенні, а величини $W_2, W_3, \dots$ враховують відповідно подвійні, потрійні і т.д. кореляції між зміщеннями атомів з вузлів ґратки.

Вклад парних кореляцій має вигляд:

$$W_2 = \frac{1}{2v_f^2} \sum_{j>1} \int_{v_i} \int_{v_j} f_{1j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) e^{-[u_1(\mathbf{r}_1) + u_1(\mathbf{r}_j)]/kT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_j.$$

Запропонований підхід дозволив вперше розрахувати і оцінити також внесок потрійних кореляцій між зміщеннями атомів:

$$W_3 = \frac{1}{6v_f^3} \sum_{j>1} \sum_{\substack{k>1 \\ k \neq j}} \int_{v_j} \int_{v_k} f_{1j}(r_1, r_j) f_{1k}(r_1, r_k) (3 + f_{jk}(r_j, r_k)) e^{-[u_1(r_1) + u_j(r_j) + u_k(r_k)]/kT} dr_1 dr_j dr_k$$

Тут підсумовування по j і k враховує відмінності в положеннях оточуючих атомів, а інтегрування проводиться в межах комірок кристала, що відповідають атомам.

Розглянуто внесок ангармонізму коливань, парних W_2 та потрійних W_3 кореляцій між зміщеннями частинок в термодинаміку і структуру ангармонічних кристалів.

Для перевірки ефективності запропонованого методу розрахунку вільної енергії може бути використано зіставлення із результатами комп'ютерного моделювання, наприклад для Леннард-Джонсівського кристалу (ЛДК) - класичної системи, яка зазвичай використовується для перевірки якості і точності теоретичних рівнянь стану.

Точність теоретичного рівняння стану була перевірена порівнянням з наявними даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло, що були проведені Баррозу і Феррейра. Величини v_f , W_2 , W_3 та вільна енергія Гельмгольца для ЛДК були знайдені чисельно із застосуванням формул чисельного інтегрування Гауса і Чебишева-Ерміта найвищої алгебраїчної точності.

Інтеграл у виразі вільного об'єму v_f має порівняно низьку кратність (три) і високий ступінь симетрії підінтегральної функції, тому була використана формула Гауса з великим числом вузлів. Використовувалася сферична система координат, 50 вузлів по радіальній координаті і по 32 вузла уздовж кожної з кутових координат, точність розрахунку при цьому склала близько 0.1%.

Інтеграли у виразах кореляційних поправок W_2 і W_3 мають, відповідно, кратності шість і дев'ять, а також більш складні підінтегральні вирази. Тому вони були розраховані з використанням схеми Чебишева - Ерміта з ваговою функцією $\exp(-x^2)$ і n вузлами уздовж кожної координати. Суми за індивідуальними атомами були замінені сумами по координаційним сферам. Урахування двох координаційних сфер виявилось достатнім, щоб забезпечити необхідну точність розрахунку. У проведених розрахунках, при допустимій похибці близько 0.5% були прийняті $n = 16$ для W_2 , і $n = 8$ для W_3 .

Термічне і калоричне рівняння стану (тиск і внутрішня енергія) були отримані диференціюванням вільної енергії Гельмгольца по густині і температурі і прямим обчисленням відповідних інтегралів. Розрахунки були проведені в інтервалі температур $T^* = 0.55 \dots 4.5$ та діапазоні приведених густин $\rho^* = 0.96 \dots 1.39$.

Вільна енергія Гельмгольца порівнюється з даними Монте-Карло на Рис.1. Як видно, спостерігається практично повний збіг теоретичних розрахунків з найбільш точними даними комп'ютерного експерименту.

Приведена ентропія, внутрішня енергія і тиск також були зіставлені з даними Монте-Карло на лініях плавлення і сублімації, де внесок ангармонізму найбільш істотний. Тут також було відзначено відмінну згоду теоретичних розрахунків з даними комп'ютерного експерименту, якщо враховуються як парні, так і потрійні кореляції. Тим самим була доведена адекватність опису термодинамічних властивостей ЛДК теоретичним рівнянням стану.

Теоретичне рівняння стану, що враховує подвійні і потрійні кореляції в зміщення атомів з вузлів ґратки, може спрогнозувати все термодинамічні властивості ЛДК з великою точністю в широкому діапазоні температур і густин, але проведення точних розрахунків всіх вкладів у вільну енергію, що описане вище, та пов'язане з обчисленням багатовимірних інтегралів, потребує спеціальних методів чисельного інтегрування і великих витрат комп'ютерного часу.

Для проведення практичних розрахунків в роботі була запропонована аналітична апроксимація рівняння для вільної енергії Гельмгольца сильно ангармонічного кристала. Воно було записано в простій аналітичній формі, подібної до тієї, яка була запропонована Ван-дер-Хофом:

$$f(\rho^*, T^*) = u^{(0)*}(\rho^*) - \frac{3}{2} T^* \ln T^* - \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m=2}^{m_{\max}} \frac{a_{nm}}{m-1} \rho^{*n} T^{*m} + T^* \sum_{n=0}^3 \frac{b_n}{n+1} \rho^{*n+1} + c T^*,$$

де $f(\rho^*, T^*) = F_N(\rho^*, T^*) / N\varepsilon$; $T^* = kT/\varepsilon$; $\rho^* = N\sigma^3/V$ - відповідно, вільна енергія Гельмгольца, температура і густина, приведені до параметрів потенціалу Леннард-Джонса.

Тиск (термічне рівняння стану), внутрішня енергія (калоричне рівняння стану) і ентропія можуть бути легко обчислені диференціюванням вільної енергії Гельмгольца по об'єму і температурі: $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, $U = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_T$.

У даній роботі були розширені межі застосування рівняння Ван-дер-Хофа. Верхня межа індексу $n_{\max}$ була збільшена і усі коефіцієнти були знайдені шляхом мінімізації розбіжностей між прогнозами теоретичного рівняння і аналітичного рівняння стану, що наближує його.

Аналітична форма рівняння стану була використана для розрахунку термодинамічних властивостей отверділих інертних газів. Звернення до аналітичній формі рівняння стану значно скорочує час розрахунку термодинамічних властивостей. Наводяться результати розрахунків термодинамічних функцій кристалічної фази ксенону на лінії плавлення.

Порівняння розрахованих значень питомого об'єму, ентальпії та ентропії з наявними експериментальними даними показує їх хорошу згоду при низьких температурах (поблизу потрійної точки). Водночас наведені результати істотно розширюють діапазон температур аж до кімнатної.

На основі порівняння прогнозів теорії і даних експерименту для твердого ксенону було встановлено спадання похідної тиску по температурі зі збільшенням об'єму і температури. Рівняння стану ідеального кристала не враховує внесок вакансій в області потрійної точки, така оцінка була виконана в роботі незалежно. Ефект утворення вакансій суттєво не змінює висновків, які можна зробити на основі рівняння стану ідеального кристала: похідна тиску по температурі слабо убиває із збільшенням об'єму і температури поблизу потрійної точки кристалів елементів нульової групи. Результати розрахунку властивостей ЛДК в табличному вигляді представлені в додатку до дисертації.

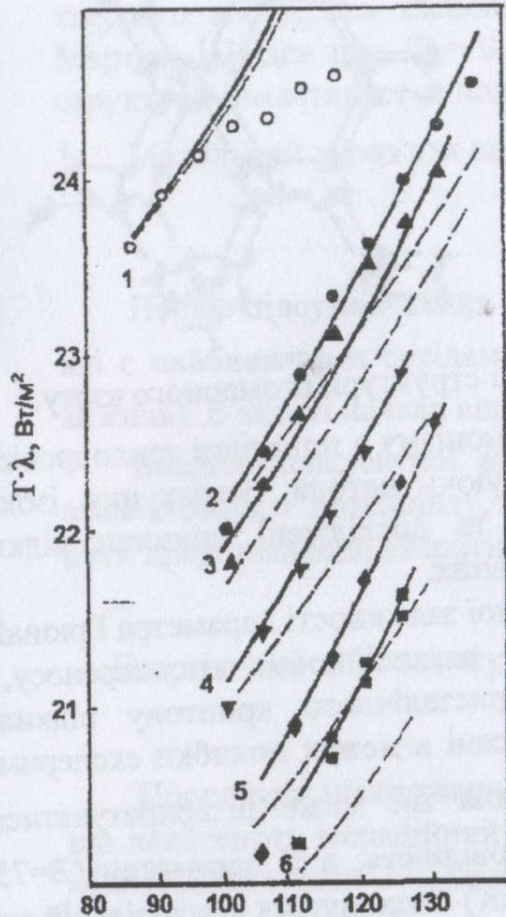


Рис.2. Ізохорна теплопровідність твердого криптоу на шести ізохорах. Порівняння розрахунку і експерименту.

Теплопровідність твердого криптоу була розрахована за рівнянням Лейбфріда - Шлемана:

$$\lambda = \frac{3\sqrt[3]{4}}{10\pi^2} \left(\frac{k}{\hbar} \right)^3 \frac{m\theta_D^3 V^{1/3}}{\gamma^2 T}.$$

При цьому було враховано, що термічний параметр Грюнайзена $\gamma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{V}{C_V}$,

що входить сюди, є величиною, яка залежить від густини і температури.

Параметр Грюнайзена був розрахований за запропонованим у роботі рівнянням стану для ангармонічних кристалів. На Рис.2 результати порівнюються з наявними експериментальними даними, отриманими у ФТІНТ НАНУ. Добре узгодження з експериментом дозволило переглянути гіпотезу про істотний вклад вакансійного теплопереносу в цій системі, що висувалася рядом авторів раніше.

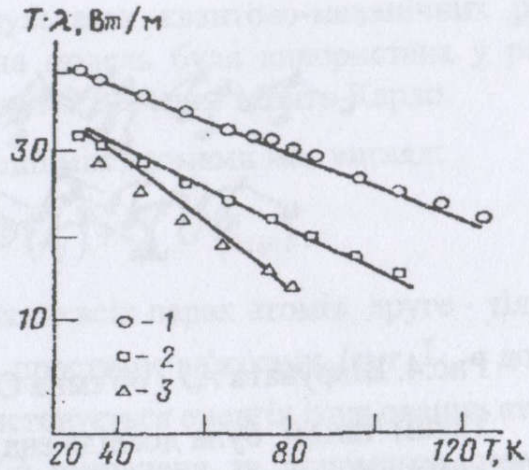


Рис.3. Температурна залежність теплопровідності кристалів елементів нульової групи. Суцільна лінія - розрахунок. Експеримент: 1 - ксенон; 2 - криптон; 3 - аргон.

Зазвичай відхилення температурної залежності теплопровідності на ізохорі від зворотної трактується як наявність додаткових механізмів переносу (наприклад, вакансійного).

У роботі було досліджено вплив ангармонічних ефектів на поведінку ізохорної теплопровідності на лініях плавлення і сублімації і показано, що ці ефекти можуть відігравати істотну роль.

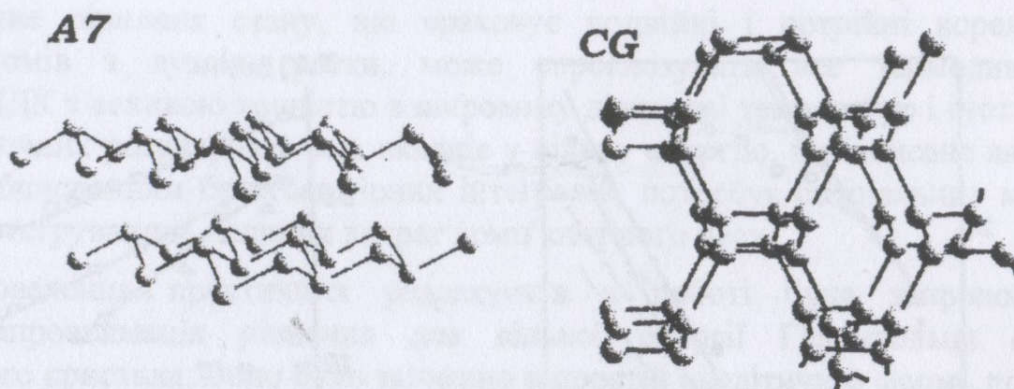


Рис.4. Шарувата A7 і об'ємна CG полімерні структури атомарного азоту.

Таким чином, була досліджена роль ангармонізму в поведінці теплопровідності одноатомних кристалів. Обговорюються існуючі методи розрахунку ізохорної теплопровідності отверділих інертних газів та досліджені причини відхилення розрахованих значень від експериментальних даних.

Було показано, що врахування температурної залежності параметра Грюнайзена призводить до різкого зменшення вкладу вакансійного теплопереносу, що виділяється з даних експерименту. Для кристалічного криптону відхилення експерименту від розрахунку (Рис.2) були описані в межах похибки експерименту залежністю $\Delta\lambda = T^{-2} \exp\{A(V) - B/T\}$. Величина $\Delta\lambda$ може інтерпретуватися як внесок вакансійного теплопереносу в теплопровідність, а її параметри ($B=750$ К; $A(V) = 1.43 \cdot V - 31.7$; (T - К, V - см³/моль, λ - Вт/мК) знаходяться в задовільній згоді з оцінками, що зроблені на основі моделі дифузійного переносу тепла вакансіями. Цей підхід дозволив адекватно описати також теплопровідність інших кристалів отверділих благородних газів (Рис.3).

Другий розділ дисертації присвячений комп'ютерному моделюванню твердих полімерних фаз азоту.

Оцінки Мак-Махана і Ле Сара, а також Мартіна і Нідса щодо стійкості атомарної фази азоту, які були зроблені на основі неемпіричних квантово-механічних розрахунків, показали, що ряд атомарних структур при високих тисках мають меншу енергію, ніж молекулярні. Дано огляд нещодавніх теоретичних і експериментальних досліджень структури і властивостей полімерного (атомарного) азоту.

Перехід з молекулярної в атомарну структуру може інтерпретуватися як розрив потрійного хімічного зв'язку в N₂ з утворенням трьох простих хімічних зв'язків з трьома найближчими сусідами в полімерній структурі (Рис.4).

Першою полімерною структурою твердого азоту, що була досліджена, була структура A7. Структура A7 являє собою модифікацію простої кубічної ґратки, що складається з двох ГЦК підґраток, у якій одна з них зміщується щодо іншої в напрямку [111]. При цьому у кожного атома утворюється перша координаційна сфера з трьох найближчих сусідів.

В роботі вперше була запропонована потенційна модель полімерної фази А7 твердого азоту, яка заснована на результатах квантово-механічних розрахунків Мартіна і Нідса при $T = 0$. Потенційна модель була використана у розрахунках структури і властивостей полімерної фази А7 методом Монте-Карло.

Модельний вираз для енергії взаємодії між атомами має вигляд:

$$U_N = \sum \Phi(r_{ij}) + \sum U(L_{ij}).$$

Перше підсумовування проводиться по всіх парах атомів, друге - тільки по тих, які є найближчими сусідами і зв'язані простими зв'язками (тут L_{ij} - довжини цих зв'язків). В якості начала відліку використовується енергія ізольованих атомів.

Енергія невалентної взаємодії $\Phi(r)$ визначена за допомогою неемпіричного атом-атомного потенціалу, що на коротких відстанях з хорошою точністю може бути представлений зворотно-ступеневою функцією:

$$\Phi(r) = Ar^{-6.5}.$$

Енергія хімічного зв'язку була наближена у вигляді

$$U(L) = -B \exp\{-bL\}.$$

Процедура знаходження параметрів цієї функції складалася з декількох етапів, що включають ітераційний процес, пов'язаний з визначенням рівноважної відстані між найближчими сусідами. В результаті були отримані значення $B/k = 6.6 \cdot 10^5 \text{ К}$, $b = 1.52 \text{ \AA}^{-1}$.

На основі цієї потенційної моделі була відтворена розрахункова енергія статичної ґратки А7 і були прогнозовані термодинамічні властивості полімерної фази при ненульових температурах.

Для розрахунку радіальної функції розподілу і термодинамічних властивостей полімерної фази твердого азоту була спеціально розроблена програма моделювання Монте-Карло, в основі якої лежить класичний алгоритм Метрополіса і періодичні граничні умови.

Спочатку в основній комірці Монте-Карло у вузлах простої кубічної ґратки розміщувалося 512 атомів. Потім одна з ГЦК-підґраток цієї ґратки зміщувалася у напрямку [111] до положення мінімуму потенційної енергії, що відповідає структурі А7. Хімічні зв'язки фіксувалися між найближчими сусідами (по три на кожен атом), вони утворювали паралельні просторові шари зв'язаних атомів (Рис.4). Обчислення були проведені на трьох ізотермах і п'яти значеннях питомих об'ємів. Їх результати обговорюються і аналізуються в наступних розділах роботи.

Властивості кристалічної полімерної *cubic gauche* (CG) -фази азоту також були досліджені в роботі методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло.

Інтерес до дослідження цієї структури виник у зв'язку з тим, що більш пізні квантово-механічні розрахунки Мейо, Янга і МакМахана показали, що просторова полімерна структура CG атомарного азоту при високому тиску і $T = 0$ стійкіша, ніж структура А7. Пізніше це було підтверджено експериментально в роботах М.Еремця.

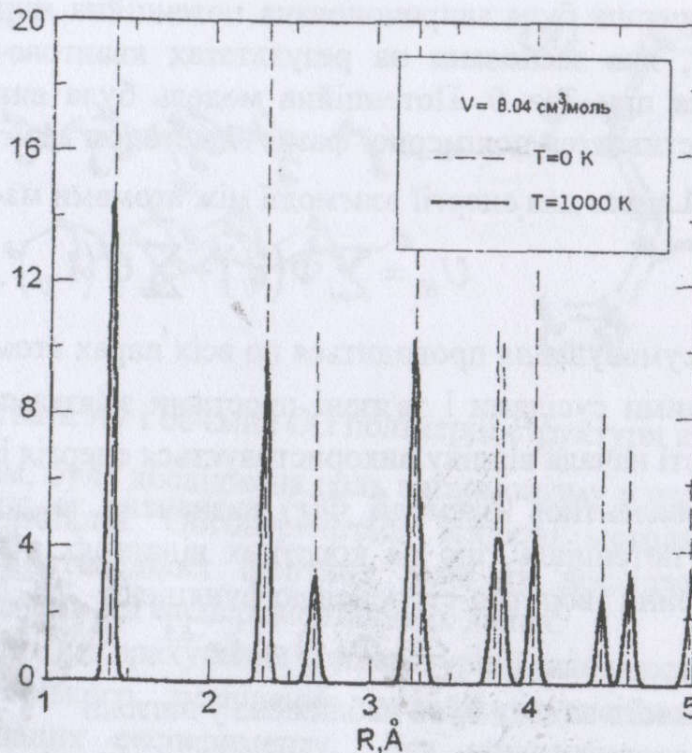


Рис.5. РФР полімерного азоту у кристалічній фазі. Суцільні лінії - розрахунок Монте-Карло при $T = 1000$ K, $V = 8.04$ см³/моль, штрихові лінії показують положення координаційних сфер в структурі CG при $T = 0$.

В роботі була запропонована нова потенційна модель, що представляє повну енергію CG-кристалу функцією міжатомних відстаней, довжин хімічних зв'язків і валентних кутів між атоми:

$$U_N = \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} U(L_{ij}, \theta_i, \theta_j)$$

Для опису невалентних взаємодій була застосована та ж функція $\Phi(r_{ij})$. Вклад невалентної взаємодії в U_N відповідає всім парам незв'язаних атомів в кристалі.

Валентна ж взаємодія, що існує тільки між зв'язаними атомами, була описана функцією $U(L_{ij}, \theta_i, \theta_j)$, що залежить як від відстаней L_{ij} між ними, так і валентних кутів θ_i, θ_j .

Калібрування моделі було засновано на результатах квантово-механічних розрахунків. Модель була застосована для прогнозування властивостей твердого азоту при високих температурах і тиску.

Комп'ютерне моделювання Монте-Карло було проведено в NVT-ансамблі для 512 частинок, що утворюють CG структуру. Рівноважна конфігурація, яка була досягнута, відповідає статичної ґратці при $T = 0$. Був застосований стандартний алгоритм Метрополіса, визначена середня довжина зв'язку, середній валентний кут, радіальні функції розподілу (Рис.5). Також були розраховані термодинамічні властивості полімерного азоту: тиск, енергія, коефіцієнт об'ємного розширення, стисливість, теплоємність і швидкість звуку.

Таблиця 1.

Результати моделювання Монте-Карло на трьох ізотермах $T = 500$ K, $T = 1000$ K та $T = 1500$ K і п'яти ізохорах $V = 8.5, 8.0, 7.5, 7.0, 6.5$ см³/моль: тиск (P , ГПа), внутрішня енергія (E/k , 10³ K), коефіцієнт об'ємного розширення (α_p , 10⁻³ K⁻¹), коефіцієнт ізотермічної стисливості (β_T , ГПа⁻¹), теплоємності (C_V/R) та (C_P/R) і швидкість звуку (a , км/с), а також оцінені абсолютні похибки обчислення тиску та енергії

V	P	ΔP	E	ΔE	α_p	β_T	C_V/R	C_P/R	a
$T=500$ K									
8.5	-26.74	0.01	-43.266	0.0005	0.033	0.0021	2.983	3.118	12.39
8.0	10.96	0.01	-43.774	0.0005	0.020	0.0014	3.035	3.099	14.26
7.5	60.90	0.02	-42.855	0.0005	0.0063	0.0013	3.064	3.072	14.65
7.0	113.90	0.02	-40.277	0.0004	0.0004	0.0014	3.059	3.061	13.46
6.5	164.60	0.004	-36.039	0.0005	-0.0101	0.0017	3.021	3.037	12.08
$T=1000$ K									
8.5	-18.21	0.02	-41.752	0.0011	0.0355	0.0022	3.008	3.297	12.20
8.0	16.91	0.02	-42.255	0.0011	0.0189	0.0015	3.047	3.165	14.26
7.5	63.92	0.03	-41.323	0.0011	0.0096	0.0013	3.045	3.080	14.57
7.0	113.92	0.04	-38.729	0.0011	-0.0035	0.0016	3.113	3.118	12.70
6.5	161.23	0.05	-34.470	0.0011	-0.0172	0.0018	3.183	3.251	11.67
$T=1500$ K									
8.5	-9.94	0.02	-40.149	0.0016	0.040	0.0024	3.068	3.522	12.01
8.0	22.76	0.03	-40.710	0.0016	0.0175	0.0018	3.080	3.235	13.10
7.5	66.53	0.04	-39.761	0.0017	0.0090	0.0017	3.160	3.201	12.95
7.0	113.51	0.05	-37.139	0.0017	-0.0020	0.0013	3.251	3.257	13.94
6.5	157.60	0.06	-32.822	0.0018	-0.0195	0.0021	3.484	3.595	10.81

Результати розрахунку наведені в Табл.1. При цьому вперше було виявлено, що із зростанням густини виникають особливості в поведінці теплофізичних характеристик CG-кристалу. Насамперед, об'ємний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ зменшується з ростом тиску і при високій густині стає від'ємним.

При цьому термічний параметр Грюнайзена $\gamma_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{V}{C_V}$ практично не залежить від температури і лінійно убиває зі зростанням густини, а ангармонічні вклади в теплоємність і стисливість зростають. У роботі показано, що ці особливості зв'язані зі специфічним характером взаємодії зв'язаних атомів в CG-гратці.

Просторова структура з досить жорсткими зв'язками має тенденцію до збільшення валентних кутів при підвищенні температури. Середні відстані між незв'язаними атомами зменшуються швидше, ніж ростуть довжини зв'язків. В результаті при високій густині об'єм кристала зменшується з ростом температури.

V618548

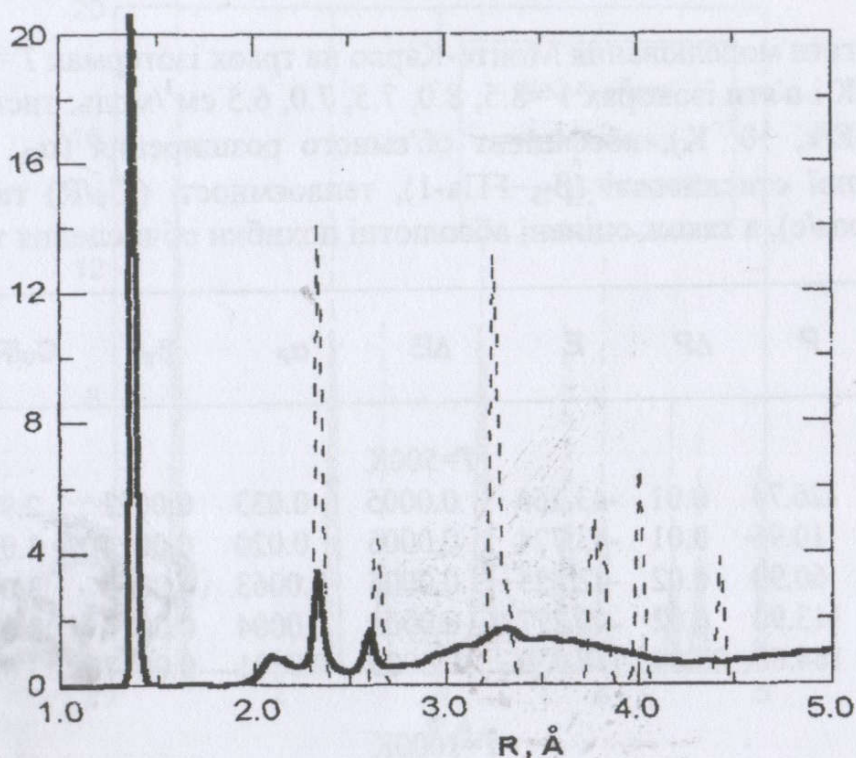


Рис.6. Радіальна функція розподілу полімерного азоту. Суцільна лінія - аморфний стан, штрихова лінія - кристал.

Таким чином, від'ємне теплове розширення пояснюється жорсткістю спрямованих одинарних зв'язків, що утворюються в об'ємно-полімеризованій фазі.

Ця особливість може відігравати істотну роль в оцінці відносної стабільності різних кристалічних структур і в прогнозуванні поліморфних фазових переходів при високих температурах і тиску.

Для дослідження термодинамічних властивостей твердого аморфного полімерного азоту, виявленого в експериментах групи Хемлі і Гончарова, в дисертації був вперше застосований метод комп'ютерного моделювання Монте-Карло.

Моделювання аморфного стану проводилося з використанням тієї ж програми розрахунку Монте-Карло, яка була розроблена для дослідження кристалічної CG-фази. Розрахунки починалися при дуже високій температурі, значно вище температури плавлення. Після деякого періоду дальній порядок зникав і тверде тіло плавилось. Хімічні зв'язки між атомами фіксувалися на протязі всього експерименту, та контролювалася умова, що відстані між зв'язаними атомами не перевищуватимуть 2.5 Å.

Після цього система гартувалась (температура раптово знижувалася до кімнатної) і процес моделювання тривав. Було показано, що після 2000-3000 кроків на атом досягався новий стан, що мав стійку аморфну структуру.

Далекий порядок в аморфному стані втрачений, але ближній порядок, утворений найближчими (зв'язаними) атомами, явно видний (Рис.6). Друга координаційна сфера, утворена найближчими незв'язаними атомами, також яскраво виражена, хоча і менш помітна, ніж у кристалічній структурі.

Порівняння властивостей кристалічного і аморфного полімерного азоту за даними моделювання Монте-Карло

Температура		300 K	500 K	Δ
Коефіцієнт теплового розширення, K^{-1}	Кристал	-0.018	-0.014	0.002
	Аморфний	-0.011	-0.003	
Ізотермічна стисливість, ГПа^{-1}	Кристал	0.0017	0.0018	0.0001
	Аморфний	0.0015	0.0012	
Теплоємність C_v/R	Кристал	3.07	3.10	0.003
	Аморфний	3.11	3.13	
Середній валентний кут, градусів	Кристал	106.3	106.2	0.20
	Аморфний	103.6	105.4	
Середня довжина хімічного зв'язку $\langle L \rangle$, Å	Кристал	1.37	1.38	0.02
	Аморфний	1.52	1.42	

Фактично аморфний твердий азот, що був досліджений у роботі, є метастабільним станом, властивості якого залежать від замороженої структури, успадкованої від високотемпературного розплаву, і може мати властивості, відмінні від полімерного кристалічного CG-азоту.

У Табл.2 представлено порівняння результатів розрахунку теплофізичних властивостей аморфного і кристалічного полімерного азоту, а також оцінена абсолютна похибка їх визначення. Знайдено, що при $T=300\text{ K}$ і $V=6\text{ см}^3/\text{моль}$ усі термодинамічні характеристики стабілізуються швидко і залишаються постійними вплині часу комп'ютерного моделювання. Сталість теплоємності також є важливою характеристикою стабільності аморфного стану. При високих температурах і об'ємах цього ефекту немає. Розрахунки, проведені при $T=1000\text{ K}$ продемонстрували нестабільність аморфного твердого тіла.

У третьому розділі дисертації розглядаються завдання обчислення термодинамічних властивостей полімерної структури, що зустрічається в повністю полімеризованому кристалі, в якому атоми, зв'язані одинарними хімічними зв'язками, утворюють глобулярні супермолекули. Такі наноструктури поведуться подібно великим псевдосферичним молекулам, що взаємодіють один з одним за допомогою відносно слабких Ван-дер-Ваальсових сил.

Викладена історія дослідження структури і властивостей фуллерита - кристалу, утвореного молекулами фуллерену C_{60} . Поставлена задача теоретичного опису фуллерита на основі простої потенційної моделі.

Описана модель взаємодії глобулярних кластерів, яка була запропонована і випробувана на молекулах фуллерену C_{60} . Запропонований потенціал взаємодії є придатним для опису взаємодії також інших типів кластерів у полімеризованих твердих тілах.

Таблиця 3.

Температурна залежність густини ρ , ізотермічної стисливості β_T , термічного тиску P_T і коефіцієнта теплового розширення α_P фуллерита C_{60}

T, K	ρ , г/см ³	β_T , кбар ⁻¹	P_T , кбар	α_P , 10 ⁻⁵ K ⁻¹
250	1.661	0.0070	1.24	3.46
300	1.658	0.0073	1.47	3.56
350	1.655	0.0075	1.70	3.66
400	1.652	0.0078	1.92	3.76
500	1.645	0.0084	2.35	3.96
1000	1.613	0.0104	3.21	3.32

Цей потенціал являє собою усереднений по орієнтаціям молекул C_{60} потенціал взаємодії атомів вуглецю C - C, що входять до складу різних молекул C_{60} .

Було показано, що при описі взаємодії C - C потенціалом (12-6) Леннарда-Джонса, цей усереднений по орієнтаціям потенціал може бути з хорошою точністю описаний потенціалом Леннарда-Джонса (43-9):

$$\Phi(r) = 1.9133 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{43} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^9 \right]$$

з параметрами $\varepsilon/k = 3220$ K; $\sigma = 9,593$ Å. Запропонований потенціал показав свою ефективність і був неодноразово використаний іншими авторами в розрахунках властивостей фуллерита. У даній роботі він був застосований для побудови рівняння стану фуллериту C_{60} .

Описаний метод розрахунку термодинамічних властивостей високотемпературної ГЦК фази фуллериту, що враховує ангармонізм коливань молекул C_{60} .

Рівняння стану, запропоноване для отверділих інертних газів, було модифіковано і застосовано для розрахунку термодинамічних властивостей твердого фуллериту C_{60} .

У першому наближенні теорії вільна енергія Гельмгольца має вигляд:

$$F_{C_{60}}(T, V) = F_{lat}^{(id)} + U_{C_{60}}^{rep}(R_0) - kT \ln \left(\frac{v_f^{(C_{60})}}{v} \right),$$

де $F_{lat}^{(id)}$ - вільна енергія ідеального граткового газу, що складається з молекул C_{60} ; $U_{C_{60}}^{rep}(R_0)$ - енергія статичної ГЦК гратки; $v_f^{(C_{60})}$ - вільний об'єм, обчислений для того ж потенціалу з урахуванням першої ангармонічної поправки:

У Табл.3 наведені розрахункові оцінки термодинамічних властивостей фуллерита при атмосферному тиску в діапазоні температур 250 - 1000K. Детальні таблиці термодинамічних функцій фуллерита приведені у додатку до дисертації.

В роботі запропонована також проста модель для пояснення переходу фуллерита в надтверду фазу високого тиску, що спостерігалася в експерименті. Властивості цієї фази були пояснені на основі гіпотези про наступну стадію полімеризації вуглецю в фуллериті, пов'язану з утворенням хімічних зв'язків між молекулами C_{60} .

Передбачається, що процес полімеризації фуллерита відбувається внаслідок розриву подвійних зв'язків між атомами вуглецю в молекулі фуллерену та утворення одинарних зв'язків між сусідніми молекулами C_{60} . Усі міжатомні зв'язки, що утворюються, вважаються ненаправленими, їх параметри відповідають структурі алмазу і можуть бути описані потенціалом Морзе.

Параметри цього потенціалу були отримані з даних про структуру, енергії, довжину зв'язків і стисливості алмазу.

Використаний метод був застосований для оцінки області стабільності надтвердої фази фуллерену. Тиск переходу з молекулярної фази у фазу високого тиску і стрибок об'єму були знайдені побудовою подвійній дотичній до кривих залежності вільних енергій фаз як функцій об'єму.

Оцінена густина фази високого тиску (2.7 г/см^3) знаходиться в розумній згоді з експериментом, стрибок об'єму становить $0.1 \text{ см}^3/\text{моль}$. Разом з тим оцінений тиск переходу виявляється значно нижче виміряного, що можливо пояснюється великим бар'єром і значною областю метастабільності фуллериту.

Комп'ютерне моделювання було також застосоване до дослідження процесів утворення глобулярних структур в іонних кристалах. Стабільні кристалічні структури, сформовані з повністю полімеризованих глобулярних молекул, подібних C_{60} , можуть утворюватися не тільки за рахунок ковалентних зв'язків, що насичуються, але і за рахунок сильних притягальних взаємодій, відповідальних за утворення іонних зв'язків між багатовалентними елементами.

Формування таких структур було вивчене за допомогою тієї ж процедури, що була розроблена для дослідження процесу аморфізації полімерного кристалу азоту. У процесі швидкого енергетичного впливу - теплового шоку (короткого періоду перегріву, який призводить до температури, що значно вище температури плавлення, з подальшим швидким загартуванням) спостерігалася формування стійких наноструктур - глобулярних кластерів. Енергії створення різних типів глобулярних кластерів та їх стабілізація в надстехіометричних твердих кристалах UO_{2+x} були досліджені як в статичних, так і в динамічних умовах.

У четвертім розділі дисертації описані рівняння стану, запропоновані в роботі для розрахунку властивостей атомарних (полімерних) і молекулярних кристалів, що потім використані в наступному розділі дисертації для прогнозування положення ліній фазових переходів з перерозподілом хімічних зв'язків і положення лінії плавлення полімерного азоту.

Дано короткий огляд робіт, присвячених проблемі рівняння стану сильно стиснутих твердих тіл. Можливість прогнозування умов, в яких молекулярні

кристали утворюють енергоємні фази, тісно пов'язана із загальною проблемою побудови рівнянь стану сильно стиснутих твердих тіл.

У задачах опису експериментальних даних в екстремальних умовах, зокрема при обробці даних стиснення твердих тіл, багато простих рівнянь стану призводять до неправильної передачі співвідношень між тепловими складовими тисків і енергій. Розглянуто основні проблеми, що виникають при розробці рівняння стану сильно стиснутих твердих тіл, виділені основні напрямки у їх вирішенні, обговорюються їх переваги та недоліки.

Приведена потенційна модель, що запропонована у роботі, та засноване на ній рівняння стану молекулярної фази високого тиску твердого азоту.

Використовувалася атом-атомна силова модель молекулярного кристалу, яка враховує невалентне відштовхування усіх атомів і додаткове валентне притягнення атомів, зв'язаних потрійним зв'язком в молекулах.

$$U_{mol} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Phi(r_{ij}) + \sum_{k=1}^N \Delta U_{mol}(L_k).$$

Для розрахунку властивостей молекулярної фази використовувалося рівняння стану класичного кристалу, застосовне в області високих температур і тисків. Вільна енергія була виражена через параметр ґратки, значення ґраткових сум і параметри потенціалів взаємодії. Передбачалося, що структура молекулярної фази азоту високого тиску аналогічна структурі β -фази кисню O_2 .

Рівняння стану молекулярного азоту представлено в першому наближенні теорії вільного об'єму. Це рівняння стану було застосоване у наступному розділі в розрахунках фазової рівноваги.

У дисертаційній роботі було розроблене також рівняння стану атомарної кристалічної фази азоту, що має структуру А7.

Для опису структури А7 використовувалася запропонована в роботі потенційна модель, що описана в другому розділі дисертації. Рівняння для вільної енергії Гельмгольца кристалу має вигляд:

$$F = F_{lat}^{(id)} + U_{rep} + \frac{2}{3} \Delta U_1(L_0) - kT \ln \frac{v_f^{(at)}}{v_1}.$$

Тут $F_{lat}^{(id)}$ - вільна енергія ідеальної кристалічної ґратки, $v_f^{(at)}$ - вільний об'єм в розрахунку на один атом, v_1 - питомий об'єм, а $U_{rep} + \frac{2}{3} \Delta U_1(L_0)$ - енергія окремого атома в полі статичного оточення. Вільний об'єм в квазігармонічному наближенні був виражений через пружні константи, ґраткові суми і параметри потенціалів.

Термічне і калорічне рівняння стану були отримані з рівняння для вільної енергії за допомогою стандартних термодинамічних співвідношень диференціюванням, відповідно, по об'єму та температурі. Цей же підхід застосовувався і при отриманні цих рівнянь стану в наступних розділах дисертації.

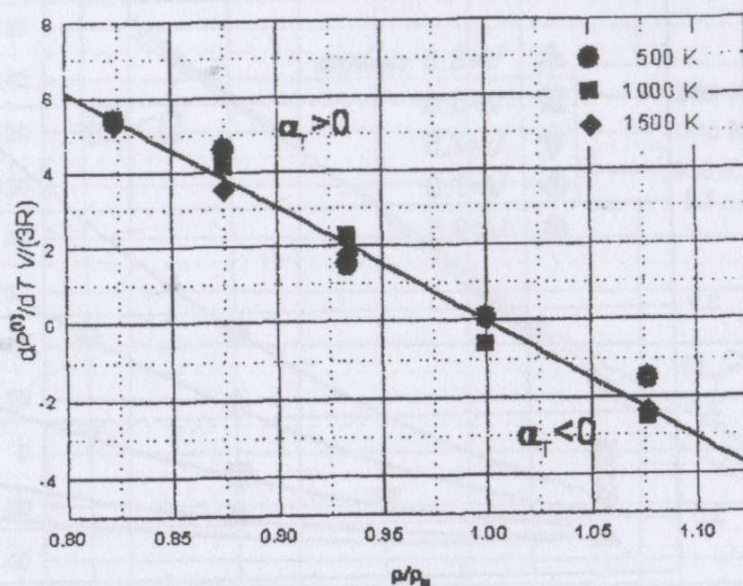


Рис.7. Залежність термічного параметра Грюнайзена полімерного CG-азоту від приведеної густини.

Результати розрахунків за рівнянням стану при ненульових температурах порівнюються з даними комп'ютерного моделювання Монте-Карло. На всіх ізотермах і ізохорах, вивчених в комп'ютерному експерименті, рівняння задовільно описує властивості полімерної фази A7 твердого азоту. Це ж рівняння стану було застосовано до розрахунку фазової рівноваги в наступному розділі роботи.

У дисертації розроблено також рівняння стану полімерної CG фази твердого азоту, яка, як показали результати експериментів, більш стабільна, ніж структура A7. Для розрахунку властивостей цієї фази в роботі запропоновано модифіковане рівняння стану Мі-Грюнайзена.

Вільна енергія Гельмгольца для ангармонічного кристалу записана у вигляді:

$$F = F^{(h)} + \Delta F^{(anh)},$$

де

$$F^{(h)} = U^{(0)} + 3RT D_F(x_D)$$

- вільна енергія в квазігармонічному наближенні, $x_D = \frac{\theta_D}{T}$, $U^{(0)}$ - енергія статичної ґратки; $D_F(x_D)$ - функція і θ_D - температура Дебая, $\Delta F^{(anh)}$ - ангармонічний внесок.

Модель Мі-Грюнайзена передбачає ступеневу залежність дебаєвської температури від густини і дає ненульове, завжди позитивне теплове розширення.

Водночас, згідно з результатами комп'ютерного моделювання Монте-Карло, описаного в другому розділі, в полімерній фазі при високих густині спостерігається від'ємне теплове розширення. Як видно з Рис.7, термічний параметр Грюнайзена в широкому інтервалі температур може бути описаний лінійною функцією густини і практично не залежить від температури.

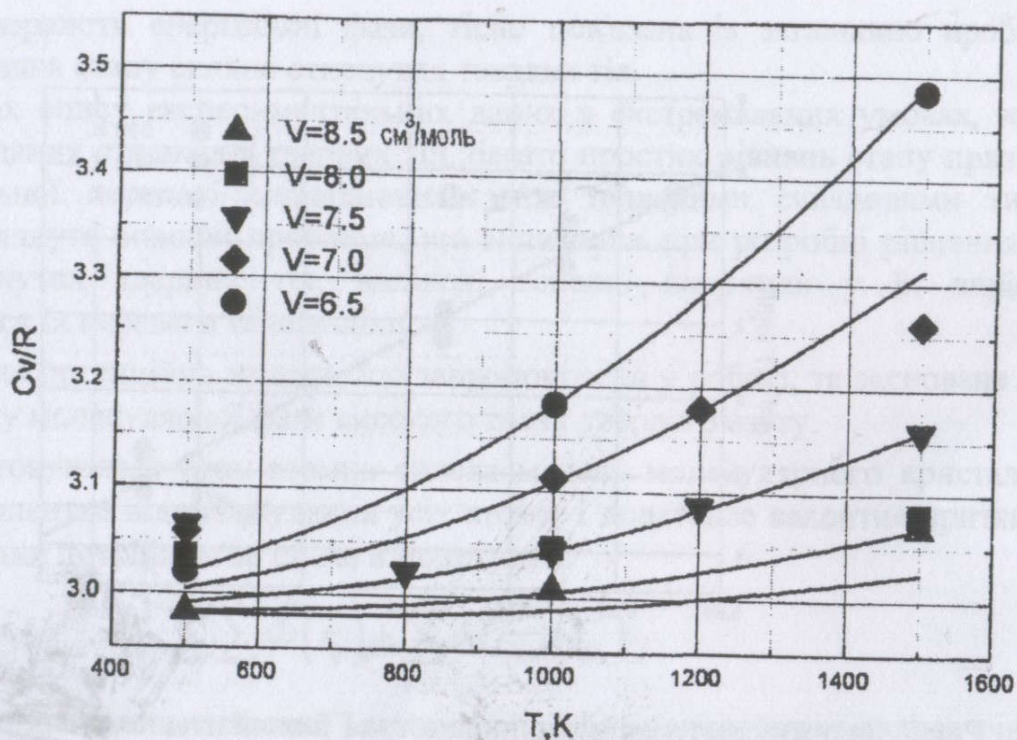


Рис.8. Ізохорна теплоємність в об'ємно-полімеризованій кристалічній SG-фазі азоту. Порівняння розрахунку і моделювання Монте-Карло.

Для відтворення особливостей поведінки властивостей полімерного азоту, в тому числі і його від'ємного теплового розширення, було запропоновано вираз для параметра Грюнайзена у вигляді:

$$\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln \rho} = \gamma_0 \left(1 - \rho / \rho_0 \right).$$

У високотемпературному наближенні для квазігармонічних вкладів отримано вирази для всіх термодинамічних функцій. Були знайдені квазігармонічні вклади у тиск $P^{(h)}$, термічний тиск $T \frac{\partial P^{(h)}}{\partial T}$, ізотермічну стисливість $\beta_T^{(h)}$, теплоємність $C_V^{(h)}$:

$$P^{(h)} = P^{(0)} + 3\rho RT \gamma_0 \left(1 - \rho / \rho_0 \right); \quad T \frac{\partial P^{(h)}}{\partial T} = 3\rho RT \gamma_0 \left(1 - \rho / \rho_0 \right)$$

$$\left(\beta_T^{(h)} \right)^{-1} = \rho \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \rho} + 3\rho RT \gamma_0 \left(1 - 2\rho / \rho_0 \right); \quad C_V^{(h)} = -3R x_D^2 D_F''(x_D).$$

Ангармонічні поправки були знайдені у класичному високотемпературному ліміті $x_D \ll 1$ з даних Монте-Карло, описаних в попередньому розділі, за відхиленнями розрахованої ізохорної теплоємності від закону Дюлонга – Пті $C_V^{(h)}/R = 3$ (Рис.8). В результаті, після вирахування з даних моделювання Монте-Карло ангармонічних вкладів, були знайдені дві константи модифікованої моделі Мі-Грюнайзена $\rho_0 = (7 \text{ c} \text{ l}^3 / \text{l} \text{ i} \text{ i} \text{ e} \text{ y})^{-1}$; $\gamma_0 = 30.55$.

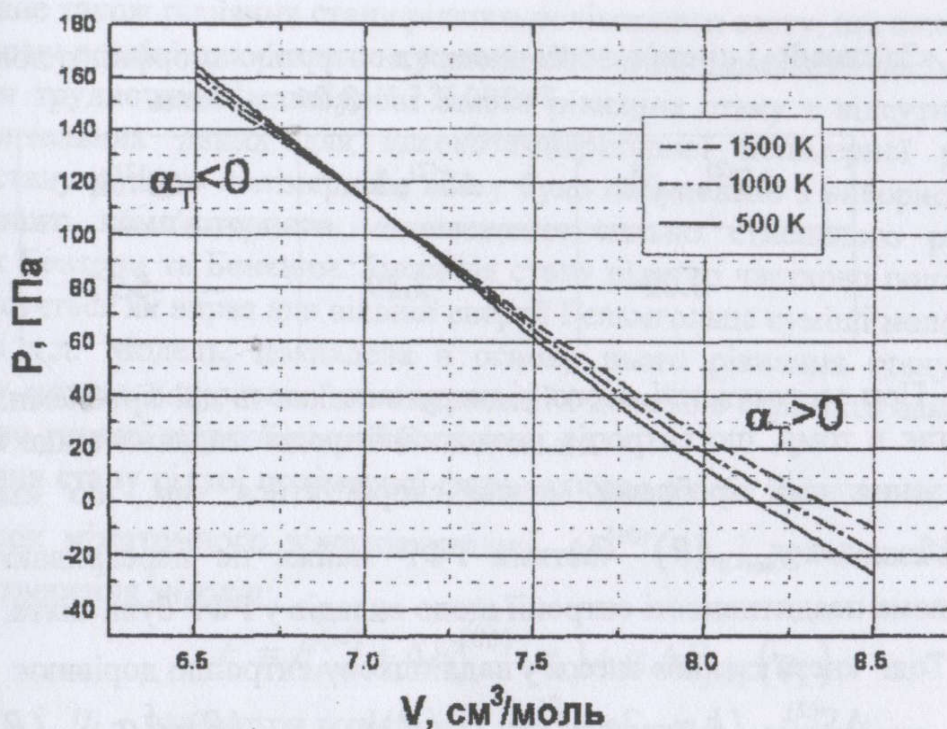


Рис. 9. Перехрещення ізоTERM в об'ємно-полімеризованій кристалічній CG-фазі азоту.

Перехрещення розрахункових ізоTERM при тому значенні об'єму ($V = 7 \text{ см}^3/\text{моль N}_2$), при якому відбувається перехід з області позитивного в область від'ємного теплового розширення, ілюструє Рис.9. Детальні таблиці термодинамічних функцій CG-фази азоту приведені в додатках до роботи.

В роботі також був запропонований метод обчислення ентропії аморфного полімерного азоту за даними комп'ютерного моделювання.

Запропонований в роботі підхід заснований на оцінці надлишкової ентропії на основі розрахункових значень радіальної функції розподілу (РФР), отриманих в результаті комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Слід зазначити, що при такому підході вимога просторової однорідності системи є надзвичайно важливою. Цей підхід не є придатний до просторово неоднорідних систем, зокрема, до кристалічних фаз. Ентропія ж просторово однорідного аморфного тіла може бути представлена у вигляді ідеально-газової частини та суми вкладів від парних, потрійних, ... кореляцій, причому внесок парних кореляцій $S^{(2)}$ є домінуючим як при малих, так і при великих густинах.

Складність полягає в тому, що у РФР аморфного полімеризованого азоту має дуже вузький і високий пік, пов'язаний з утворенням хімічних зв'язків, як показано на Рис.6. Було запропоновано розділити РФР та, відповідно, надлишкову ентропію, на «зв'язану» і «незв'язану» частини:

$$g(R) = g_B(R) + g_{\text{non-B}}(R), \quad \Delta S^{(2)} \approx \Delta S_B^{(2)} + \Delta S_{\text{non-B}}^{(2)}.$$

Таблиця 4.

«Зв'язаний» і «незв'язаний» внески в ентропію аморфного полімерного азоту при $T=300\text{ K}$ і $V=8.04\text{ см}^3/\text{моль}$

$\Delta S_{\text{non-B}}^{(2)}/k$	$\Delta S_B^{(2)}/k$	$\Delta S^{(2)}/k$
-3.08	-2.19	-5.27

При застосуванні цього підходу виникають дві проблеми. Основна проблема полягає в тому, що ентропія неадитивна щодо згаданих вище вкладів в РФР. Для вирішення цієї проблеми можна скористатися тим, що «зв'язана» $g_B(R)$ та «незв'язана» $g_{\text{non-B}}(R)$ частини РФР майже не перекриваються, і тим самим проблема неадитивності ентропії щодо вкладів у РФР була знята.

Тоді «незв'язаний» внесок у надлишкову ентропію дорівнює

$$\Delta S_{\text{non-B}}^{(2)}/k = -2\pi\rho \int \{g_{\text{non-B}}(R) \ln g_{\text{non-B}}(R) - [g_{\text{non-B}}(R) - 1]\} R^2 dR,$$

де ρ – густина кристалу, а відповідний «зв'язаний» внесок може бути записаний у такому вигляді:

$$\Delta S_B^{(2)}/k = -2\pi\rho \int \{g_B(R) \ln g_B(R) - g_B(R)\} R^2 dR.$$

«Незв'язана» частина РФР, представленої на Рис.6, може бути проінтегрована чисельно. «Зв'язана» ж частина ентропії, не може бути обчислена безпосередньо, тому що відповідний внесок до РФР – це дуже високий та вузький пік. Ця друга проблема була вирішена таким чином: $g_B(R)$ була описана гаусівською функцією $g_B(R) = A \exp\{-\alpha(R-L)^2\}$ і для неї була застосована умова нормування на число зв'язків $v=3$, що дало можливість обчислити її аналітично:

$$\Delta S_B^{(2)}/R \approx \frac{v}{4} \left(3 + \frac{2}{1+2\alpha L^2} + \ln \left[\frac{4\pi^3 \rho^2 (1+2\alpha L^2)^2}{\alpha^3 v^2} \right] \right).$$

Табл.4 ілюструє співвідношення між «зв'язаним» і «незв'язаним» вкладом в ентропію аморфного твердого полімерного азоту. Як виявилось, запропонований метод дає можливість відтворити від'ємне теплове розширення аморфного твердого полімерного азоту. Використовуючи відоме термодинамічне співвідношення $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, за даними розрахунку ентропії можна оцінити $P_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ – величину термічного тиску. В інтервалі об'ємів $6 \dots 8\text{ см}^3/\text{моль}$: $P_T = -65\text{ МПа}$.

Ця величина лежить якраз між розрахунковими значеннями $P_T = -160\text{ МПа}$ ($6\text{ см}^3/\text{моль}$) та $P_T = -45\text{ МПа}$ ($8\text{ см}^3/\text{моль}$), отриманими безпосередньо в комп'ютерному моделюванні Монте-Карло.

Описане також рівняння стану рідкого полімерного азоту, що використовується в заключному розділі для розрахунку положення лінії плавлення полімерного азоту. Головними труднощами в побудові такого рівняння стану є відсутність надійних експериментальних даних для високотемпературної полімерної рідини. Тому рівняння стану рідкого полімерного азоту було побудовано з використанням даних неемпіричного комп'ютерного моделювання сильно стисненого рідкого азоту, отриманих Боатсом та Боневим. Рівняння стану рідкого частково полімеризованого азоту записується як вираз для вільної енергії Гельмгольца суміші молекул, димерів, тримерів і т.д. Модель, покладена в основу цього рівняння стану, узагальнює стандартну модель ланцюгової полімеризації і дозволяє отримати замкнений вираз для ідеально-газової вільної енергії Гельмгольца.

Рівняння стану рідкої полімерної фази включає в себе ідеально-газовий внесок, $F_{poly}^{(id)}$, внесок міжатомного відштовхування, $\Delta F^{(HD)}(\eta_1)$, і додаток $\Delta F_{poly}(\eta_L)$, що враховує утворення зв'язків:

$$F = F_{poly}^{(id)} + \Delta F^{(HD)}(\eta_1) + \alpha \Delta F_{poly}(\eta_L).$$

Тут η_1 і η_L - параметри упаковки, що включають, відповідно, характерний діаметр атома і довжину одиночного хімічного зв'язку. Ідеально-газовий внесок містить суму за всіма типами кластерів (димерів, тримерів, і т.д.), що утворюються в рідини, що полімеризується, і які спостерігалися в комп'ютерному моделюванні.

Константи рівняння стану були знайдені з використанням даних згаданого комп'ютерного експерименту. Середнє відхилення в описі даних по густині було оцінено в 1.4%, відхилення від даних ударно-хвильового експерименту групи Нелліса було оцінено в 10% по тиску і в 16% по внутрішньої енергії.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню фазових переходів в молекулярних кристалах і фазової діаграми полімерного азоту. Основною задачею тут є розробка методики прогнозування фазових переходів молекулярних кристалів з утворенням енергоємних фаз в екстремальних умовах.

Прогнозування положення ліній цих переходів на фазовій діаграмі в області високих тисків і температур - задача, що вимагає як залучення рівнянь стану, описаних у попередніх розділах, так і апробації методики розрахунку фазових переходів. Даний короткий огляд фазової діаграми азоту в області високих температур і тисків.

Показана ефективність розроблених теоретичних методів прогнозування властивостей сильно ангармонічних кристалів. Методика відпрацьована на завданні прогнозування P - T -залежності і зміни термодинамічних властивостей на лінії плавлення найпростішого з молекулярних кристалів - аргону.

Для відновлення кривої плавлення використовуються рівняння стану Леннард-Джонсівського кристалу (ЛДК) з ГЦК-граткою і Леннард-Джонсівського флюїду (ЛДФ).

Для розрахунків була використана аналітична форма рівняння стану ЛДК з двома ангармонічними поправками, що відповідає врахуванню поправок на ангармонічність аж до шостого порядку щодо зміщення частинок з вузлів гратки.

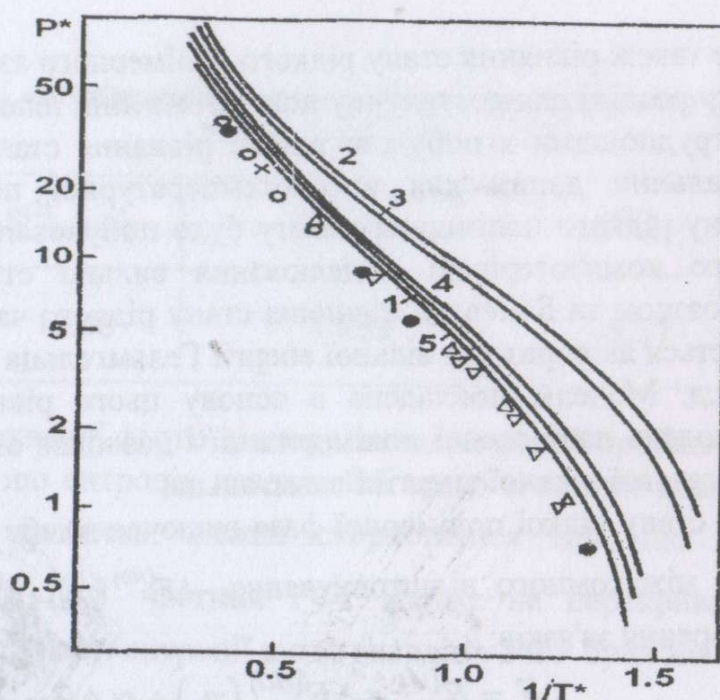


Рис.10. Порівняння розрахункових залежностей $P_m^*(T^*)$ на кривій плавлення, отриманих у різних наближеннях теорії з даними машинного експерименту (темні кружки) і дослідними даними по аргону. Цифрами позначені: 1 - розрахунок в гармонічному наближенні без урахування кореляцій; 2-5 - з урахуванням: першої ангармонічної поправки (2), двох ангармонічних поправок (3), першої ангармонічної поправки і кореляції (4), двох ангармонічних поправок і кореляцій (5).

В якості рівняння стану ЛДФ використовувалася модифікація рівняння, запропонованого Ніколасом з співавторами. Це рівняння добре описує термодинамічні властивості ЛДФ в інтервалі наведених густин $\rho^* = 0 - 1.2$ і температур $T^* = 0.5 - 6.0$.

Розрахунки були виконані в різних наближеннях теорії кристалу, що дозволило оцінити роль ангармонічних вкладів та кореляцій між зміщеннями частинок на поведінку калоричних і термічних властивостей. Результати розрахунків приведенного тиску плавлення P_m^* від приведенної температури добре узгоджуються як з наявними експериментальними даними, так і даними комп'ютерних експериментів (Рис.10).

Оцінено положення лінії переходу молекулярний кристал - атомарний полімерний кристал, який має структуру A7, на фазовій діаграмі азоту. В основу прогнозування температурної залежності фазового переходу з молекулярної в атомарну фазу азоту покладені рівняння стану атомарної та молекулярної кристалічних фаз високого тиску, що описані в четвертому розділі.

Параметри рівноваги між атомарною та молекулярною фазами були визначені чисельно. Ортобаричні об'єми отримані як абсциси точок дотику загальної дотичної до кривих $F_{mol}(V)$ і $F_{at}(V)$ при заданій температурі, а рівноважний тиск фазового переходу визначався тангенсом кута нахилу цієї дотичної.

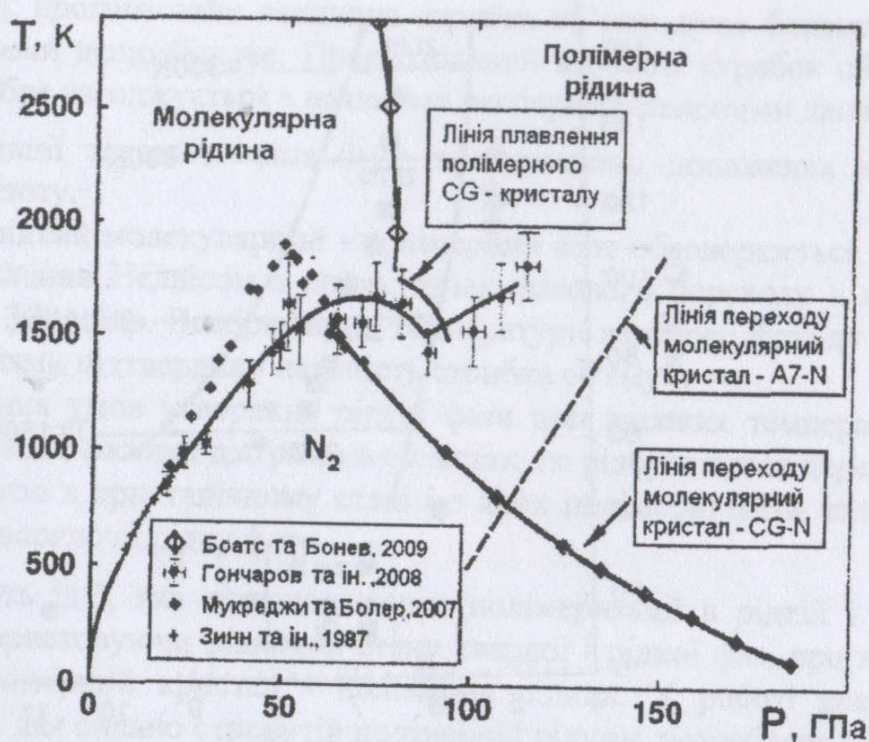


Рис.11. Результати розрахунків ліній переходу молекулярний кристал - полімерний кристал на фазовій діаграмі азоту, а також лінії плавлення в порівнянні з дослідними даними.

Наведені результати прогнозування P - T -залежності на лінії переходу молекулярний кристал - полімерний A7 кристал азоту. Для шаруватої структури A7 розрахункове значення рівноважного тиску переходу зростає з температурою (Рис.11), а об'єми співіснуючих фаз і стрибок об'єму слабо зменшується з температурою.

Теплота переходу позитивна і лінійно зростає з температурою. При $T = 1000$ К величина теплоти переходу досягає 65 кДж/моль N_2 , що становить менше 7% від енергії зв'язку в молекулі N_2 . Таким чином, шарувата полімерна структура A7 при високій густині є стабільнішою, ніж молекулярна. Тиск рівноваги зростає від 750 кбар при $T = 0$ до 2 Мбар при температурі плавлення, а оцінений стрибок об'єму становить 1.5 $\text{см}^3/\text{моль}$.

Одним із центральних завдань дисертаційної роботи було дослідження фазового переходу молекулярний кристал-атомарний полімерний кристал азоту в структурі CG.

Наведені і обговорюються результати розрахунку положення лінії фазового переходу молекулярний кристал - CG-кристал. Прогнозоване положення лінії фазового переходу також ілюструється на Рис.11.

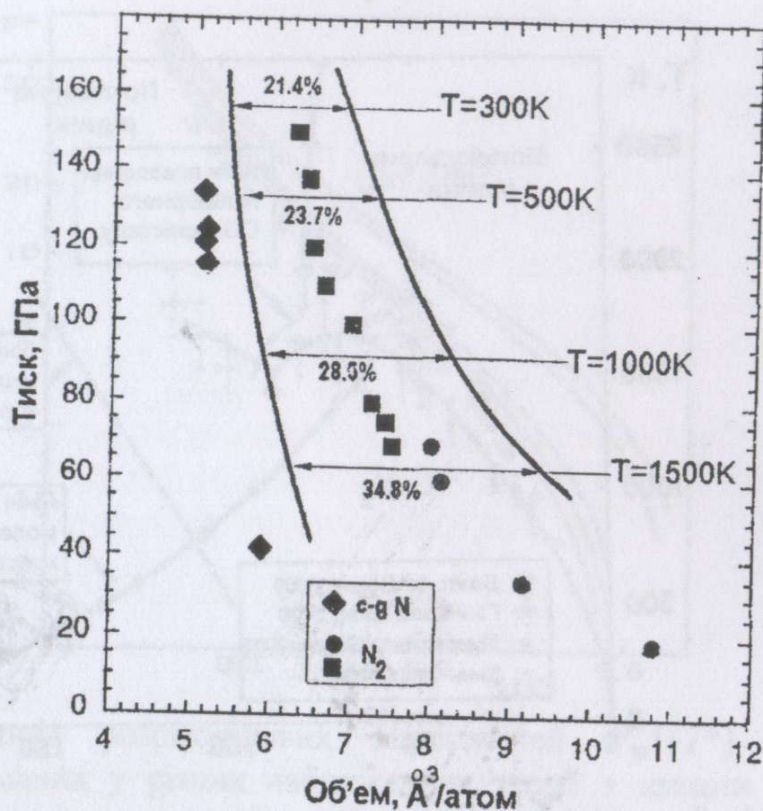


Рис.12. P - V - залежність на лінії переходу молекулярний кристал N_2 - CG-кристал. Лінії - розрахунок, права крива - молекулярна фаза, ліва - полімерна.

Визначення параметрів фазового переходу проводилося методом подвійної дотичній, що відображає умови матеріального рівноваги (рівність хімічних потенціалів) і механічної рівноваги (рівність тисків) фаз:

$$\frac{1}{2} \mu_{mol}(T, V_{mol}) = \mu_{at}(T, V_{at}); \quad P_{mol}(T, V_{mol}) = P_{at}(T, V_{at}).$$

У розрахунках використані рівняння стану молекулярної фази азоту високого тиску і полімерної кристалічної CG-фази (модифіковане рівняння Мі-Грюнайзена, розглянуте вище, в четвертому розділі), а також дані неемпіричних квантово-механічних розрахунків, за якими була відкалібрована різниця начал відліку енергій фаз.

Знайдена P - T - залежність фазового переходу твердого молекулярного азоту в полімерну кристалічну CG-структуру. При цьому враховувалася різниця начал відліку енергії (~ 1 eV), яка була прийнята за даними квантово-механічного розрахунку. Протилежну поведінку температурної залежності тиску переходу молекулярного азоту в A7 і CG-полімерній фазі пояснюється від'ємним тепловим розширенням, властивим структурі CG, але не властивим шаруватій структурі A7.

Як показано в дисертації, ці відмінності пов'язані з від'ємним тепловим розширенням, виявленим в CG-фазі, оскільки нахил лінії переходу можна виразити через термічні коефіцієнти і похідну ортобарічних об'ємів по температурі. Рис.12 ілюструє P - V -залежності обох фаз, які порівнюються з експериментальними даними М.Еремця, отриманими при кімнатній температурі.

Як видно, прогнозована величина стрибка об'єму дуже близька до вимірної, хоча самі об'єми децю більше. Прогнозований в роботі стрибок об'єму становить 21.4 %, що добре узгоджується з наявними експериментальними даними.

У дисертації також вперше було прогнозовано положення лінії плавлення полімерного азоту.

Перехід рідкий молекулярний - полімерний азот обговорюється в роботах ще з моменту виявлення Неллісом з співр. ознак фазового переходу в молекулярному азоті при $P = 300$ кбар. Вимірювання температури азотного флюїду за падаючою і відбитою хвилями підтвердили наявність стрибка об'єму.

Дослідження умов утворення рідкої фази при високих температурах і тисках потребує вивчення фазової діаграми в областях, де відбуваються переходи, пов'язані з полімеризацією в кристалічному стані і в яких полімерні фази, що утворюються, плавляться, створюючи рідку фазу.

Спільність ідеї, яка пояснює явище полімеризації в рідкій і твердій фазах дозволяє, використовуючи рівняння стану твердої і рідкої фаз, прогнозувати лінію плавлення полімерний кристал - полімерна рідина. У роботі використовується рівняння стану для сильно стиснутій полімерній рідині, розроблене і відкаліброване за даними неемпіричного моделювання, що описане в четвертому розділі.

Для опису твердого полімерного азоту застосовувалося рівняння стану, описане в третьому розділі, те, що було вже використане для прогнозування лінії фазового переходу молекулярний - полімерний твердий азот. Воно відтворює особливості термодинамічних властивостей полімерної CG фази, в т.ч. від'ємне теплове розширення і суттєві відхилення теплоємності від закону Дюлонга - Пті в широкій області параметрів стану.

Прогнозовані ортобаричні об'єми рідкої і твердої полімерних фаз азоту, що співіснують, були отримані, як і раніше, як абсциси точок дотику загальної дотичної до кривих вільної енергії. Рівноважний тиск фазового переходу визначался як кут нахилу цієї дотичної. Результати представлені на Рис.11 та 12, де вони зіставлені з наявними експериментальними даними.

При температурі вище 1700 K прогнозована лінія плавлення (Рис. 11) перетинає екстрапольовану лінію переходу рідина-рідина. При цьому прогнозований негативний нахил лінії плавлення стає дуже малим. Таким чином, поблизу $T = 1700$ K і $P = 70$ ГПа формується потрібна точка типу полімерний кристал - полімерна рідина - молекулярна рідина. Розрахована температура плавлення зменшується з ростом тиску, подібно температурі переходу молекулярного кристала в полімерний CG- кристал. Вона падає з 1750 K при 80 ГПа до 1500 K при 95 ГПа (Рис.11). Така поведінка в знаходиться у відповідності з недавніми вимірами Гончарова та ін., які спостерігали максимум температури плавлення азоту при $P = 70$ ГПа.

Додатки до дисертації містять таблиці термодинамічних властивостей ГЦК - кристалу, атоми якого взаємодіють за допомогою потенціалу (12-6) Леннард - Джонса, кристалічного фуллерита C_{60} і полімерної CG-фази твердого азоту в широкому інтервалі температур і тисків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплексне дослідження перспективних енергоємних речовин в екстремальних умовах на основі поєднання теоретичних методів та комп'ютерного моделювання їх структури і термодинамічних властивостей, а також вивчені умови виникнення фазових переходів в кристалах з утворенням нових енергоємних фаз в області високих температур і тисків.

Основні результати та висновки дослідження полягають у наступному:

1. Методом, заснованим на узагальненні групового розкладу Майєра, отримано теоретичний вираз для вільної енергії Гельмгольца сильно ангармонічного кристала, що враховує одночасно ангармонізм коливань атомів, а також бінарні і потрійні кореляції в їх зміщеннях з вузлів ґратки.
2. Показано, що отримане в роботі рівняння стану дозволяє розрахувати властивості одноатомних кристалів з похибкою, що не перевершує похибки найбільш точних даних Монте-Карло у всій області температур і густин, де існує кристал. Дане аналітичне представлення рівняння стану Леннард-Джонсівського кристала в розширеному інтервалі приведених температур $T^* = 0.55 \dots 4.5$ та діапазоні наведених густин $\rho^* = 0.96 \dots 1.39$.
3. Розраховані внески ангармонічних і кореляційних ефектів в теплофізичні властивості одноатомних кристалів у широкому діапазоні температур і тисків, включаючи лінії сублімації і плавлення. Ангармонізм повністю визначає теплове розширення і вносить істотний внесок у ізохорну теплоємність (до 20%) і його облік принципово змінює висновки про величину вакансійного вкладу в теплопровідність, величина якого не перевершує 10%. Знайдено, що урахування тільки бінарних кореляцій поблизу лінії плавлення є недостатнім, і тут потрійні кореляції змінюють кореляційний вклад у вільну енергію до 30%.
4. Для опису взаємодії молекул фуллерену запропонований потенціал (43-9). На його основі виконані розрахунки термодинамічних властивостей C_{60} (фуллериту) з урахуванням ангармонізму коливань молекул. Оцінені параметри переходу фуллерита в високотемпературну полімеризовану фазу вуглецю, що має ГЦК структуру.
5. В дисертації розроблений і випробуваний на атомах азоту ряд потенційних моделей полімеризованих атомарних систем. Для взаємодії атомів N-N врахована залежність енергій одинарних хімічних зв'язків від валентних кутів. Параметри потенціалів знайдені за даними неемпіричних квантово-механічних розрахунків енергій твердих тіл і використані в комп'ютерному моделюванні Монте -Карло.

6. На основі запропонованих потенційних моделей досліджені структури полімерних фаз азоту A7 і CG, виконані розрахунки термодинамічних властивостей кристалічного і аморфного полімерного твердого азоту при високих температурах і тиску методом комп'ютерного моделювання Монте-Карло. Вперше виявлено ефект від'ємного теплового розширення полімерного CG-азоту в кристалічній і аморфній структурі, оцінені вклади ангармонізму в теплоємність, теплове розширення, стисливість та інші термодинамічні функції.
7. Запропоновано модифікацію рівняння стану Мі-Грюнайзена з перемінним параметром Грюнайзена для опису особливостей полімерної CG фази; Константи рівняння стану ($\rho_0 = (7 \text{ сі}^3 / \text{і і ёй})^{-1}$; $\gamma_0 = 30.55$.) визначені за результатами розрахунків Монте-Карло властивостей кристалу в широкому інтервалі температур і тисків.
8. Метод розрахунку ентропії, що використовує функції розподілу, отримані в комп'ютерному моделюванні, вперше застосований для розрахунку властивостей аморфного полімерного азоту. Показано, що цей метод відтворює від'ємне теплове розширення аморфного твердого полімерного азоту.
9. Встановлено роль структури полімерного кристала в положенні лінії фазового переходу твердий молекулярний - полімерний азот. Знайдено, що P - T - залежність фазового переходу в шарувату полімерну A7 - структуру є монотонно зростаючою, а P - T - залежність переходу в об'ємно-полімеризовану CG-фазу високого тиску з від'ємним тепловим розширенням в області високих густин, має негативний нахил.
10. Розраховані об'єми співіснуючих фаз та стрибок ентропії. Об'єм полімерної CG-фази, розрахований при кімнатній температурі, на 21.4% менше об'єму молекулярного кристала, що близько до експериментального значення.
11. Положення лінії плавлення полімерного азоту було вперше прогнозоване з використанням рівнянь стану твердої і рідкої полімерних фаз в інтервалі тисків 80-100 ГПа. Виявлено негативний нахил лінії плавлення, що узгоджується з експериментальними даними і пояснюється ентропійним ефектом. Розраховані об'єми полімерних фаз, що співіснують.
12. Зіставлення розрахунків, що виконані в роботі, з наявними даними експерименту показує, що розроблені і теоретично обґрунтовані в дисертаційній роботі методи розрахунку властивостей сильно ангармонічних кристалів можуть бути використані для прогнозування термодинамічних властивостей і параметрів фазової рівноваги молекулярних і полімерних структур в області екстремальних параметрів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Щекатолина, С.А. Термодинамические свойства простых ангармонических кристаллов [Текст] / С.А.Щекатолина, Л.Н.Якуб // Инженерно-физический журнал. –1980. – Т.39, №36. – С.1018 -1023. (*Особистий внесок - постановка задачі, виконання розрахунків, аналіз результатів і підготовка статті*).
2. Якуб, Л.Н. О вкладе вакансионного теплопереноса в теплопроводность отвердевших инертных газов [Текст] / Л.Н.Якуб // Физика низких температур. –1988.– Т.14, №3. – С.316–318.
3. Якуб, Л.Н. Теплопроводность отвердевших инертных газов на линиях сублимации и плавления [Текст] / Л.Н.Якуб // Высокочистые вещества. – 1989.– №3. –С.64–67.
4. Угольников, А.П. P – T –зависимость и изменение свойств простейших молекулярных кристаллов на линии плавления [Текст] / А.П.Угольников, Л.Н.Якуб // Расплавы. –1990. – №4. – С.59–64. (*Особистий внесок - постановка задачі, виконання розрахунків, аналіз вкладів кореляцій і ангармонічних ефектів в досліджувані властивості*).
5. Якуб, Л.Н. Объемная зависимость термического давления отвердевших инертных газов [Текст] / Л.Н.Якуб // Физика низких температур. –1991.–Т. 17, №1. –С.106–109.
6. Якуб, Л.Н. Температурная зависимость фазового перехода твердого азота из молекулярной в атомарную фазу [Текст] / Л.Н.Якуб // Физика низких температур. –1993.– Т.19, №5. – Р. 531–534.
7. Yakub, L.N. Structure and properties of the atomic phase of solid nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkih Temperatur. –1995.– Vol.21, №11.– Р. 1174 –1177.
8. Якуб, Л.Н. Термодинамические свойства фуллерита-60 [Текст] / Л.Н. Якуб // Физика низких температур. –1993.– Т.19, №6. – С.726 – 727.
9. Yakub, L.N. Monte-Carlo simulation of nitrogen crystalline atomic phase [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkih Temperatur. –1996.– Vol. 22, No.2. –Р. 222–224.
10. Yakub, L.N. Computer Simulation of High-Pressure Polymeric Solid Nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Journal of Low Temperature Physics. –2001.– Vol.122, No.3–4.– Р. 501–507.
11. Yakub, L.N. Crystalline and Amorphous Polymeric Solid Nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkikh Temperatur. –2003.– Vol.29, №9/10– Р.1032 - 1035.
12. Yakub, L.N. Thermodynamics of solid Polymerized Nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Journal of Low Temperature Physics. –2005.–Vol.139, No.5/6. – Р.783– 789.
13. Yakub, L.N. Self-assembling of the metastable globular defects in superheated fluorite-like crystals [Text] / L.N.Yakub, E.S.Yakub // Metastable Systems under Pressure, NATO Science for Peace and Security. Series A. Chemistry and Biology, Springer. –2010. – Р.403–410. (*Особистий внесок: постановка задачі, участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків*).
14. Yakub, L.N. Amorphous solid nitrogen – toward equation of state [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkikh Temperatur. –2009.–Т. 35, №4. – Р.423–426.

15. Yakub, L.N. Phase transition line of solid molecular nitrogen into CG– polymeric phase [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2011. – Vol. 37, No. 5. – P.543 – 546.
16. Yakub, L.N. Absolute Helmholtz free energy of highly anharmonic crystals: Theory vs Monte Carlo [Text] / L.N. Yakub and E.S. Yakub // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol.136, No.14. – 144508 [7 pages]. (*Особистий внесок: постановка задачі, участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків*).
17. Yakub, L.N. Melting line of polymeric nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2013.– Vol.39, No.5. – P. 552–555.
18. Yakub E.S. Equation of state and second critical point of highly compressed nitrogen [Text] / E.S.Yakub, L.N.Yakub // Fluid Phase Equilibria. – 2013.– Vol.351, No.1. –P.43–47. (*Особистий внесок: постановка задачі, участь у комп'ютерному моделюванні, обробка та аналіз результатів розрахунків*).
19. Yakub, L.N. Theoretical Equation of State for Highly Anharmonic Solids [Электронный ресурс] / L.N. Yakub // International Journal of Thermophysics. – January 2013. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10765-012-1381-z>.
20. Якуб, Л.Н. Каноническое уравнение состояния и термодинамические свойства отвердевших инертных газов [Текст] / Л.Н.Якуб // Холодильна техніка і технологія. – 2013.– №3 (143). – С.30–34.

Опубліковані праці апробаційного характеру

21. Yakub, L.N. A model for polymerized phase of fullerite [Text] / L.N.Yakub, E.S.Yakub // XXXVI EHPRG Meeting, Catania, Italy, Sept.7–11, 1998, P.103–104.
22. Yakub, L.N. Crystalline and amorphous polymeric solid nitrogen [Text] / L.N.Yakub // 4th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC 2002), Oct 27–31, 2002.– Freising, Germany. – P.88
23. Yakub, L.N. Thermodynamics of Solid Polymerized Nitrogen [Text] / L.N.Yakub // Fifth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, August 29 – 4 September 2004, Wroclaw, Poland, Book of Abstracts. – P.90.
24. Якуб, Л.Н. Уравнение состояния полимерной фазы твердого азота. XI Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Россия СПб, 2005, Труды конференции. – С. 46.
25. Yakub, L.N. Modified Mie–Grueneisen model for solids with negative thermal expansion [Text] / L.N.Yakub // 6th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Kharkov, Ukraine. 3 – 7 September 2006. – P.97.
26. Якуб, Л.Н. Уравнение состояния аморфного твердого азота [Текст] / Л.Н.Якуб // XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, 7 – 10 октября 2008 г., Москва, Россия, Труды конференции. – С.118–119.
27. Yakub, L.N. Amorphous solid nitrogen – equation of state [Text] / L.N.Yakub // 7th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals July 31st – August 5th, 2008 Wroclaw, Poland. – P. 95.