

01;05

Об изменении свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала
E-mail: mahmag@xtreem.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2004 г.

Определены параметры межатомного потенциала для 12 и 13-го изотопов углерода в алмазе. На их основе определены изотопные зависимости таких свойств алмаза, как: температуры Дебая, молярной теплоемкости, коэффициента теплового расширения, энергий образования вакансии и самодиффузии, поверхностной энергии и продольной скорости звука. На основании данной методики оценено изменение модуля сжатия кристалла лития при переходе от ${}^7\text{Li}$ к ${}^6\text{Li}$. Показано, что с ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает, а у коэффициента теплового расширения при определенной температуре происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост сменяется спадом. Сделан прогноз об изотопной зависимости параметров фазовых переходов. Указано, что образующиеся из газовой фазы конденсаты должны быть обогащены тяжелым изотопом.

Вопрос о влиянии изотопного состава на свойства кристалла изучается давно, но до сих пор неясно, какие свойства сильно изменяются, а какие не меняются при вариации средней массы атома в объеме. Для ответа на этот вопрос необходимо знать, каково различие в межатомном взаимодействии различных изотопов. Ответу на этот вопрос применительно к алмазу и посвящена данная работа. Алмаз выбран по двум причинам: 1) для него получен надежный экспериментальный материал; 2) межатомное взаимодействие в алмазе на два-три порядка больше энергии „нулевых колебаний“, что позволяет значительно упростить процедуру вычисления параметров межатомного взаимодействия.

Представим парное взаимодействие атомов углерода в алмазе в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [1–5]

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= [D/(b-a)] [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a] \\ &= [D/(b-a)] \{a[r_0/(c+r')]^b - b[r_0/(c+r')]^a\}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала, c — расстояние между центрами ближайших атомов в кристалле. Для самосогласованного определения всех четырех параметров межатомного потенциала предлагались разные методы, обзор которых представлен в [4,5]. Так как для алмаза энергия „нулевых колебаний“ на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров потенциала (1) можно с хорошей точностью использовать выражения [1–7]

$$\begin{aligned}r_0 &= c_{00} = (6k_y V_{00}/\pi N_A)^{1/3}; & D &= 18B_{00}V_{00}/(k_n a b N_A); \\ b &= 6\gamma_0 - 2; & a &= 3[B'(P)_{00} - 2] - b.\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь V — молярный объем кристалла, N_A — число Авогадро, k_n и k_y — первое координационное число и коэффициент упаковки структуры (для алмаза $k_n = 4$ и $k_y = 0.3401$), γ_0 — параметр Грюнайзена при нулевом давлении и комнатной температуре, $B'(P) = \partial B/\partial P$ — производная изотермического модуля сжатия по давлению. Индекс „00“ означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления: $T = 0$ К; $P = 0$.

Исходя из экспериментальных результатов, расстояние между центрами ближайших атомов и модуль сжатия алмаза, в зависимости от атомной концентрации 13-го изотопа углерода ($X = [^{13}\text{C}]/\{[^{12}\text{C}] + [^{13}\text{C}]\}$), изменяются согласно зависимостям:

$$c_0^*(X) = (1 - \Delta_C X); \quad B_0^*(X) = (1 + \Delta_B X), \quad (3)$$

где коэффициенты в данных зависимостях по оценкам разных авторов равны:

$$\Delta_C = \begin{cases} 1.486 \cdot 10^{-4} \text{ (Hollowey, Hass, Tamor, et al., 1991) [8];} \\ 1.962 \cdot 10^{-4} \text{ (Gillet, Fiquet, Daniel, et al., 1999) [9];} \\ (1.486 \div 2.52) \cdot 10^{-4} \text{ (Плеханов, 2003) [10].} \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta_B = \begin{cases} 17 \cdot 10^{-2} \text{ (Hurley, Gilmore, Banholzer, 1994) [11];} \\ -1.8 \cdot 10^{-2} \text{ (Gillet, Fiquet, Daniel, et al., 1999) [9];} \\ (0.12 \div 0.18) \cdot 10^{-2} \text{ (Плеханов, 2003) [10].} \end{cases} \quad (5)$$

Функция со звездочкой $F^*(X)$ представляет собой приведенное значение, определенное выражением $F^*(X) = [F(C)/F(^{12}\text{C})] = [F(X)/F(0)]$.

Вместе с тем, согласно этим же работам [8–11], величины $B'(P) = 4$ и $\gamma_0 = 1$ не зависят от изотопного состава алмаза (т.е. $b = 4$ и $a = 2$). Поэтому из (2) и (3) для зависимости параметров потенциала от концентрации изотопа ^{13}C в алмазе можно принять:

$$r_0^*(X) = (1 - \Delta_C X); \quad D^*(X) = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (6)$$

Температура Дебая при $T = 0\text{ K}$ и $P = 0$ (т.е. при $c = r_0$) имеет следующую изотопную зависимость [12] (здесь учтено, что у алмаза энергия химической связи много больше энергии „нулевых колебаний“):

$$\Theta_0^*(X) \cong [D^*/(r_0^*)^2 m^*]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)/(1 + \Delta_m X)]^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь $m^* = 1 + \Delta_m X$, и для алмаза $\Delta_m = (13/12) - 1 = 0.0833$.

Так как при $X > 0$ должно выполняться: $\Theta_0^*(X) < 1$, следовательно: $\Delta_B - \Delta_C < \Delta_m$. В связи с этим должно соблюдаться неравенство: $\Delta_B < \Delta_m + \Delta_C \cong 0.084$, поэтому величина коэффициента $\Delta_B = 17 \cdot 10^{-2}$, полученная в работе [11], является явно завышенной.

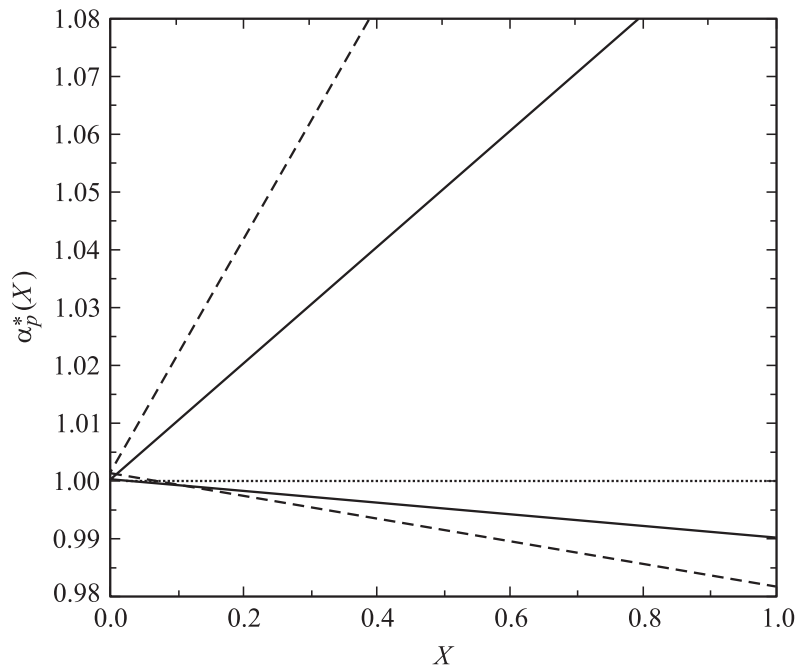
Изохорная теплоемкость при высоких и низких температурах равна: $C_v(T \gg \Theta_0) \cong 3R$; $C_v(T \ll \Theta_0) \cong (12\pi^4/5)R(T/\Theta_0)^3$, где R — универсальная газовая постоянная. Отсюда изотопную зависимость молярной теплоемкости при высоких и низких температурах можно определить в виде: $C_v^*(X)_{high} \cong 1$; $C_v^*(X)_{low} \cong [\Theta_0^*(X)]^{-3}$, т.е. величина $C_v^*(X)_{low}$ растет с ростом X . Но с ростом температуры изотопная зависимость у теплоемкости уменьшается.

Изобарический коэффициент теплового расширения определен выражением вида [13] $\alpha_p(T) = \gamma C_v(T)/B(T)V(T)$. При $T \gg \Theta_0$ и $P = 0$ его изотопная зависимость равна

$$\alpha_p^*(X)_{high} \cong 1/D^*(X) = 1/[(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3]. \quad (8)$$

В случае $T \ll \Theta_0$ и $P = 0$ изотопная зависимость α_p^* меняется на противоположную:

$$\alpha_p^*(X)_{low} \cong 1/\{D^*(X)[\Theta_0^*(X)]^3\} = (1 + \Delta_m X)^{3/2}/[(1 + \Delta_B X)^{5/2}(1 - \Delta_C X)^{9/2}]. \quad (9)$$



Зависимость относительного коэффициента теплового расширения алмаза (сплошные линии) и лития (пунктир) от атомной концентрации тяжелого изотопа. Верхняя, возрастающая от единицы линия — это изотопная зависимость α_p^* при низких ($T \ll \Theta_0$) температурах: $\alpha_p^*(X)_{low} \cong \cong (1 + \Delta_m X)^{3/2} / [(1 + \Delta_B X)^{5/2} (1 - \Delta_C X)^{9/2}]$. Нижняя, убывающая от единицы линия — это изотопная зависимость α_p^* в пределе высоких ($T \gg \Theta_0$) температур: $\alpha_p^*(X)_{high} \cong 1 / [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3]$. Значения коэффициентов равны: $\Delta_m = 0.0833$ (C); 0.1667 (Li); $\Delta_C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ (C); $5 \cdot 10^{-4}$ (Li); $\Delta_B = 0.01$ (C); 0.02 (Li).

На рисунке представлены зависимости (8) и (9), рассчитанные с коэффициентами: $\Delta_m = 0.0833$; $\Delta_C = 0.00015$ [8,10] и $\Delta_B = 0.01$, что более чем в пять раз больше оценки Δ_B из работы [11]. Но даже и при таком увеличенном значении Δ_B функция $\alpha_p^*(X)$ растет в пределе низких температур и уменьшается в пределе высоких температур. Легко понять, что существует некоторая промежуточная температура T_x , где

коэффициент теплового расширения алмаза не будет иметь изотопной зависимости, т.е.: $\alpha_p^*(T_x) = \text{const}(X)$. При $T < T_x$ функция $\alpha_p^*(X)$ будет возрастать, а при $T > T_x$ она будет убывать с ростом X .

Энергия как образования вакансии, так и активации самодиффузии при $T \gg \Theta_0$ и $P = 0$ имеют одинаковую изотопную зависимость [14,15]:

$$E_i^*(X)_{high} \cong m^*(c^*\Theta_0^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3. \quad (10)$$

Так как энергия активационного процесса не может уменьшаться при увеличении массы изотопа (т.е. $E_i^*(X)_{high} \geq 1$), то должно соблюдаться неравенство $\Delta_B \geq 3\Delta_C$. В связи с этим величина коэффициента $\Delta_B = -1.8 \cdot 10^{-2}$, определенная в работе [9], вызывает сомнение. Таким образом, для алмаза величина Δ_B должна лежать в интервале

$$(3\Delta_C < 0.001) \leq \Delta_B < (\Delta_m + \Delta_C \cong 0.084).$$

Удельная (на единицу площади) поверхностная энергия при $T \gg \Theta_0$ и $P = 0$, согласно работе [16], имеет следующую изотопную зависимость:

$$\sigma^*(X)_{high} \cong D^*/(c^*)^2 = (1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X). \quad (11)$$

Полагая, что коэффициент Пуассона не зависит от X , для изотопной зависимости продольной скорости ультразвука при $T = 0\text{ К}$ и $P = 0$ можно получить [4,17]:

$$\omega_0^*(X) \cong [D^*(X)/m^*(X)]^{1/2} = [(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)^3/(1 + \Delta_m X)]^{1/2}. \quad (12)$$

Для кристаллов изотопов ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в работе [18] получены надежные экспериментальные данные для изотопной зависимости параметра решетки и продольной скорости ультразвука: $\Delta_c = (4 \div 6) \cdot 10^{-4}$; $\omega_0^*(X) = \omega_0^*({}^7\text{Li})/\omega_0^*({}^6\text{Li}) \cong 5.7[\text{km/s}]/6.1[\text{km/s}] = 0.93443$. Здесь $X = [{}^7\text{Li}]/\{[{}^6\text{Li}] + [{}^7\text{Li}]\}$ и $\Delta_m = (7/6) - 1 = 0.1667$. Причем для лития $\gamma_0 = 1$ [18]. Исходя из этих данных и (12), можно получить: $\Delta_B = (2 \div 2.05) \cdot 10^{-2}$, т.е. модуль сжатия возрастает при переходе от ${}^6\text{Li}$ к ${}^7\text{Li}$. Этот результат противоречит выводам из работы [18], где использовался другой метод расчета, и было получено $\Delta_B < 0$. Данный результат обусловлен тем, что в методе расчета, используемом в [18], не учитывалось изменение параметров межатомного взаимодействия в литии при вариации изотопного состава.

Анализ полученных зависимостей позволил сделать следующие выводы:

1. Ввиду того, что при увеличении атомной концентрации тяжелого изотопа функция $c_0^*(X)$ убывает, а функции $B_0^*(X)$ и $(1 + \Delta_B X)(1 - \Delta_C X)$ возрастают, то с ростом X возрастают следующие функции: $D^*(X)$, $C_v^*(X)_{low}$, $\alpha_p^*(X)_{low}$, $E_i^*(X)_{high}$, $\sigma^*(X)_{high}$. При этом с ростом X убывают функции: $r_0^*(X)$, $\Theta_0^*(X)$, $\alpha_p^*(X)_{high}$, $\omega_0^*(X)$.

2. С ростом температуры изотопная зависимость у изохорной теплоемкости исчезает (т. е. $C_v^*(X)_{high} \cong 1$), а у коэффициента теплового расширения происходит инверсия знака изотопной зависимости: рост $\alpha_p^*(X)_{low}$ сменяется слабым спадом $\alpha_p^*(X)_{high}$.

3. Так как глубина потенциальной ямы D с ростом X слегка возрастает (см. (6)), то следует ожидать, что и температура плавления, и температуры других фазовых переходов первого рода будут возрастать при увеличении X ввиду линейной зависимости температур этих фазовых переходов от величины D [19].

4. Скрытая теплота фазового перехода кристалл–жидкость, энтальпия сублимации, а также и скрытые теплоты полиморфных фазовых переходов первого рода, как правило, изменяются пропорционально глубине межатомного потенциала D [19]. В связи с этим следует ожидать увеличения скрытой теплоты для указанных фазовых переходов с ростом X .

5. Так как температура, молярный объем и давление в критической точке фазового перехода жидкость–пар, как правило, изменяются пропорционально параметрам потенциала [19]: $T_{cr} \sim D/k_b$; $V_{cr} \sim r_0^3$; $P_{cr} \sim D/r_0^3 \sim (1 + \Delta_B X)$, то следует ожидать увеличения значений T_{cr} и P_{cr} и уменьшения величины V_{cr} с ростом X . (Здесь k_b — постоянная Больцмана). При этом фактор сжимаемости в критической точке, в строгом соответствии с законом соответственных состояний для неполярных веществ [20], изотопной зависимости иметь не будет: $Z_{cr} = P_{cr}V_{cr}/RT_{cr} = \text{const} = 0.27$. Это также подтверждает корректность предложенного здесь метода расчета изменения свойств при вариации изотопного состава системы.

6. Так как $D^*(^{13}\text{C}) > D^*(^{12}\text{C})$ и $D^*(^7\text{Li}) > D^*(^6\text{Li})$, а в общем случае: $D^*(^{k+1}\text{A}) > D^*(^k\text{A})$, поэтому при конденсации газовой фазы из смеси разных изотопов с большей долей вероятности будут образовываться изотопно обогащенные тяжелыми изотопами кластеры. Именно это и было экспериментально обнаружено в работе [12] при изучении

изотопного состава конденсатов Ne с числом атомов от 4 до 22. Такие кластеры неона имели изотопов ^{22}Ne заметно больше ($\sim 12.5\%$), чем исходная газовая фаза натурального изотопного состава, где ^{22}Ne содержится $\sim 8.7\%$.

7. Так как $\sigma^*(^{13}\text{C})_{\text{high}} > \sigma^*(^{12}\text{C})_{\text{high}}$ и $\sigma^*(^7\text{Li})_{\text{high}} > \sigma^*(^6\text{Li})_{\text{high}}$ (или $\sigma^*(^{k+1}\text{A})_{\text{high}} > \sigma^*(^k\text{A})_{\text{high}}$), то, согласно критерию, полученному в работе [22], при кристаллизации в первую очередь должны образовываться нанокристаллы из тяжелых изотопов. Поэтому образующиеся из смеси разных изотопов нанокристаллы будут обогащены тяжелыми изотопом по сравнению с макрокристаллом.

Автор благодарит Филенко А.Д., Магомедова К.Н. и Сурхаеву З.М. за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 02–03–33301) и Отделения ЭММПУ РАН (контракт # 7/067–095/05.05.04–229).

Список литературы

- [1] Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2 т. / Пер с англ. М.: ИЛИ, 1962. [Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press, 1961].
- [2] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. В. 8. С. 2103–2108.
- [3] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. В. 4. С. 1106–1107.
- [4] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. В. 11. С. 2943–2947.
- [5] Магомедов М.Н. // Ж. неорганич. химии. 2004. Т. 49. В. 12.
- [6] Александров И.В., Гончаров А.Ф., Зисман А.Н., Стишов С.М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. В. 8. С. 680–691.
- [7] Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. В. 1. С. 25–27.
- [8] Hollowey H., Hass K.S., Tamor M.A. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 13. P. 7123–7126.
- [9] Gillet Ph., Fiquet G., Daniel I. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 21. P. 14 660–14 664.
- [10] Плеханов В.Г. // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. В. 7. С. 711–738.
- [11] Hurley D.C., Gilmore R.S., Banholzer W.F. // J. Applied Physics. 1994. V. 76. N 6. P. 7726–7731.
- [12] Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. В. 1. С. 33–36.
- [13] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [14] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 18. С. 36–42.
- [15] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 10. С. 64–71.

- [16] Магомедов М.Н. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. В. 5. С. 924–937.
- [17] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. В. 7. С. 1804–1806.
- [18] Громницкая Е.Л., Стальгорова О.В., Тишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. В. 1. С. 36–40.
- [19] Смиров Б.М. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. В. 12. С. 1291–1315.
- [20] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с. [Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. 3-rd ed. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977].
- [21] Scheier P., Mark T.D. // J. Chemical Physics. 1987. V. 87. N 9. P. 5238–5241.
- [22] Nizhenko V.I. // Powder Metallurgy and Metall Ceramics. 2004. V. 43. N 5–6. P. 273–279.