

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ГИДРИДА ЛИТИЯ В МЕГАБАРНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ УДАРНОГО СЖАТИЯ

А. М. Молодец, Д. В. Шахрай, В. Е. Фортос*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 5 ноября 2013 г.

Экспериментально определена область высокой электропроводности гидрида лития в области давлений 100–150 ГПа и температур 2000–3000 К ступенчатого ударного сжатия. С учетом этого результата построены термодинамические потенциалы двух полиморфных модификаций ($B1$ и $B2$) гидрида лития, позволяющие рассчитывать его теплофизические свойства в диапазоне давлений ударного сжатия до 80–1200 ГПа. Путем совместного анализа полученных расчетных и экспериментальных результатов определена линия равновесия $B1 \leftrightarrow B2$ полиморфных модификаций гидрида лития при давлениях до 300 ГПа и температур до 2000 К.

DOI: 10.7868/S0044451014060068

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что гидрид лития играет большую роль в ряде прикладных задач вплоть до проблем управляемого термоядерного синтеза. Вместе с этим гидрид лития проявляет неожиданные физические свойства при сильном сжатии. Так, в работе [1] предсказывается, что в «обогащенных» водородом гидридах лития LiH_n произойдет металлизация водорода при давлении 150 ГПа. Этот прогноз контрастирует с современными расчетами давления металлизации элементарного водорода на уровне 450 ГПа, что в 4 раза больше прогнозируемого в работе [1] давления металлизации водорода в гидриде лития. Можно отметить еще одну особенность гидрида лития, которая заключается в том, что в отличие от других гидридов легких металлов, его исходная полиморфная модификация со структурой каменной соли ($B1$) оказывается стабильной в мегабарном диапазоне давлений. Теоретические прогнозы [2–5] полиморфного перехода модификации $B1$ в структуру хлористого цезия ($B2$) колеблются от 85 ГПа до 300–450 ГПа.

Уточнению и проверке этих теоретических прогнозов посвящен ряд работ. Так, в работе [6] изу-

чались рамановские спектры смеси гидрида лития (LiH_x , $x > 1$) и элементарного водорода вдоль комнатной изотермы высокого давления. Было показано, что до давления 160 ГПа спектры содержат только спектры чистого водорода при 300 К, т. е. дополнительные линии не возникают. Согласно выводам авторов цитируемой работы, эти факты не подтверждают образования соединений LiH_n и металлизации обогащенных водородом гидридов при изотермическом сжатии до 150 ГПа. В экспериментальной работе [7] показано, что полиморфная модификация гидрида лития со структурой каменной соли $B1$ при комнатной температуре оказывается стабильной вплоть до 250 ГПа. Эта величина, с одной стороны, превышает прогноз [2], а с другой, — оказывается меньше теоретических предсказаний [5]. Таким образом, экспериментальные данные по сжатию гидрида лития вдоль комнатной изотермы пока оставляют открытыми вопросы металлизации и полиморфных переходов гидрида лития в мегабарном диапазоне давлений изотермического сжатия.

Эффекты металлизации и полиморфных переходов гидрида лития рассматриваются также при повышении не только давления, но и температуры. Так, согласно теоретическим прогнозам [3, 8], повышение температуры должно приводить к уменьшению давления полиморфного перехода структуры $B1$ в структуру $B2$. В работе [3] предсказывается,

*E-mail: molodets@icp.ac.ru

что давление перехода $B1 \leftrightarrow B2$ при температуре 2000 К составляет величину 130–140 ГПа. Однако эксперименты по исследованию перехода диэлектрик–металл, обусловленного полиморфным превращением LiH при высоких температурах и мегабарных давлениях, в доступной литературе не обнаружены. В этом направлении выполнен ряд теоретических исследований, из которых отметим упомянутую выше работу [3]. Особенность этой работы заключается в том, что в ней предсказывается давление перехода $B1 \leftrightarrow B2$ в условиях ударноволнового сжатия. При этом переход $B1 \leftrightarrow B2$ одновременно является и переходом изолятор–полупроводник, а расчетные температуры ударного сжатия фазы $B1$ составляют примерно 3600 К, когда давление ударного сжатия достигает величины 100 ГПа.

В этой связи цель представляемой работы заключалась в экспериментальном исследовании электропроводности гидрида лития, определении линии равновесия полиморфных модификаций $B1 \leftrightarrow B2$, а также теплофизических свойств этих модификаций в области мегабарных давлений ударного сжатия.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрид лития в виде порошка был приобретен по каталогу фирмы Aldrich (№ 62500-50G). Измеренные местоположения дифракционных пиков образцов гидрида лития методом порошковой рентгенографии совпали с пиками полиморфной модификации $B1$ со структурой каменной соли из рентгеновской базы данных JCPDS-ICDD 1999.

Исходный порошок прессовался в диски различных плотностей в стальной прессформе диаметром 10 мм при комнатной температуре. Толщина дисков составляла примерно 1 мм. Работа с образцами велась в боксе, заполненном инертным газом (аргоном). Пористость p образца определялась как отношение объема газовых пор в образце к общему объему образца. Величина начальной пористости в процентах p_0 рассчитывалась как $p_0 = (1 - \rho_{00}/\rho_0)100$, где ρ_0 — плотность монолитной модификации $B1$, ρ_{00} — плотность пористого образца с порами, заполненными аргоном. Величина p_0 варьировалась в пределах от 7% до 35%. Таким образом, взрывному нагружению подверглись таблетки пористого гидрида лития $B1$ диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с начальной пористостью 7–35%.

Модификация режима ступенчатого ударного сжатия [9] исследуемого образца показана на рис. 1. Здесь плоскость образца гидрида лития 1 распола-

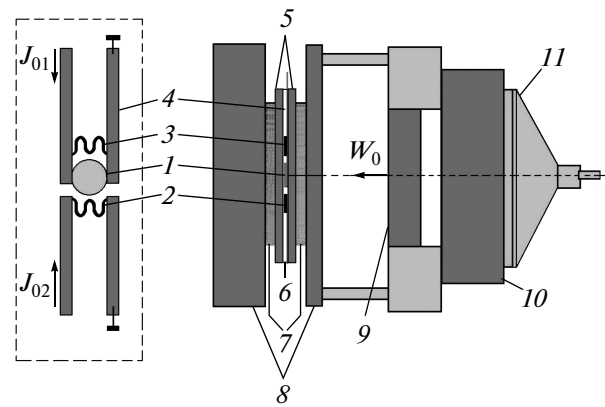


Рис. 1. Экспериментальная схема регистрации электропроводности образцов гидрида лития при ступенчатом ударном сжатии

гается перпендикулярно оси симметрии экспериментальной сборки. В этой же плоскости располагается манганиновый датчик давления 2 с начальной проводимостью $\sigma_{0m} \approx 12.5 \text{ Ом}^{-1}$.

Показания датчика 2 использовались как отметки времени прихода на образец волн сжатия при реверберации ударных волн между вольфрамовыми пластинами. Кроме того, показания датчика 2 использовались для определения сопротивления образца 1 . С этой целью симметрично датчику 2 располагался точно такой же датчик 3 , который играл роль шунтирующего сопротивления, подключенного параллельно образцу 1 . Во время эксперимента по токовым 4 из медной фольги толщиной 25 мкм пропускались постоянные токи величиной $J_{01} = J_{02} = 10 \text{ А}$ от двух независимых импульсных источников. С помощью высокоскоростного осциллографа регистрировались профили (зависимости от времени) падения напряжения на зашунтированном образце $1-3$ и на датчике 2 . Поскольку напряжение обратно пропорционально проводимости, оказывается возможным определить проводимость образца 1 как разность проводимостей параллельного соединения $1-3$ и датчика 2 .

Таким образом, измерения электропроводности образцов при мегабарных давлениях ступенчатого ударного сжатия проводились согласно [9], где электропроводность образца находилась как разница между электропроводностью параллельного соединения образца 1 с шунтом 3 и электропроводностью датчика 2 . При этом шунт 3 располагался на минимальном (примерно 1 мм) расстоянии от образца. Согласно [9], такая схема регистрации позволяет

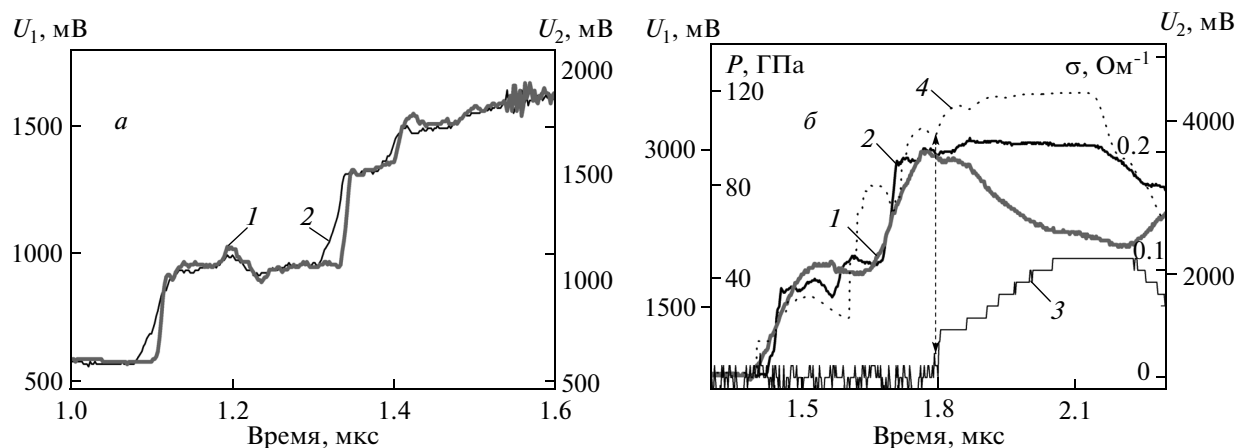


Рис. 2. Профили напряжения на зашунтированном образце U_1 (осциллограммы 1) и на манганиновом датчике U_2 (осциллограммы 2) при измерении электропроводности гидрида лития с начальной пористостью 7.5 % (а) и 33 % (б) в мегабарной области давлений ступенчатого ударного сжатия. На рис. 2б кривая 3 — профиль разности осциллограмм 1 и 2, пересчитанной в электропроводность σ , 4 — рассчитанный с помощью гидрокода профиль давления в сжимаемом образце гидрида лития

свести к минимуму связанные с индуктивностью паразитные сигналы.

Зашунтированный образец вместе с датчиком и токовыми проводами располагался в «мягком» изолирующем ТВС-слое, который представлял собой пленки 5 фторопласта Ф-4 толщиной 0.5 мм, склеенные вакуумной смазкой 6. ТВС-слой 5–6 располагался между двумя вольфрамовыми пластинами 7, к каждой из которых примыкает пластина промежуточной жесткости 8 (медная или стальная).

После удара плоского стального ударника 9, разогнанного продуктами детонации взрывчатого вещества 10 до скорости W_0 , в такой сборке возникает многократное ударное сжатие «мягкого» слоя за счет реверберации ударных волн. Применение вольфрама в отличие от прототипа схемы ступенчатого ударного сжатия [9] позволяет получать более низкие температуры ударного разогрева и одновременно увеличить (примерно в полтора раза) максимальное давление. Для исследования образцов с малой пористостью применялись ударники толщиной 3.0 мм, разогнанные до скорости $W_0 = 3.15(5)$ км/с. Для образцов с высокой пористостью применялись ударники толщиной 3.5 мм, разогнанные до скорости $W_0 = 2.6(1)$ км/с. Реверберация ударных волн между вольфрамовыми пластинами регистрировалась, как уже отмечалось выше, датчиком 2, который использовался также для измерения давления в ТВС-среде. Электрические свойства ТВС-изоляции при высоких динамических давлениях представлены в работе [10].

На рис. 2 показаны характерные осциллограммы профилей напряжения на зашунтированном образце U_1 (осциллограммы 1) и на манганиновом датчике U_2 (осциллограммы 2). Как видно на рис. 2а, профили 1 и 2 практически совпадают. В этой серии экспериментов давление в окружающей ТВС-среде, определенное с помощью датчика 2, достигало 140 ГПа. Начальная пористость образца составляла 7.5 %. Неразличимость профилей 1 и 2 на рис. 2а означает, что проводимость σ ударносжатого образца гидрида лития при давлениях вплоть примерно до 140 ГПа остается гораздо меньше проводимости шунта $\sigma \ll \sigma_{0m} \sim 10 \text{ Ом}^{-1}$.

На рис. 2б представлен результат опыта с образцом, имевшим высокую начальную пористость 33 %. Как известно, повышение пористости приводит к увеличению температуры ударного сжатия. Поэтому в данном опыте температура ударносжатого образца была существенно выше, чем в предыдущем опыте. Как видно на рис. 2б, профиль 1 для параллельного соединения 1–3 резко отличается от профиля 2, начиная с момента времени 1.8 мкс, отмеченного штриховой стрелкой. Давление при этом составляет величину около 100 ГПа. Это означает, что «составляющая» проводимости образца в параллельном соединении при достижении давления 100 ГПа изменяется от значений $\sigma \ll 10 \text{ Ом}^{-1}$ до значений, сопоставимых со значением для шунта 3. Профиль разности осциллограмм 1 и 2, пересчитанной в электропроводность σ , показан профилем 3 на рис. 2б. Таким образом, в этом эксперименте разность про-

водимостей параллельного соединения 1–3 и манганинового датчика 2 возникает при давлении 100 ГПа и в дальнейшем достигает значений $\sigma = 0.1 \text{ Ом}^{-1}$. Иными словами, в экспериментах с образцами гидрида лития пористостью 33 % «составляющая» проводимости образца в параллельном соединении 1–3 резко увеличивает свою электропроводность до значений, характерных для металлических образцов (в данном случае для манганина) в области давлений ударного сжатия 100 ГПа.

Очевидно, что помимо изменения проводимости гидрида лития в эффект шунтирования могут вносить свой вклад и проводимость соседствующих материалов. Для того чтобы отделить возможные маскирующие артефакты, рассмотрим главные из них. Это, во-первых, паразитное шунтирование, связанное с проводимостью окружающей ТВС-среды и, во-вторых, паразитный шунт в соединении 1–3, обусловленный проводимостью сильно сжатого аргона в порах образца. Паразитное шунтирование, связанное с проводимостью окружающей ТВС-среды, можно исключить на основании экспериментальных данных рис. 2б. Действительно, если бы этот эффект был определяющим, то резкое падение сигнала в момент времени 1.8 мкс имело бы место не только для осциллограммы 1, но и для осциллограммы 2, чего не наблюдается.

Для анализа проводимости, обусловленной проводимостью сжатого и ионизированного газа в порах образца, воспользуемся литературными данными. Экспериментальные данные [11] свидетельствуют о том, что проводимость ударносжатого аргона до давлений 0.5 ГПа составляет значительную, но примерно постоянную величину $\sigma_{Ar} = 10^4 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$. Вместе с этим известно, что сжимаемость газов на порядки превышает сжимаемость твердотельной матрицы. Поэтому при ударном сжатии пористость образца значительно уменьшается и может стать гораздо меньше минимальной пористости, определяющей порог перколяции. Как известно (см. [12]), величина порога перколяции по разным моделям определяется величиной пористости 16 %–45 %. Следовательно, если пористость ударносжатого образца окажется меньше нижнего значения 16 %, то даже при высокой проводимости сжатой плазмы в порах проводимость такого образца будет определяться главным образом проводимостью матрицы.

В этой связи были сделаны оценки сжатия плоской одномерной поры газообразного аргона, находящейся между пластинами монокристаллического гидрида лития (см. рис. 3). Давление в первой пластине взято равным давлению $P_0 = 30 \text{ ГПа}$ в первой волне

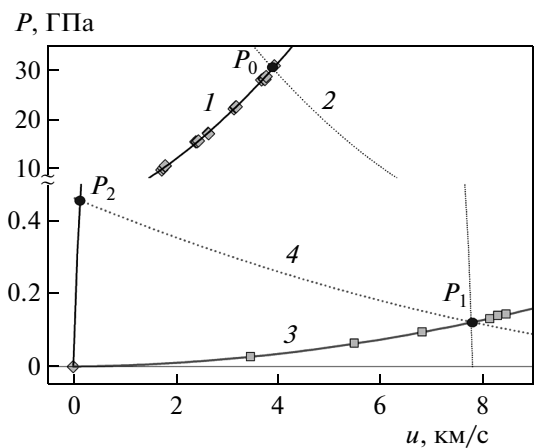


Рис. 3. Сжатие плоской одномерной поры газообразного аргона, находящейся между пластинами монокристаллического гидрида лития: 1 — ударная адиабата гидрида лития из работы [13], 2 — кривая разгрузки гидрида лития, представляющая собой симметричную относительно точки P_0 линию 1, 3 — экспериментальная ударная адиабата аргона из работы [14], 4 — ударная адиабата двукратного сжатия аргона, которая проведена в предположении ее совпадения с кривой 3

ступенчатого ударного сжатия в выполненных экспериментах. Считалось, что в координатах давление–массовая скорость, разгрузка гидрида лития осуществляется вдоль кривой 2, симметричной экспериментальной ударной адиабате 1 из работы [13]. В качестве ударной адиабаты аргона взята его экспериментальная ударная адиабата 3 из работы [14]. Пересечение кривых 2 и 3 в координатах P – u определяет давление в первой ударной волне $P_1 = 0.12 \text{ ГПа}$ в аргоне. При отражении ударной волны от второй пластины гидрида лития давление в слое аргона увеличивается до $P_2 = 0.46 \text{ ГПа}$, которое соответствует сжатию аргона $V_0/V_2 = 16$. Таким образом, аргон в порах сжимается как минимум в 16 раз. Сжатие же гидрида лития при давлении $P_0 = 30 \text{ ГПа}$ составляет величину $V_0/V = 1.6$. Эти цифры позволяют оценить пористость p_H гидрида лития при давлении P_0 в выполненных экспериментах. Для образцов с начальной пористостью 33 % она составляет величину $p_H = 5 \%$, что существенно ниже величины 16 %. Следовательно, проводимость пористого гидрида лития с проводящими газовыми включениями в условиях проведенного эксперимента определяется в основном проводимостью гидрида лития.

Таким образом, полученная оценка позволяет считать, что высокая проводимость параллельного

соединения 1–3 на осциллограмме 1 рис. 2б обусловлена возникновением высокой проводимости ударносжатого гидрида лития. Количественная характеристика области перехода гидрида лития в состояние с высокой электропроводностью использована нами при построении свободной энергии полиморфных модификаций гидрида лития в следующем разделе статьи.

3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ГИДРИДА ЛИТИЯ

Свободная энергия $F = F(V, T)$ полиморфных модификаций гидрида лития B1 и B2 как функция объема V и температуры T строилась в рамках традиционного полуэмпирического подхода, в котором F представлялось в виде суммы фононной и электронной $F_e = F_e(V, T)$ составляющих:

$$F = E_x + 3R \left[\frac{\Theta}{2} + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right) \right] + F_e. \quad (1)$$

Выражение для фононной составляющей свободной энергии обеих модификаций, базирующееся на модели эйнштейновских осцилляторов, взято из работы [15], где потенциальная энергия $E_x = E_x(V)$ и зависящая только от объема характеристическая температура $\Theta = \Theta(V)$ определялись как

$$E_x = -v_x(C_1 H_x + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (2)$$

$$H_x = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right), \quad (3)$$

$$x = \frac{V}{v_x}, \quad (4)$$

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (6)$$

В формулах (2)–(6) γ_0 — параметр Грюнайзена при начальном объеме V_0 , v_x — подгоночный параметр, первое приближение которого есть v_0 ; C_1 , C_2 , C_3 — константы, выражающиеся через справочные свойства материала и подгоночный параметр v_x , константа E_m задает уровень отсчета потенциальной энергии для каждой модификации.

Электронная составляющая F_e записывалась согласно [16]:

$$F_e = -\frac{1}{2} \beta_0 T^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma_e}, \quad (7)$$

$\gamma_e = 1/2$ — электронный коэффициент Грюнайзена, а коэффициент электронной теплоемкости β_0 считался подгоночным параметром.

Таким образом, выражение (1) содержит три подгоночных параметра v_x , E_m и β_0 для каждой модификации.

3.1. Опорные параметры для модификации B1 и расчет термодинамических параметров гидрида лития при его переходе в состояние с высокой электропроводностью

Для модификации B1 сразу полагалось $E_m = 0$ и $\beta_0 = 0$. Это позволяет найти параметр v_x и вместе с ним весь комплект опорных констант (1), исходя из требования совпадения давления $P(V_{min})$ на теоретической изотерме B1 [4] при минимальном значении объема V_{min} с расчетным давлением на комнатной изотерме термического уравнения состояния

$$P = P(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

при этом же значении объема V_{min} . Полученный комплект параметров для модификации B1 представлен в таблице. На рис. 4 показано совпадение расчетной изотермы $P = P(V, 300 \text{ К})$ с теоретическими данными [3, 4], а также с экспериментом [7].

Найденная функция (1) для модификации B1 позволяет найти уравнения состояния (калорическое и термическое), которые могут быть использованы для математического моделирования термодинамической истории экспериментальной сборки. В данной работе с помощью гидрокода, предоставленного В. В. Кимом, и полученных уравнений состояния моделировался каждый эксперимент в постановке рис. 1. Для одного из экспериментов рассчитанный профиль давления в образце показан на рис. 2б штриховой линией 4.

Помимо профилей давления в гидрокоде рассчитывались и профили температуры, энергии, объема и др. Путем исключения времени из этих профилей получались фазовые траектории образцов в координатах давление–температура, энергия–объем и др. Одна из таких траекторий показана на рис. 5 штриховой линией 1 в координатах давление–температура. На этом же рисунке приведена теоретическая кривая плавления 2 гидрида лития из работы [17].

Таблица. Константы полуэмпирического выражения (1) для свободной энергии полиморфных модификаций $B1$ и $B2$ гидрида лития

Фаза LiH	V_0 , см ³ /моль	Θ_0 , К	v_0 , см ³ /моль	v_x , см ³ /моль	C_1 , ГПа	C_2 , ГПа	C_3 , кДж/г	E_m , кДж/г	β_0 , мДж/моль·К ²
$B1$	10.152	846	43.256	29.948	-23.67686	484.1974	-941.89218	0	0
$B2$	10.152	753.0	44.959	29.238	-22.84058	467.8742	-886.16981	6.3122	20.0

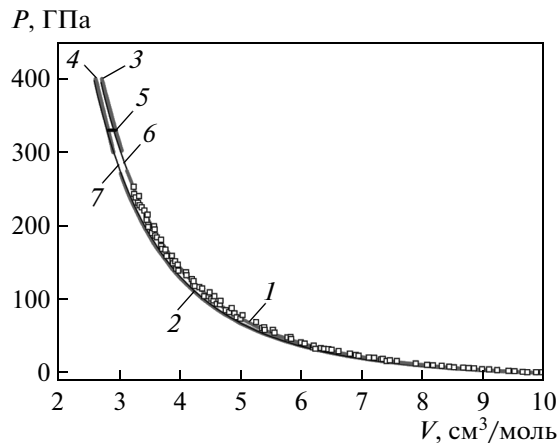


Рис. 4. Совпадение полуэмпирических изотерм $P = P(V, 300 \text{ K})$ с теоретическими комнатными изотермами гидрида лития из работ [3, 4]: 1 — теоретическая изотерма фазы $B1$ из работы [3], 2 — теоретическая изотерма фазы $B2$ из работы [3], 3 — теоретическая изотерма фазы $B1$ из работы [4], 4 — теоретическая изотерма фазы $B2$ из работы [4], 5 — декремент объема при полиморфном переходе $B1 \leftrightarrow B2$ из работы [4], 6 — расчетная изотерма высокого давления фазы $B1$ с опорными коэффициентами из таблицы, 7 — расчетная изотерма высокого давления фазы $B2$ с опорными коэффициентами из таблицы, квадраты — экспериментальная комнатная изотерма фазы $B1$ из работы [7]

Поскольку расплав гидрида лития имеет высокую ионную проводимость, взаиморасположение кривых 1 и 2 в контексте данной работы играет важную роль. На рис. 5 траектория 1 располагается под кривой плавления 2. Это свидетельствует в пользу того, что в выполненных экспериментах образец гидрида лития оставался в твердом (нерасплавленном) состоянии и, следовательно, в наших экспериментах появление высокой проводимости образцов обусловлено не плавлением. Вместе с этим значительная величина погрешностей на рис. 5 требует дополнитель-

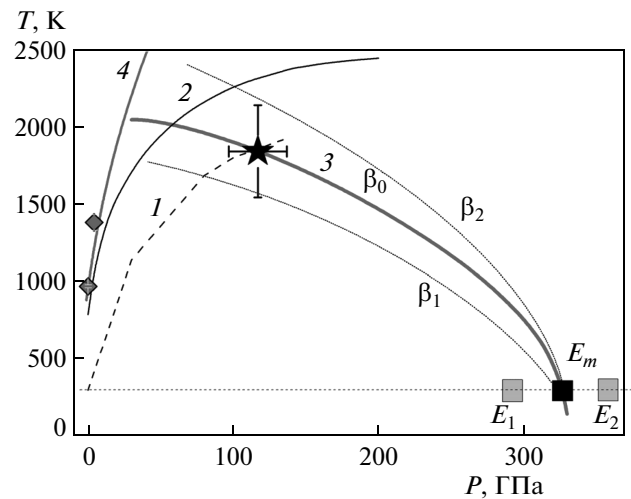


Рис. 5. Линия равновесия $B1 \leftrightarrow B2$ полиморфных модификаций гидрида лития: 1 — фазовая траектория ударноволнового нагружения модификации $B1$, звездочка — область возникновения проводимости ударносжатого гидрида лития, 2 — кривая плавления гидрида лития [17], 3 — линия равновесия полиморфных модификаций $B1$ и $B2$ гидрида лития при значении подгоночных параметров β_0 и E_m для фазы $B2$ из таблицы, 4 — кривая плавления Линдемманна для фазы $B1$, рассчитанная по формуле (8), ромбы — экспериментальная кривая плавления дейтерида лития [18]

го обсуждения. С этой целью на рис. 5 представлены экспериментальные данные по кривой плавления дейтерида лития из работы [18] и кривая плавления Линдемманна T_L для фазы $B1$:

$$T_L = T_{m0} \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_{m0}} \right)^4 \left(\frac{V_{m0}}{V} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

где T_{m0} и V_{m0} — соответственно температура и удельный объем у основания кривой плавления при атмосферном давлении. Кривая плавления Линдемманна (8) в координатах температура–давление (см.

кривую 4 на рис. 5) построена с использованием соотношения (5) для характеристической температуры фазы $B1$ и ее термического уравнения состояния $P = P(V, T)$. Как видно, кривая плавления Линдемманна 4, совпадая с экспериментальной кривой [18], идет существенно круче кривой плавления из [17]. Поэтому аналогично [18] можно предполагать, что реальная кривая плавления располагается выше теоретической кривой 2 [17], подтверждая тем самым нашу интерпретацию проводимости ударносжатых образцов гидрида лития.

Обсудим здесь еще одну возможность появления высокой проводимости — разложение гидрида на водород и литий в связи с тем, что оба этих вещества в условиях сильного ударного сжатия имеют сравнительно высокую проводимость (см. [19, 20]). Необходимая кривая разложения гидрида лития в области мегабарных давлений в доступной литературе не найдена. В то же время известно (см. [21]), что гидрид лития представляет собой устойчивое соединение и при атмосферном давлении плавится практически без разложения. Учитывая то обстоятельство, что фазовые траектории ударносжатых образцов в экспериментах оставались под кривой плавления, можно предположить, что разложение гидрида лития на металл и водород в выполненных экспериментах не происходило также и при мегабарных давлениях.

Отметим далее, что в отличие от других гидридов легких металлов, гидрид лития плотнее своего металла. Это обстоятельство также препятствует его разложению при высоких давлениях, что подтверждается следующими оценками. Так, на рис. 6 представлены изотермы высокого давления гидрида [7], лития [22] и водорода [23]. По этим данным можно оценить работу изотермического расширения продуктов разложения LiH при давлении $P_d = 100$ ГПа как $A = P_d(V_{\text{Li}} + 0.5V_{\text{H}_2} - V_{\text{LiH}}) \approx 98$ кДж/г. Кроме того, разработанные уравнения состояния фазы $B1$ позволяют рассчитать внутреннюю энергию этой фазы E_{LiH} при ступенчатом ударном сжатии до 100 ГПа. Ее значение оказалось равным $E_{\text{LiH}} \approx 29$ кДж/г. Наконец, примем во внимание теплоту реакции Q_{LiH} образования гидрида лития из лития и водорода, которая составляет $Q_{\text{LiH}} = -13.7$ кДж/г (см. [21]). Как видно $Q_{\text{LiH}} + A \approx 3E_{\text{LiH}}$. Таким образом, затраты энергии на разложение и последующее расширение продуктов разложения гидрида лития при давлении 100 ГПа втрое превышают внутреннюю энергию ударносжатого гидрида лития, что препятствует его разложению в условиях выполненного эксперимента. В за-

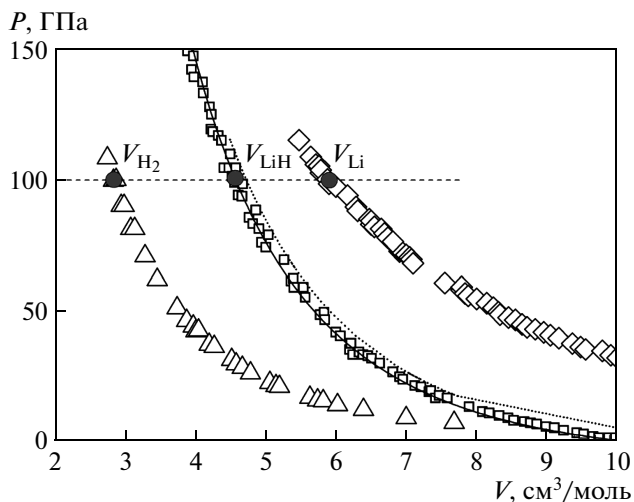


Рис. 6. Изотермы высокого давления лития, водорода и гидрида лития: квадраты — эксперимент для гидрида лития [7], ромбы — эксперимент для лития [22], треугольники — эксперимент для водорода [23], сплошная линия — изотерма для фазы $B1$, рассчитанная с использованием данных таблицы, пунктир — расчетная фазовая траектория ступенчатого ударного сжатия полиморфной модификации гидрида лития $B1$ в условиях выполненного эксперимента

ключение этого комментария отметим, что изотерма высокого давления гидрида лития на рис. 6 незначительно отличается от фазовой траектории ступенчатого ударного сжатия фазы $B1$ гидрида лития, что оправдывает разумность сделанных оценок.

С учетом полученных оценок определялись термодинамические параметры фазы $B1$ гидрида лития при его переходе в состояние с высокой электропроводностью. Усредненный результат этой процедуры для нескольких экспериментов показан в координатах давление–температура на рис. 5 звездочкой. В качестве погрешностей использован максимальный разброс результатов.

3.2. Опорные параметры для модификации $B2$ и расчет линии равновесия полиморфного перехода $B1 \leftrightarrow B2$

В случае модификации $B2$ считалось, что выражение (1) содержит три подгоночных параметра ν_x , E_m и β_0 . Для нахождения этих трех параметров использовались следующие условия. Первое условие было аналогично условию для модификации $B1$. Два других условия формулировались по-

сле построения (1) для $B2$ в первом приближении для $E_m = E_1$ и $\beta_0 = \beta_1$. Затем вычислялись химические потенциалы обеих фаз и рассчитывалась линия равновесия фаз, исходя из равенства этих потенциалов в координатах давление–температура. Таким образом, линия равновесия $B1 \leftrightarrow B2$ в первом приближении содержала константы $E_m = E_1$ и $\beta_0 = \beta_1$ как параметры.

В дальнейшем значение E_m подгонялось так, чтобы линия равновесия исходила из точки {330 ГПа; 300 К} взятой из работы [4]. Значение β_0 подгонялось так, чтобы линия равновесия проходила через область возникновения высокой электропроводности, обозначенную звездочкой на рис. 5. Эта процедура схематически проиллюстрирована на рис. 5 для E_1, E_m, E_2 и для $\beta_1, \beta_0, \beta_2$. Оптимальный комплект параметров для модификации $B2$ гидрида лития представлен в таблице, а соответствующая линия равновесия $B1 \leftrightarrow B2$ показана линией 3 на рис. 5.

Комплект параметров для фазы $B2$ использовался для расчета теплофизических свойств гидрида лития при высоких давлениях. В частности, на рис. 4 показано удовлетворительное согласие расчетной комнатной изотермы фазы $B2$ с результатами расчетов *ab initio* [3, 4]. В следующем разделе представлены расчеты теплофизических свойств гидрида лития при мегабарных давлениях ударного сжатия.

4. РАСЧЕТЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УДАРНОСЖАТОГО LiH В ОБЛАСТИ МЕГАБАРНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Как известно, использование частных производных свободной энергии материала позволяют получить все его термодинамические свойства. В частности, как отмечалось выше, свободная энергия с коэффициентами из таблицы позволяет получить термическое уравнение состояния и соответственно изотермы высокого давления, которые можно сопоставить с результатами эксперимента. Кроме того, с помощью выражения (1) можно получить калорическое уравнение состояния, которое вместе с законом сохранения энергии на ударном фронте позволяет рассчитывать ударные адиабаты, которые также можно сопоставить с результатами ударноволновых экспериментов. На рис. 7 представлены результаты такого сопоставления. На рис. 7 видно, что расчетная комнатная изотерма фазы $B1$ (кривая 1), проходя через экспериментальные точки [7], располагает-

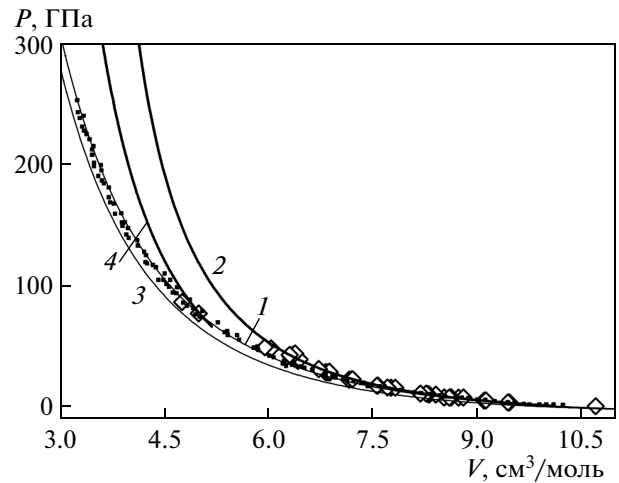


Рис. 7. Изотермическое и ударное сжатие полиморфных модификаций гидрида лития: квадраты — изотермическое сжатие фазы $B1$ [7], ромбы — ударное сжатие гидрида лития из работы [13]. Остальные обозначения в тексте

ся под расчетной ударной адиабатой 2 фазы $B1$, проходящей через основной массив экспериментальных точек [13]. В то же время две последние ударноволновые точки [13] попадают на современную экспериментальную изотерму [7] фазы $B1$. В рамках разработанного описания этот факт аналогично [8] связан с тем, что последние экспериментальные ударноволновые точки принадлежат модификации $B2$ и располагаются закономерно выше своей комнатной изотермы 3, попадая на расчетную ударную адиабату 4 модификации $B2$. Таким образом, полученные результаты позволяют последовательно рассмотреть и согласовать экспериментальные данные по ударному и изотермическому сжатию полиморфных модификаций гидрида лития в мегабарном диапазоне давлений.

В заключение отметим, что выражение (1) не учитывает такие процессы, как плавление, ионизацию и др., с необходимостью развивающиеся по мере увеличения амплитуды ударного сжатия. Тем не менее оказывается, что расчет параметров ударного сжатия практически совпадает с экспериментом не только в мегабарной, но и в терапаскальной области. Действительно, на рис. 8а видно, что расчетная ударная адиабата в координатах скорость ударной волны D –массовая скорость u для фазы $B1$ (кривая 1) проходит через основной массив экспериментальных точек [13], а расчетная ударная адиабата фазы $B2$ (кривая 2), находясь под кривой 1, проходит через экспериментальную точку [24], соответ-

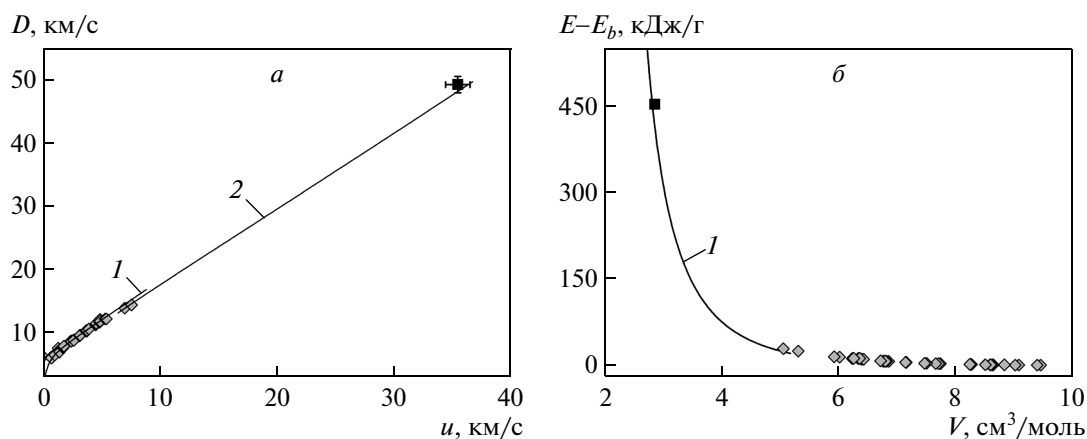


Рис. 8. Сравнение результатов расчетов ударного сжатия гидрида лития с результатами экспериментов в мегабарной и терапаскальной областях давлений. Ромбы — ударное сжатие гидрида лития из работы [13], квадраты ударное сжатие гидрида лития из [24]. Остальные обозначения в тексте

ствующую давлению 1225 ГПа. Совпадение расчета ударного сжатия фазы $B2$ с экспериментом [24] имеет место также и в координатах внутренней энергии E –объем V (см. кривую 1 на рис. 8б).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках полуэмпирического подхода построена свободная энергия двух полиморфных модификаций, $B1$ и $B2$, гидрида лития в области давлений до 300 ГПа и температур до 2000 К. Основу термодинамического описания составили справочные экспериментальные данные по теплофизическим свойствам при нормальных условиях, литературные теоретические изотермы высокого давления, а также собственные экспериментальные результаты определения области высокой проводимости ударносжатых образцов гидрида лития. Полученные результаты позволили с единой точки зрения рассмотреть, сопоставить и согласовать данные по ударному и изотермическому сжатию полиморфных модификаций гидрида лития в мегабарном диапазоне давлений. Полученные результаты позволили также провести полуэмпирические расчеты ударного сжатия гидрида лития вплоть до 1200 ГПа и рассчитать линию равновесия между двумя полиморфными модификациями гидрида лития при давлениях до 300 ГПа и температурах до 2000 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Росатома в рамках государственного контракта

Н.4х.44.90.13.1112 от 20 мая 2013 г. и программ Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Zurek, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **106**, 17640 (2009).
2. Q. Gou, X. Wang, and J. Meng, High Press. Res. **6**, 141 (1991).
3. Y. Wang, R. Ahuja, and B. Johansson, Phys. Stat. Sol. (b) **235**, 470 (2003).
4. S. Leb'egue, M. Alouani, B. Arnaud et al., Europhys. Lett. **63**, 562 (2003).
5. J. L. Martins, Phys. Rev. B **41**, 7883 (1990).
6. R. T. Howie, O. Narygina, C. L. Guillaume et al., Phys. Rev. B **86**, 064108 (2012).
7. A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli et al., Phys. Rev. B **85**, 054103 (2012).
8. J. Hama, K. Suito, and N. Kawakami, Phys. Rev. B **39**, 669 (1989).
9. С. С. Набатов, А. Н. Дремин, В. И. Постнов и др., Письма в ЖЭТФ **29**, 407 (1978).
10. А. А. Голышев, А. М. Молодец, ФГВ **49**, 106 (2013).
11. Ю. В. Иванов, В. Б. Минцев, В. Е. Фортов и др., ЖЭТФ **71**, 216 (1976).
12. Дж. Займан, *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем*, Мир, Москва (1982).

13. LASL Shock Hugoniot Data, ed. by S. P. Marsh, University of California Press, Berkeley (1980).
14. В. К. Грязнов, М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев и др., ЖЭТФ **78**, 573 (1980).
15. А. М. Molodets, High Pressure Res. **30**, 325 (2010).
16. Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, А. А. Баканова и др., ЖЭТФ **38**, 790 (1960).
17. T. Ogitsu, E. Schwegler, F. Gygi et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 175502 (2003).
18. J. Zhang, Y. Zhao, Y. Wang et al., J. Appl. Phys. **103**, 093513 (2008).
19. W. J. Nellis, S. T. Weir, and A. C. Mitchel, Phys. Rev. B **59**, 3434 (1999).
20. В. Е. Фортон, В. В. Якушев, К. Л. Каган и др., Письма в ЖЭТФ **74**, 458 (2001).
21. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович, *Гидрид лития. Физико-химические и теплофизические свойства*, Изд-во стандартов, Москва (1972).
22. C. Guillaume, E. Gregoriyanz, O. Degtyareva et al., Nature Phys. **7**, 211 (2011).
23. P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann et al., Nature **383**, 702 (1996).
24. Ch. E. Ragan III, Phys. Rev. A **29**, 1391 (1984).