Научно-координационная сессия
«Исследования неидеальной плазмы»
30/11–01/12, 2009, Москва

Термодинамика немолекулярного азота при высоких температурах и плотностях

Е.С.Якуб [1], Л.Н.Якуб [2]

[1] Одесский государственный экономический ун-т
[2] Одесская государственная академия холода

Одесса,Украина

Немолекулярный азот: история

- A.K.McMahan & R.LeSar (**1985**)
- R.M.Martin & R. J.Needs (**1986**)

} **теоретическое предсказание**

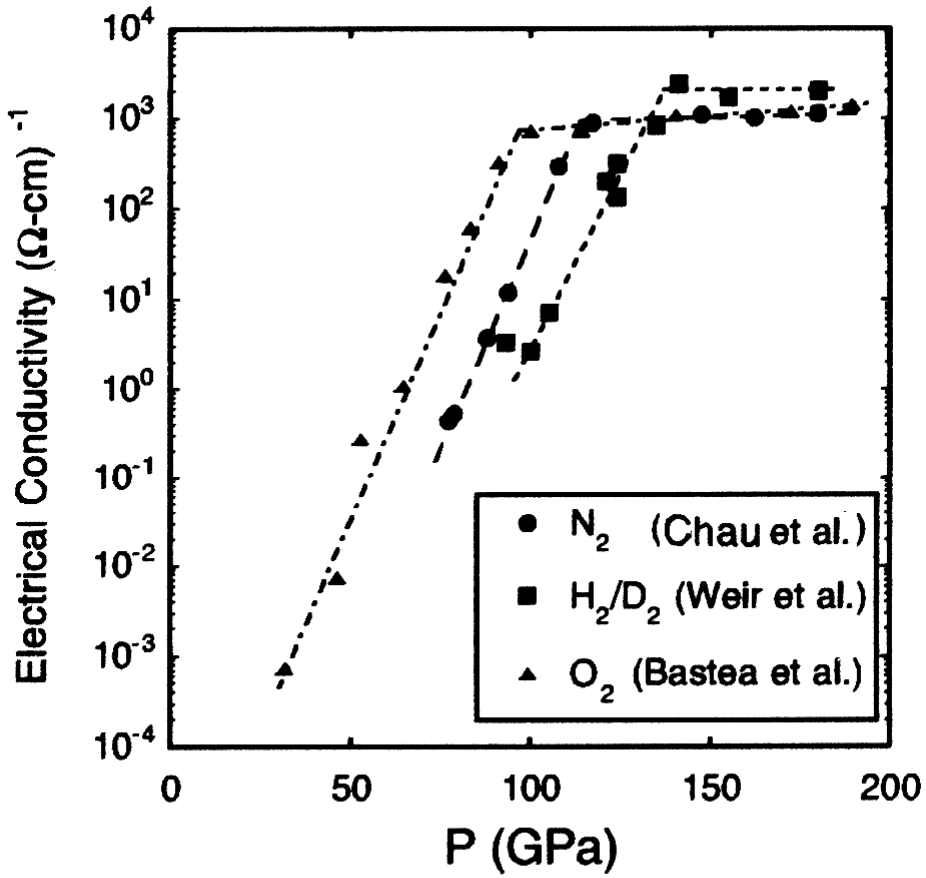
- W.J.Nellis ea (**1986**). **– аномалия на ударной адиабате**
- C. Mailhiot, L.H.Yang, & A.K.McMahan (**1992**) - CG структура
- E.S.Yakub (**1993**) – расчет ударных адиабат (липкие сферы)
- L.N.Yakub (**1993)** – расчет перехода твердого N_2 в полимерный A7
- M. Eremets, R.J.Hemley, and H.-K.Mao (**2001**) – проводимость
- L.N.Yakub (**2001,2003,2005)** – расчеты Monte Carlo – CG полимер
  -отрицательное тепловое расширение
- E. Gregoryanz,A.F.Goncharov,R.J.Hemley,H-K.Mao,e.a.(**2002**)
  -аморфный полимерный азот при мегабарных давлениях
- L.N.Yakub (**2009**) – расчет энтропии аморфного полимерного азота

Динамический эксперимент

- легкогазовая пушка
- взрывной генератор
- лазер

- **2003**: R.Chau,R.C.Mitchell,R.W.Minich, & W.J.Nellis. Metallization of the fluid notrogen and the Mott transition in highly compressed low-Z fluids. ***Phys.Rev.Lett.,*****90**,245501
- **2007:** M.J.Lipp, J.P.Klepeis,B.J.Baer, H.Cynn,W.J.Evans, V.Iota, & C.-S.Yoo. Transformation of molecular nitrogen to nonmolecular phases at megabar pressures by direct laser heating. ***Phys.Rev. B* 76**, 014113
- **2008**: R.F.Trunin,G.V.Boriskov,A.I.Bykov,A.B.Medvedev,G.V.Simakov & A.N.Shuikin. Shock compression of liquid nitrogen at a pressure of 320 GPa. ***JETP Letters* 88**,189
- …

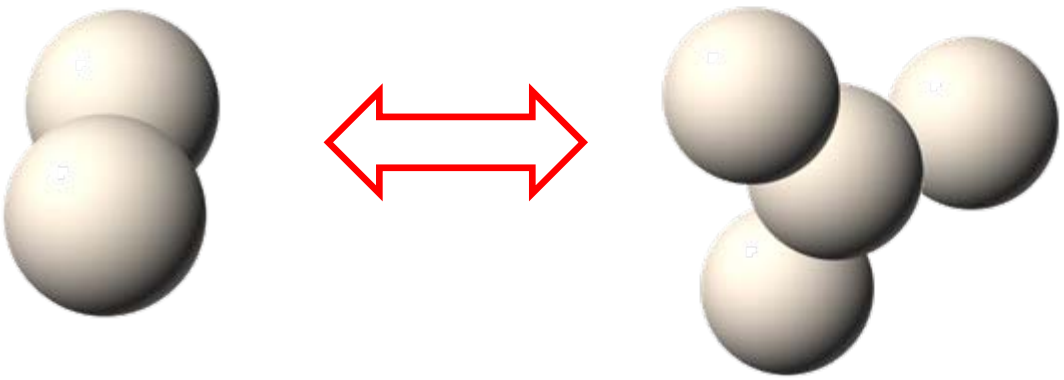
Динамический эксперимент



The electrical conductivity of fluid N, H, and O

R.Chau,R.C.Mitchell,R.W.Minich,W.J.Nellis *Phys.Rev.Lett.*,**90**,245501 (**2003**)

Простые модельные уравнения состояния



жесткие гантели + липкие сферы $\nu = 3$

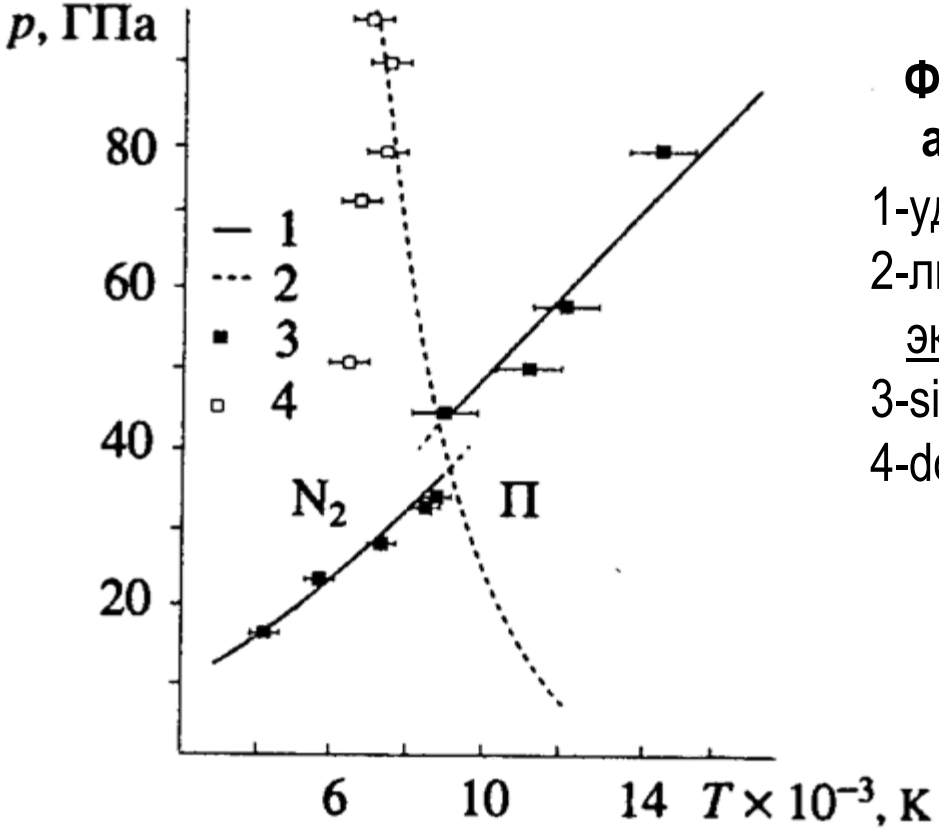
$$Z_{poly} = Z_{mol} - \eta \frac{3}{(1-\eta)^2}$$

NB! –тепловое расширение может быть отрицательно!

Е.С.Якуб, ЖФХ. **87**, 305 (**1993**)

Простые модельные уравнения состояния

Первые оценки параметров перехода молекулярной фазы в полимерную



Фазовая диаграмма азотного флюида:

1-ударная адиабата

2-линия равновесия фаз

эксп-т: Nellis ea (2001)

3-single shock

4-double shock

Е.С.Якуб, ЖФХ. **87**, 305 (**1993**)

Простые модельные уравнения состояния

Первые оценки параметров перехода молекулярной в полимерную фазу

Solid(N_2)-Solid(A7)[1]		Fluid-Fluid [2]	
T, K	P, GPa	T, K	P, GPa
300	75	5000	210
500	80	6000	110
1000	110	7000	60
2000	165	8000	33
3000	230	9000	20
4000	285	10000	12
		11500*)	6

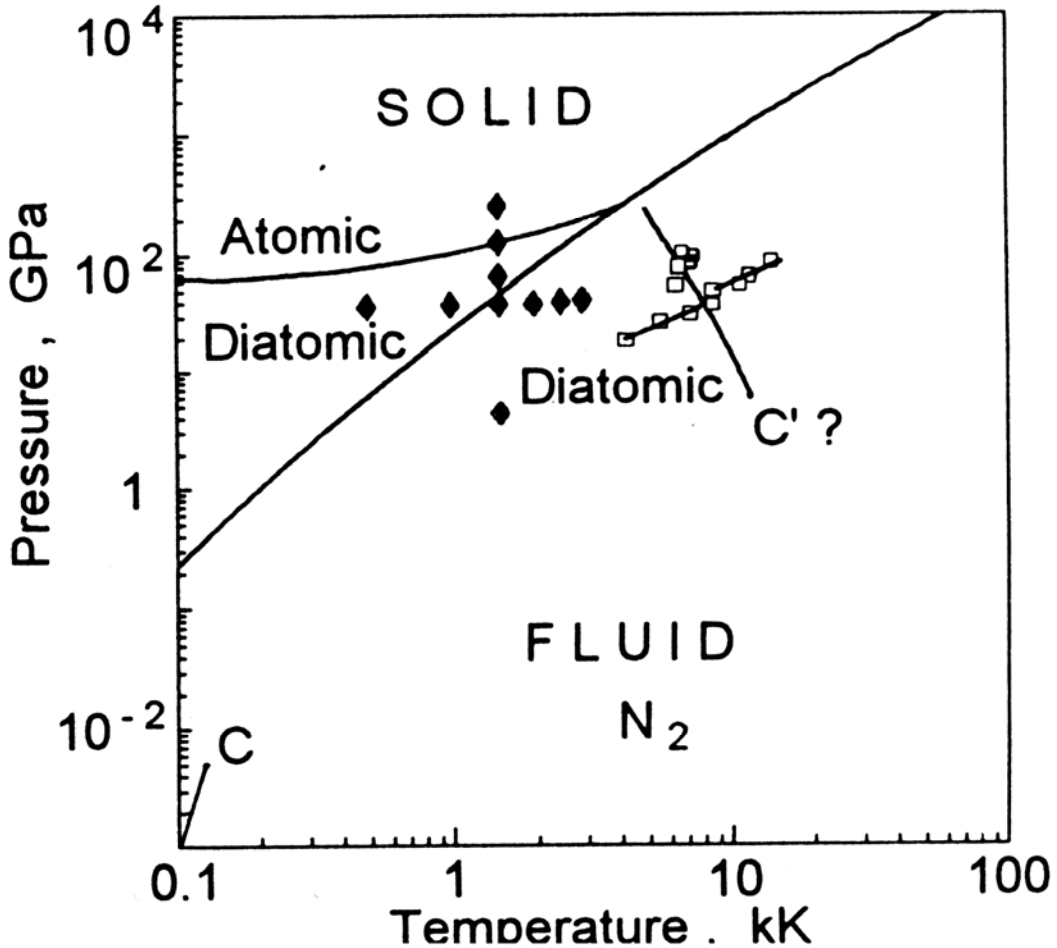
*) Critical point

[1] L.N.Yakub, *Low Temp. Phys.* **19**, (**1993**) 531

[2] E.S.Yakub, *Low Temp. Phys.* **20**, (**1994**) 622

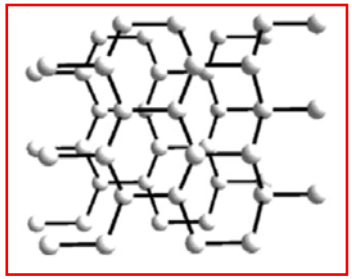
Простые модельные уравнения состояния

Первые оценки параметров перехода молекулярной фазы в полимерную



E.S.Yakub, *Low Temp. Phys.* **20**, 622(**1994**)

Расчеты *ab initio*



- статические расчеты
- Монте-Карло QMC(PIMC,VMC,DMC,…)
- молекулярная динамика CPMD(DFT-LGA,-GGA,…)

- **2004:** W.D.Mattson,D.Sanchez-Portal,S.Chiesa,& R.M. Martin. Prediction of New Phases of Nitrogen at High Pressure from First-Principles Simulations. *Phys.Rev.Lett.* **93**.125501

-rich variety of competing phases very close in energy to the CG phase

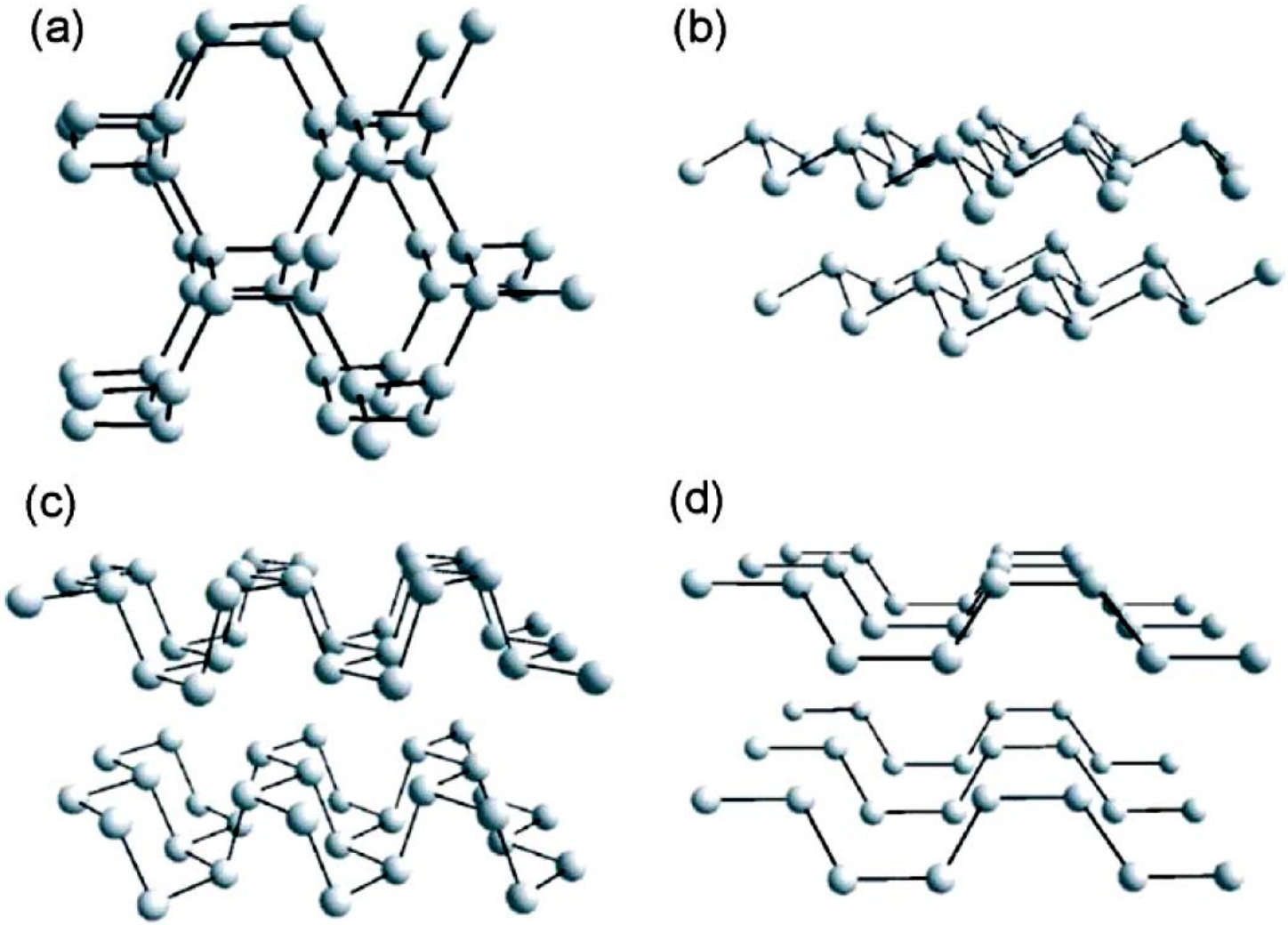
- **2005**: F.Zahariev,A.Hu,J.Hooper,F.Zhang,&T.Woo. Layered single-bonded non-molecular phase of nitrogen from first-principles simulation. *Phys.Rev.**B*** **72**,214108

-two-dimensional layers of fused N_6-rings

- **2009:** B.Boates & S.A.Bonev. First-Order Liquid-Liquid Phase Transition in Compressed Nitrogen. *Phys.Rev.Lett.* **102,** 015701

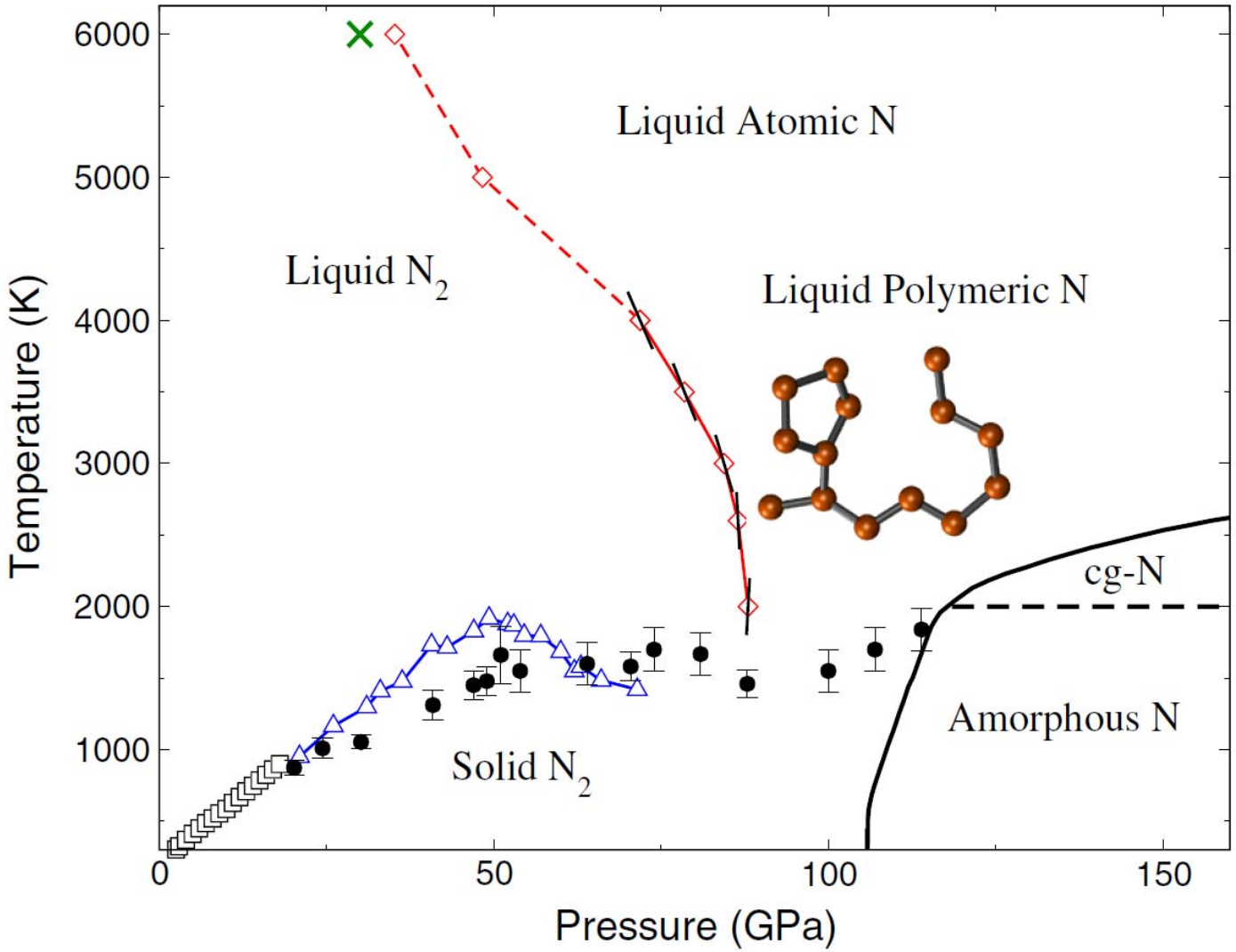
-liquid-liquid phase boundary and a critical point between 4000 and 5000 K

Расчеты *ab initio*



F.Zahariev,A.Hu,J.Hooper,F.Zhang,&T.Woo. Phys.Rev. **B** 72,214108 (**2005**)

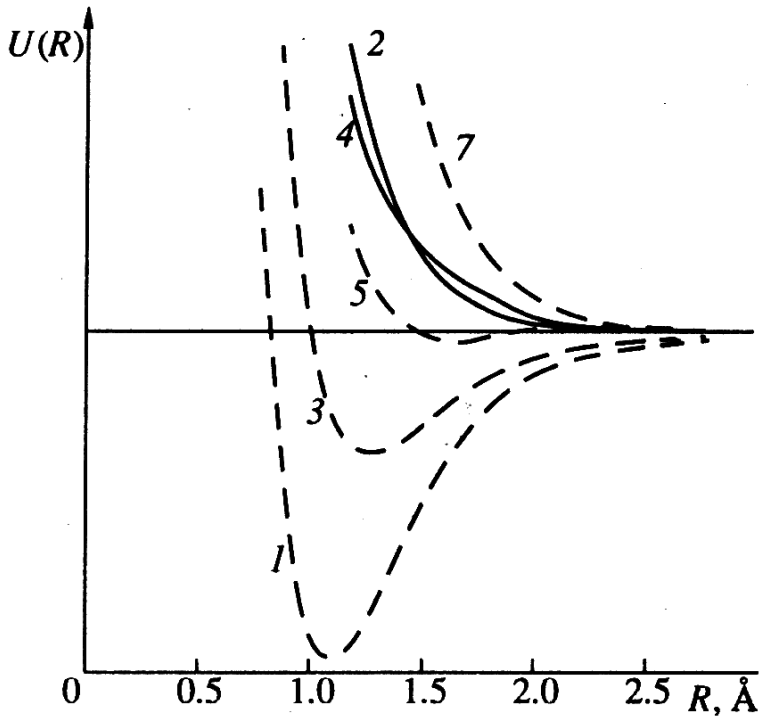
Ab initio MD



B.Boates,S.A.Bonev,*Phys.Rev.Lett.*,102,015701(**2009**)

Термодинамика немолекулярного азота

Расчеты Монте-Карло

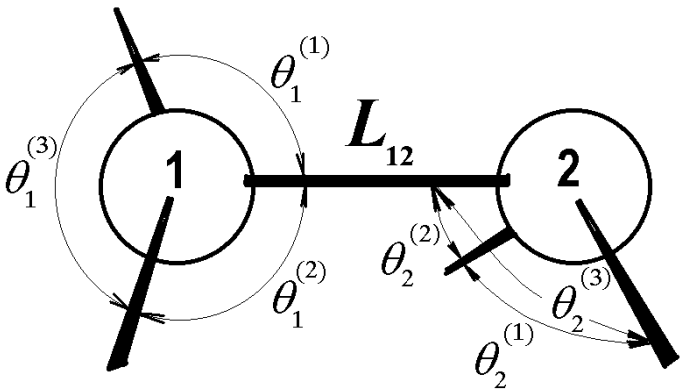


$$\Phi(r) = \frac{1}{16}U\left({}^1\Sigma_g^+ \middle| r\right) + \frac{3}{16}U\left({}^3\Sigma_u^+ \middle| r\right) + \frac{5}{16}U\left({}^5\Sigma_g^+ \middle| r\right) + \frac{7}{16}U\left({}^7\Sigma_u^+ \middle| r\right)$$

$$\Phi(\mathrm{R}) = \mathrm{A}\,\mathrm{R}^{-13/2}$$

Е.С.Якуб, *ТВТ*, **33,** 693 (**1995**)

Расчеты Монте-Карло



$$U_N = \sum_{non-bonded\ \ atoms} \Phi\left(r_{ij}\right) + \sum_{bonded\ \ atoms} U\left(\mathrm{L}_{ij}, \boldsymbol{\theta}_i, \boldsymbol{\theta}_j\right)$$

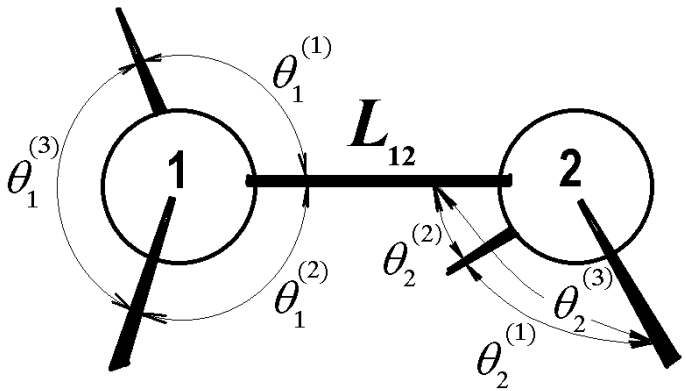
$$\mathrm{U}\left(L_{\mathrm{ij}}, \boldsymbol{\theta}_{\mathrm{i}}, \boldsymbol{\theta}_{\mathrm{j}}\right) = \mathrm{q}\left(L_{\mathrm{ij}}, \boldsymbol{\theta}_{\mathrm{i}}\right) \cdot \mathrm{q}\left(L_{\mathrm{ij}}, \boldsymbol{\theta}_{\mathrm{j}}\right) \cdot \mathrm{u}_{\mathrm{M}}\left(L_{\mathrm{ij}}\right)$$

$$\mathrm{u}_{\mathrm{M}}(\mathrm{R}) = \mathrm{D}_{\mathrm{e}}\left[exp\left\{-2\beta\left(\mathrm{R}-\mathrm{R}_{\mathrm{e}}\right)\right\} - 2\,exp\left\{-\beta\left(\mathrm{R}-\mathrm{R}_{\mathrm{e}}\right)\right\}\right]$$

$$\mathrm{q}(\mathrm{R}, \boldsymbol{\theta}) = \frac{2}{1 + exp\left\{-\mathrm{z}(\mathrm{R}, \boldsymbol{\theta})\right\}}$$

L.N.Yakub, *J. Low Temp Phys.*, **122,** 501 (**2001**)

Расчеты Монте-Карло



$$z(R,\boldsymbol{\theta}_i) = \alpha(R - R_e)^2 + \gamma(c_i - c_e)^2 + \delta(R - R_e)(c_i - c_e) + \varepsilon(1 - 4c_i)\Delta_i$$

$$c_i = \frac{1}{3}\left(cos^2\,\theta_i^{(1)} + cos^2\,\theta_i^{(2)} + cos^2\,\theta_i^{(3)}\right)$$

$$\Delta_i = \left[cos^2\,\theta_i^{(1)} - cos^2\,\theta_i^{(2)}\right]^2 + \left[cos^2\,\theta_i^{(1)} - cos^2\,\theta_i^{(3)}\right]^2 + \left[cos^2\,\theta_i^{(2)} - cos^2\,\theta_i^{(3)}\right]^2$$

L.N.Yakub, *J. Low Temp Phys.*, **122,** 501 (**2001**)

Расчеты Монте-Карло

Семь параметров модели D_e, R_e, α, β, γ, δ и ε были найдены на основе *ab initio* расчетов (Mailhiot,Yang,& McMahan,1992)

Они воспроизводят:

1) энергию *cubic gauche* структуры как функцию объема при *T*=0;

2) равновесные углы между связями;

3) изменение полной энергии с изменением углов от 103^0 до 114^0

D_e/k, K	R_e, Å	α, $(Å)^{-2}$	β	γ	δ, $(Å)^{-1}$	ε
35570	1.374	12.0	6.133	-14.25	-16.0	-118

L.N.Yakub, *J. Low Temp Phys.*, **122,** 501 (**2001**)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло

Модифицированная модель Ми-Грюнайзена

(кристалл *cubic gauche*)

Свободная энергия Гельмгольца:

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

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

$$D_F\left(x_D\right) = \frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D} \ln\left(1 - e^{-x}\right) x^2 dx \qquad x_D = \frac{\theta_D}{T}$$

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

γ_0 и ρ_0 – параметры модели

L.N.Yakub, *FNT.*, **29**,1032(**2003**)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло

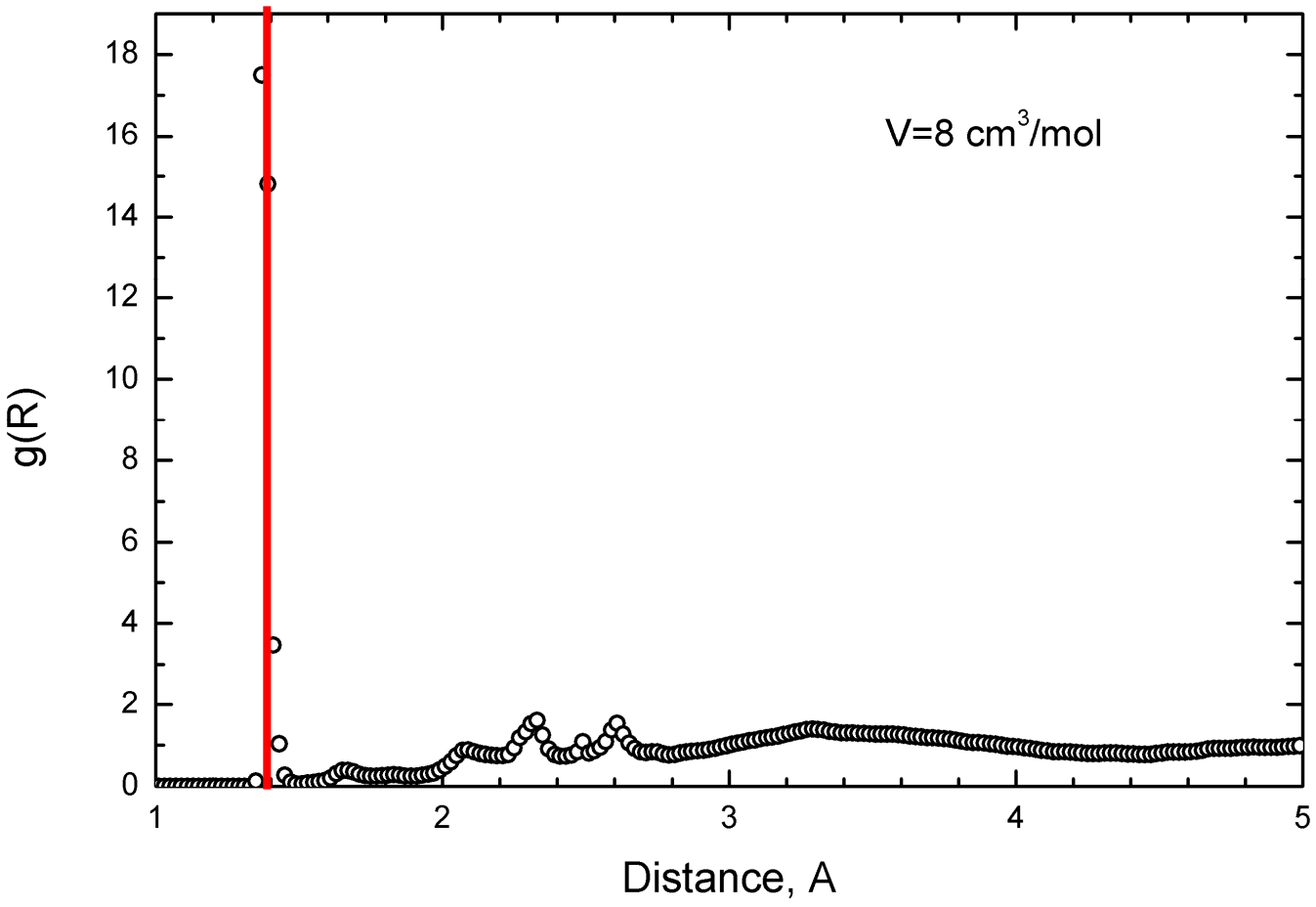
Избыточная энтропия ***аморфного*** полимерного азота

$$S = S^{(1)} + \Delta S^{(2)} + \Delta S^{(3)} + \ldots$$

$$\Delta S^{(2)} / k = -2\pi\rho \int \left\{ g(R) \ln g(R) - \left[g(R) - 1 \right] \right\} R^2 dR$$

L.N.Yakub, *FNT.*, **35**,423 (**2009**)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло



L.N.Yakub, *FNT.*, **35**,423 (2009)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло

Избыточная энтропия ***аморфного*** полимерного азота

$$S = S^{(1)} + \Delta S^{(2)} + \Delta S^{(3)} + \ldots$$

$$\Delta S^{(2)} / k = -2\pi\rho \int \left\{ g(R) \ln g(R) - \left[g(R) - 1 \right] \right\} R^2 dR$$

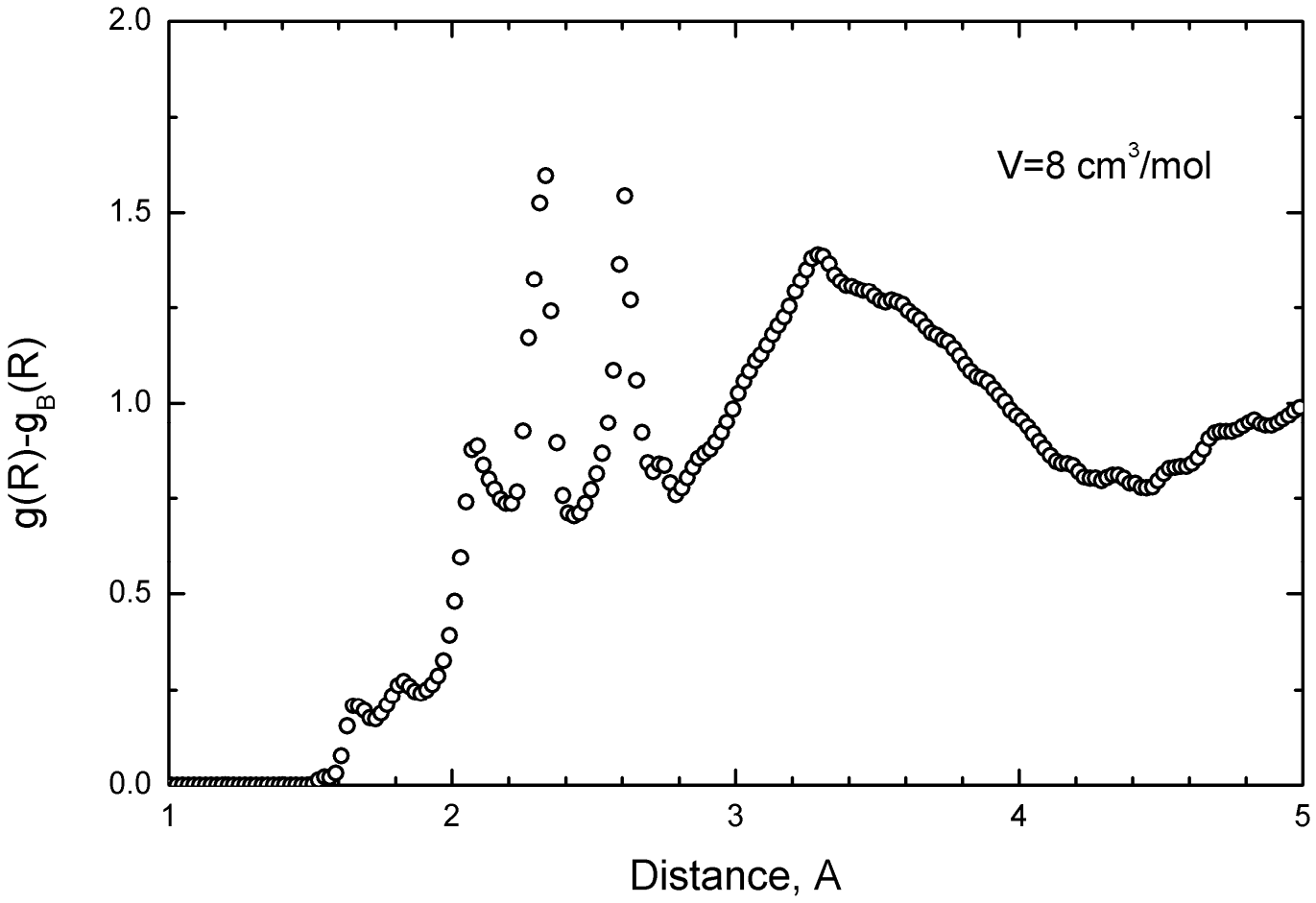
$$\Delta S^{(2)}_{non-B} / k = -2\pi\rho \int \left\{ g_{non-B}(R) \ln g_{non-B}(R) - \left[g_{non-B}(R) - 1 \right] \right\} R^2 dR$$

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

$$4\pi\rho \int g_B(R) R^2 dR = \nu$$

L.N.Yakub, *FNT.*, **35**,423 (**2009**)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло



L.N.Yakub, *FNT.*, **35**,423 (**2009**)

Уравнение состояния по данным Монте-Карло

Избыточная энтропия ***аморфного*** полимерного азота

$$\frac{\Delta S_B^{(2)}}{k} \simeq \frac{v}{4}\left(3+\ln\left[\frac{16\pi^3\rho^2L^4}{\alpha v^2}\right]\right).$$

L	α	A	$\Delta S^{(2)}_{non\text{-}B}/k$	$\Delta S^{(2)}_{B}/k$	$\Delta S^{(2)}/k$
1.37	**1650**	**19.33**	**-3.08**	**-2.19**	**-5.27**

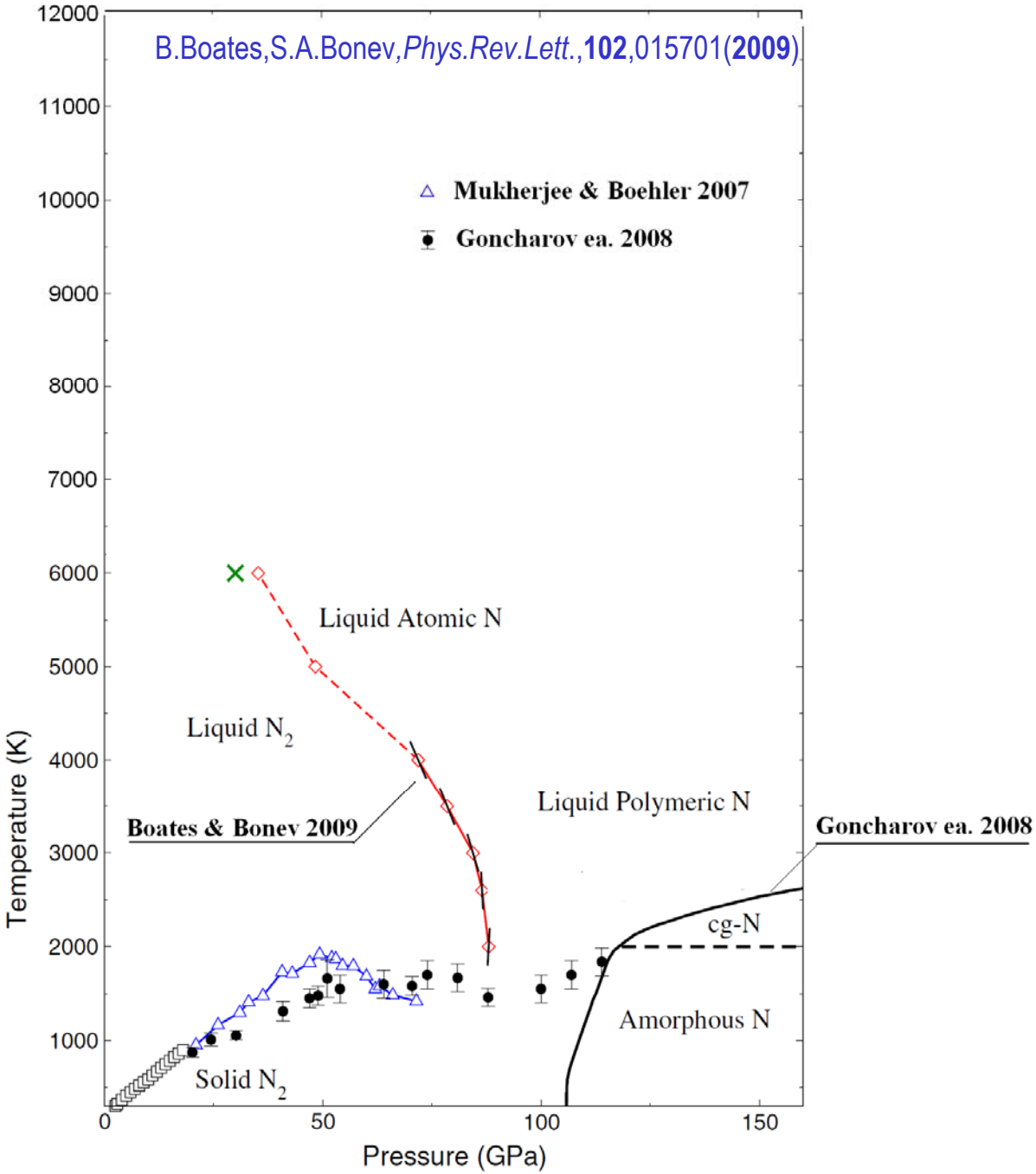
$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T} \qquad P_T = T\frac{\partial P}{\partial T}$$

6…8 cm^3/mol P_T = - 65 MPa

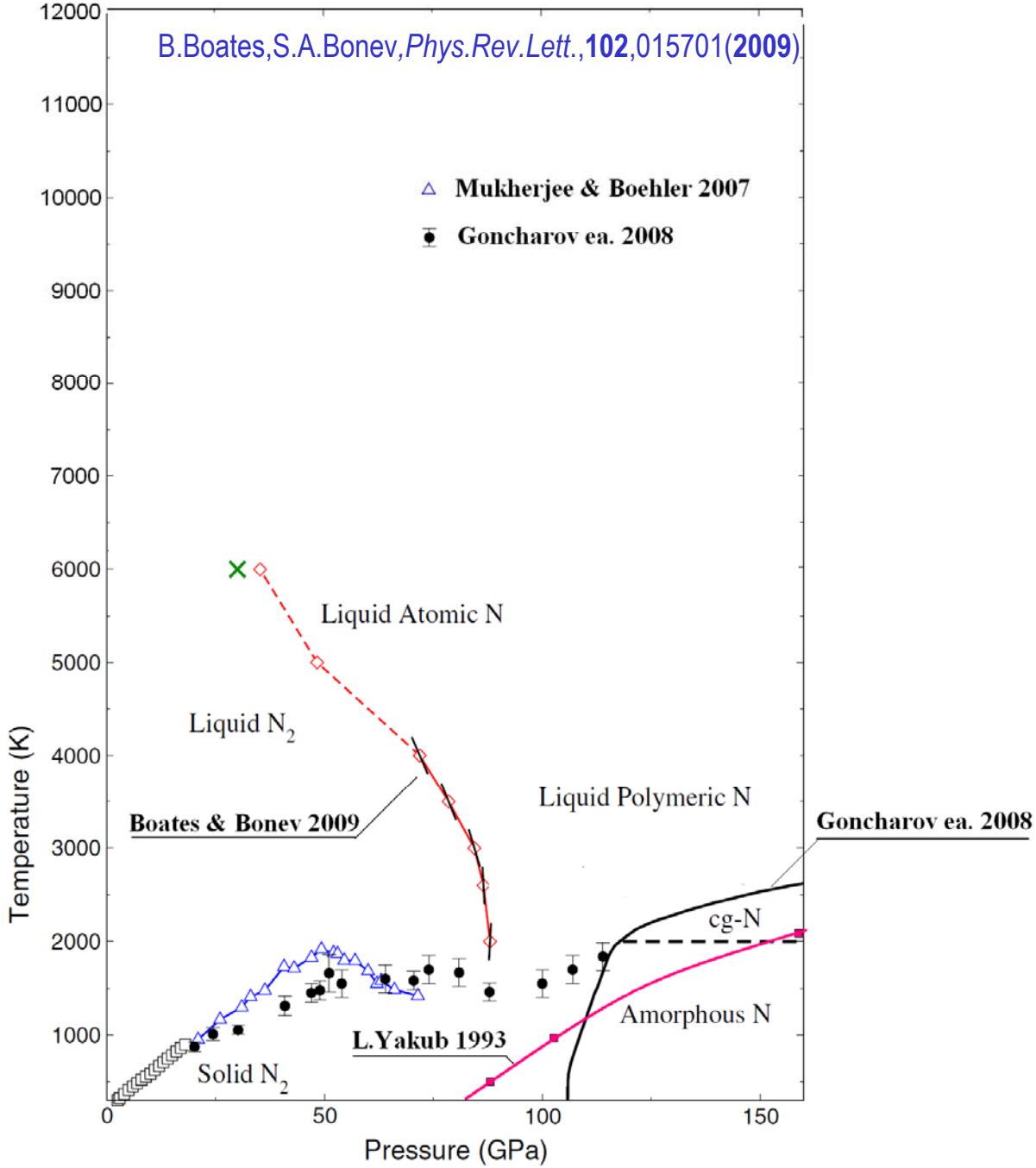
MC: -160 MPa (6 cm3/mol)

-45 MPa (8 cm3/mol).

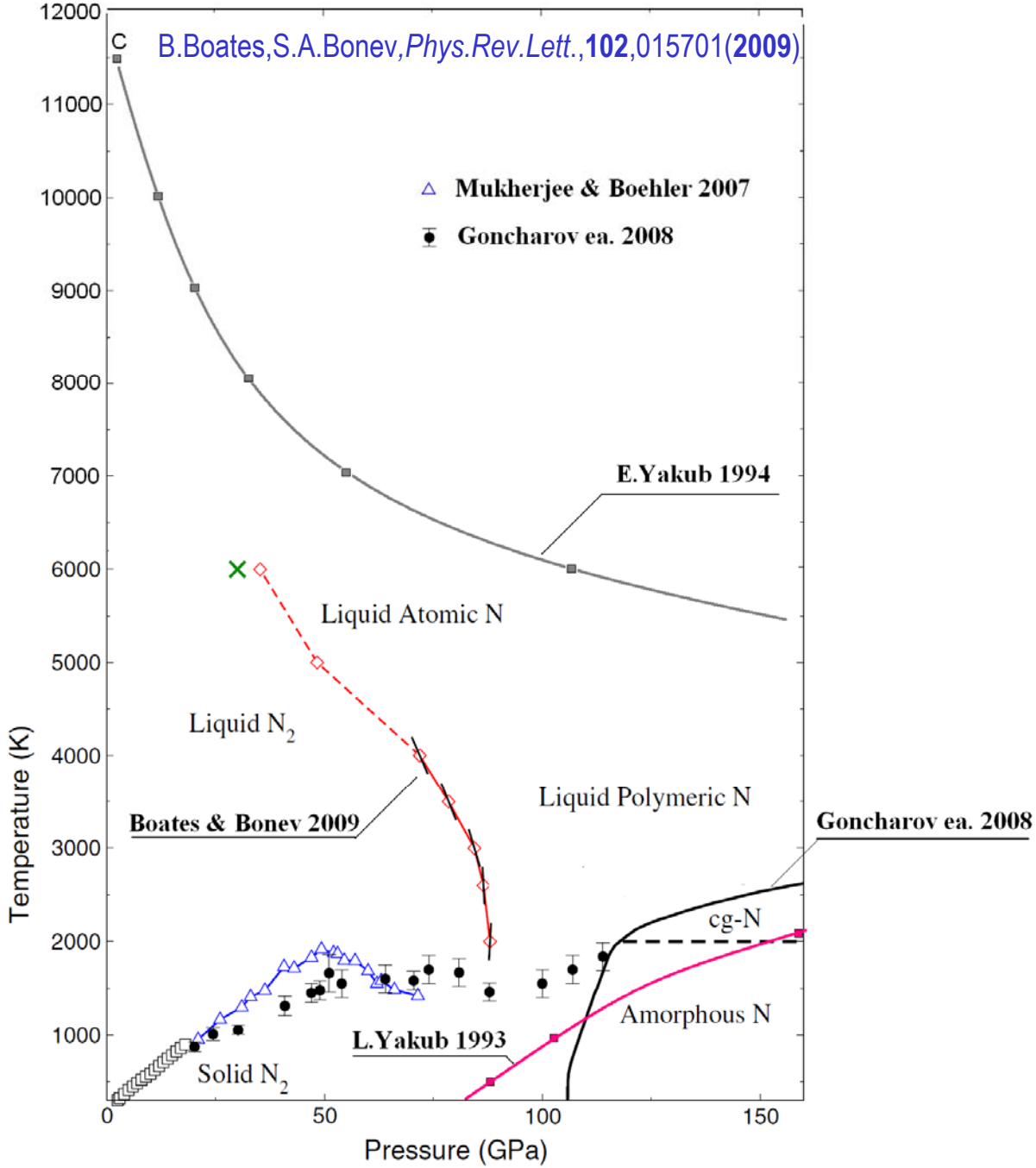
L.N.Yakub, *FNT.*, **35**,423 (**2009**)


B.Boates,S.A.Bonev,Phys.Rev.Lett.,102,015701(2009)
Mukherjee & Boehler 2007
Goncharov ea. 2008
Liquid Atomic N
Liquid N2
Boates & Bonev 2009
Liquid Polymeric N
Goncharov ea. 2008
cg-N
Amorphous N
Solid N2
Temperature (K)
Pressure (GPa)
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
50
100
150

B.Boates,S.A.Bonev,*Phys.Rev.Lett.*,**102**,015701(**2009**)

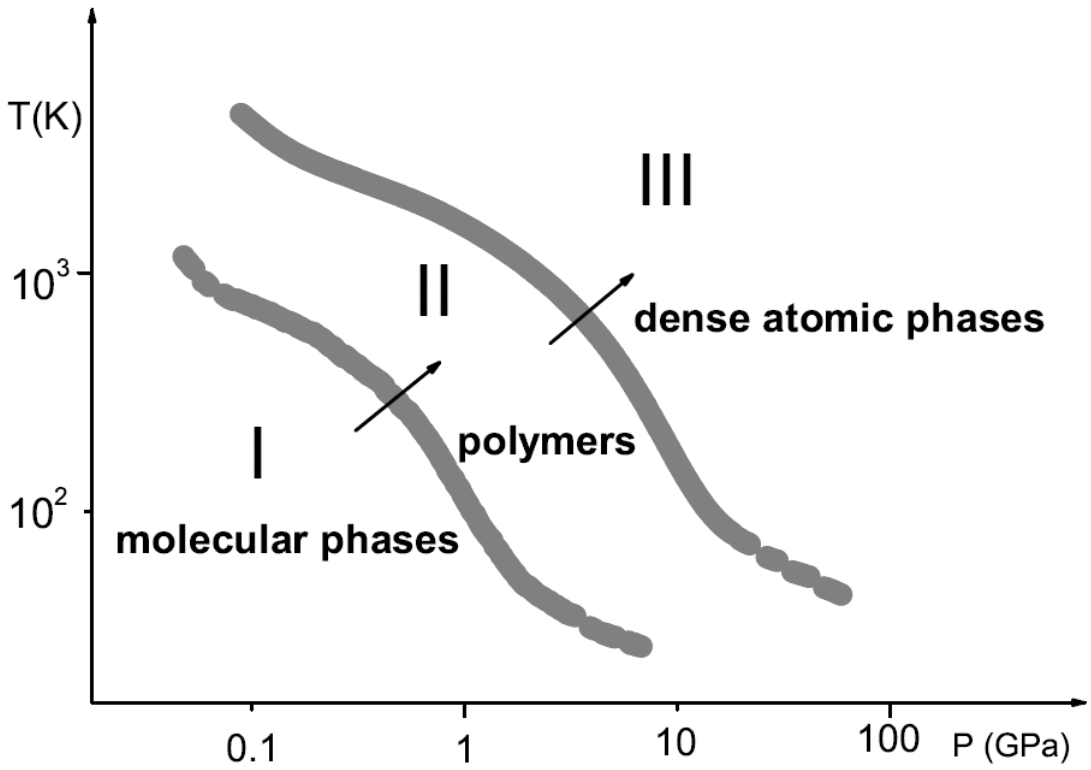


B.Boates,S.A.Bonev,*Phys.Rev.Lett.*,**102**,015701(**2009**)



Полимерные структуры как метастабильные состояния

В.В.Бражкин, 2006



V. V. Brazhkin. UFN, **176**, 745 (**2006**)

Заключение

- что принесли последние 20 лет?

- **1. Немолекулярный (атомарный/полимерный) азот таки да существует!**
- **2. Должна существовать вторая критическая точка перехода молекулярный - немолекулярный флюид**
- **3. Всем немолекулярным фазам свойственно отрицательное тепловое расширение**
- **4. Есть основания полагать, что полимеризация в азоте - не исключение, а общее свойство конденсированной фазы всех сильно сжатых простых веществ в преддверии перехода в металлическую (проводящую) фазу в области высоких температур.**

Danke 谢谢您

Благодарю за внимание!

Grazie

Bedankt

Merci

謝謝您

Takk

Obrigado

Gracias