

Полимеризация в сильно сжатом азоте

(Обзор)

Л.Н. Якуб

Одесская национальная академия пищевых технологий

ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

E-mail: unive@icn.od.ua

Статья поступила в редакцию 17 мая 2015 г., опубликована онлайн 23 ноября 2015 г.

Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств новых полимерных фаз азота в области сверхвысоких давлений, а также методы компьютерного моделирования структуры и свойств полимерного азота на основе потенциальных моделей взаимодействия его атомов и молекул. Обсуждается положение линий перехода молекулярный–полимерный кристалл, молекулярный–полимерный флюид, а также линии плавления полимерного азота на фазовой диаграмме.

Розглянуто результати експериментальних та теоретичних досліджень термодинамічних властивостей нових полімерних фаз азоту в області надвисоких тисків, а також методи комп'ютерного моделювання структури та властивостей полімерного азоту на основі потенційних моделей взаємодії його атомів і молекул. Обговорюється положення ліній переходу молекулярний–полімерний кристал, молекулярний–полімерний флюїд, а також лінії плавлення полімерного азоту на фазовій діаграмі.

PACS: **65.40.–b** Термические свойства кристаллических твердых тел;
64.60.A– Специальные подходы, применяемые при изучении фазовых переходов;
64.30.Jk Уравнения состояния неметаллов;
64.70.D– Переходы твердое тело–жидкость;
66.30.hk Полимеры.

Ключевые слова: полимерный азот; фазовые диаграммы; компьютерное моделирование; уравнение состояния; линия плавления.

Содержание

| | |
|--|----|
| 1. Введение | 4 |
| 2. Экспериментальные исследования сильно сжатого азота | 5 |
| 2.1 Исследования твердого азота методами статического сжатия | 5 |
| 2.2 Динамическое сжатие азотного флюида и эффект ударного охлаждения | 7 |
| 3. Теоретическое предсказание полимерных структур в твердом азоте | 7 |
| 3.1 Первые неэмпирические оценки энергий немолекулярных фаз азота | 7 |
| 3.2 Исследования стабильности полимерных структур азота | 8 |
| 3.3 Электрическая проводимость полимерных структур азота | 10 |
| 4. Компьютерное моделирование полимерного азота | 11 |
| 4.1 Расчет свойств полимеризованного азота методом Монте-Карло | 11 |
| 4.2 Моделирование динамики полимерных структур твердого азота | 13 |
| 4.3 Моделирование сильно сжатого азотного флюида | 14 |
| 5. Уравнения состояния фаз высокого давления азота | 15 |
| 5.1 Уравнение состояния твердого молекулярного азота | 15 |
| 5.2 Уравнение состояния полимерных фаз твердого азота | 16 |
| 5.3 Уравнение состояния аморфного полимерного азота | 16 |
| 5.4 Уравнение состояния частично полимеризованного азотного флюида | 17 |
| 6. Фазовая диаграмма азота при высоких давлениях | 18 |
| 6.1 Фазовое равновесие молекулярного и полимерного твердого азота | 18 |
| 6.2 Переход жидкость–жидкость в сильно сжатом азоте | 19 |
| 6.3 Оценка положения линии плавления полимерного азота | 19 |
| Заключение | 20 |
| Литература | 21 |

1. Введение

В последние годы возник большой интерес к предсказанным теоретически, а затем обнаруженным экспериментально при высоких давлениях фазовым переходам в молекулярных твердых телах с образованием энергоемких структур в виде атомарных (полимерных) фаз. Особенно интересен в этой связи двухатомный азот, у которого энергия тройной связи почти в шесть раз превосходит энергию ординарной связи. В условиях сильного сжатия тройные связи в двухатомных молекулах азота разрываются, формируя энергоемкие полимерные структуры, в которых каждый атом образует три ординарные химические связи с окружающими его атомами.

Интерес к таким полимерным структурам азота растет, поскольку они проявляют признаки нового энергоемкого вещества, позволяющего, при условии его стабилизации при нормальных условиях, запасать энергию, в несколько раз превышающую ту, которая характерна для известных энергоемких веществ. Применение еще более высоких давлений может окончательно разрушить в твердом азоте все ковалентные связи и привести к его металлизации. Предполагается, что азот претерпевает ряд промежуточных переходов прежде, чем полностью потеряет свою ковалентность при очень высоких давлениях.

Если такие энергоемкие вещества как полимерный азот смогут быть стабилизированы и изолированы в условиях окружающей их среды, то внешние воздействия могут инициировать обратное преобразование из односвязного материала в двухатомный азот. Соответствующее ему выделение энергии почти в пять раз больше, чем у любого другого энергоемкого вещества.

Первые оценки возможности существования немоллекулярной (полимерной) фазы кристаллического азота, в которой все атомы трехкратно координированы, были даны еще в 80-х годах в работах сотрудников Ливерморской лаборатории [1,2], выполненных неэмпирическими (*ab initio*) квантово-механическими методами. Первые расчеты выполнены Мак-Маханом и Ле Саром [1], а также Мартином и Нидсом [2]. Почти одновременно появились данные ударно-волнового эксперимента группы Неллиса [3] из той же лаборатории, которые обнаружили эффект ударного охлаждения азотного флюида, который был объяснен полимеризацией [4,5]. В работе Мак-Махана и Ле Сара [1] был предсказан переход молекулярного азота в атомарную фазу *A7* при давлении порядка одного мегабара. Согласно более поздним расчетам Мейо и Мак-Махана [4] полная энергия другой структуры, *cubic gauche* (*cg*), в которой все атомы трехкратно координированы (рис. 1), имеет общую энергию еще более низкую, чем у структуры *A7*. Позднее Мэйо, Янг и Мак-Махан [4,5] сообщили результаты своих новых расчетов *ab initio*, под-

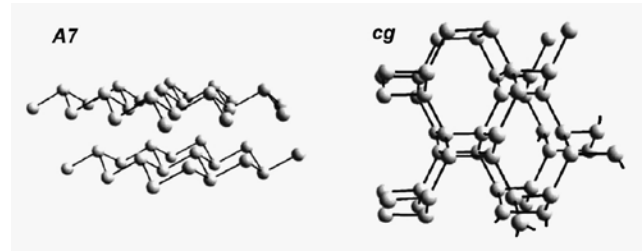


Рис. 1. Слоистая *A7* и объемно-полимеризованная *cg*-структуры твердого азота.

твердившие, что наиболее стабильной структурой является именно объемно-полимеризованная, трехкратно-координированная структура *cg*.

В настоящем обзоре обсуждаются результаты экспериментальных исследований полимерных фаз азота методом статического сжатия в алмазных наковальнях [6,7], а также недавние *ab initio* расчеты [8,9] и основанные на них теоретические оценки термодинамических свойств в области сверхвысоких давлений, выполненные в последние годы.

В работе рассматриваются методы расчета структуры и свойств полимерного азота на основе потенциальных моделей взаимодействия его атомов и молекул, в том числе по уравнениям состояния, способным описывать термодинамические свойства молекулярного и полимерного азота в области высоких давлений. Обсуждаются возможности предсказания их поведения в области высоких плотностей с использованием данных квантово-механических расчетов *ab initio*, простые неэмпирические потенциальные модели [10–12] и методы компьютерного моделирования Монте-Карло [13–16], а также фазовые диаграммы азота в области высоких температур и давлений.

Фазовая диаграмма азота и вероятное положение на ней линии перехода молекулярный–полимерный азот уже неоднократно обсуждались в литературе [10–19]. Ниже основное внимание уделяется тем чертам этой диаграммы, которые были обнаружены в последние годы, а именно линии плавления и линии перехода молекулярный–полимерный флюид. Приведены оценки параметров фазовых переходов, связанных с полимеризацией как в твердом, так и в жидком азоте. Обсуждаются особенности конфигурации линии плавления полимерного азота, а также равновесие жидкость–жидкость в сильно сжатом частично полимеризованном азотном флюиде, в частности, возможное положение критической точки на линии этого перехода. В заключение обсуждается степень общности явления образования полимерных структур в многовалентных молекулярных системах как промежуточной фазы, предшествующей их металлизации.

2. Экспериментальные исследования сильно сжатого азота

2.1 Исследования твердого азота методами статического сжатия

В последние десятилетия в физике высоких давлений происходит революция, связанная не только с усовершенствованием динамических методов и методов ударного сжатия, но главным образом статических методов, использующих так называемые алмазные наковальни с лазерным нагревом [17].

В таких методах измерение давления основано на том, что положение линии люминесценции рубина определяется приложенным давлением, причем сдвиг линии люминесценции приблизительно пропорционален давлению. Сейчас техника алмазных наковален, в том числе применительно к энергоемким материалам [18], существенно усовершенствована, и с ее помощью удалось достичь давлений, превышающих 300 ГПа [19]. Эксперименты в алмазных наковальнях при давлениях до 130–180 ГПа показывают, что азот остается двухатомным при комнатной температуре и этих давлениях, хотя при этом наблюдаются определенные изменения в вибронных частотах (рис. 2) [6]. Увеличение межмолекулярного взаимодействия при сжатии приводит к росту расщепления вибронных ветвей, вследствие чего при давлениях 100–150 ГПа в спектре комбинационного рассеяния наблюдается максимум на низкочастотной ветви, что может интерпретироваться как предвестник перехода в немолекулярное состояние.

Полиморфизм является типичной чертой молекулярных кристаллов. Фазовая диаграмма молекулярного азота при низких температурах и высоких давлениях изучена в экспериментах довольно подробно [20]. Исследования молекулярных кристаллов в области высоких давлений и высоких температур привели к обнаружению широкого разнообразия фаз. Границы существования и

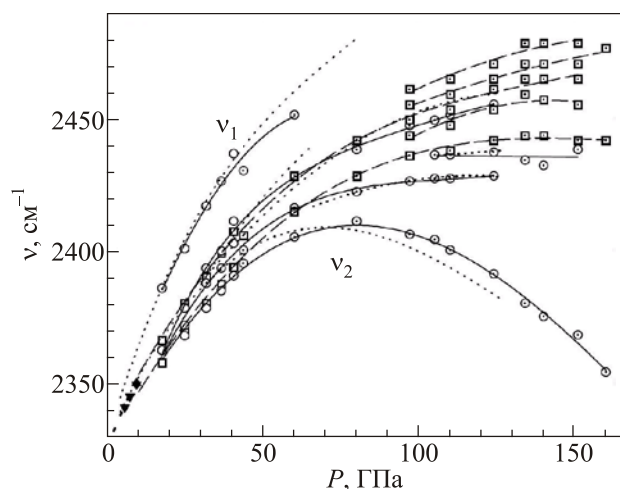


Рис. 2. Вибронные частоты молекулярного азота при давлениях до 160 ГПа [6].

структура фаз высокого давления азота [21] пока изучены недостаточно (см., например, обзор [22]). Поэтому задача теоретического предсказания границ существования этих фаз остается актуальной. Рисунок 3 [23] дает общее представление о фазовой диаграмме азота в широком диапазоне давлений, на которой обнаружено, по крайней мере, десять различных фаз (α , β , γ , δ , ε , κ , ι , θ , ζ и η) [21], в которых молекулы N_2 сохраняют свою индивидуальность. Эти фазы отличаются друг от друга в основном типом решетки и характером вращательного движения молекул. В области сравнительно низких температур ($T < 100$ К) и высоких давлений ($P > 10$ ГПа) устойчивы лишь ε , κ , ζ и η -фазы.

Детальный обзор низкотемпературной фазовой диаграммы молекулярного азота на середину 90-х годов прошлого века приведен в книге [20]. Фазовые переходы, происходящие в твердом азоте в области давлений выше 100 ГПа и температур выше 300 К, до недавнего времени были еще мало изучены, и убедительные доказательства существования полимерных структур, включающих *сg*-азот, появились лишь недавно в связи с достижениями техники алмазных наковален, дающей возможность генерировать такие давления.

Недавние исследования сильно сжатого твердого азота привели к обнаружению двух новых (молекулярных) фаз высокого давления [24,25], одна из которых (ζ -фаза, см. рис. 1) находится в равновесии с полимерной фазой твердого азота при низкотемпературном полиморфном фазовом переходе, а вторая (ε -фаза) также, по-видимому, переходит в полимерную фазу, но при этом, возможно, граничит с линией плавления азота.

Полимерное состояние твердого азота, которое долгое время обсуждалось лишь в теоретических работах, в течение последнего десятилетия было обнаружено и исследовано экспериментально в алмазных наковальнях, где основной техникой исследования является техника оптической спектроскопии [6,7,21,24–28]. Значительные усилия, предпринятые экспериментаторами в последние десятилетия, увенчались успехом, подтвердив существование твердого полимерного азота при относительно низких температурах [24–27]. В то же время

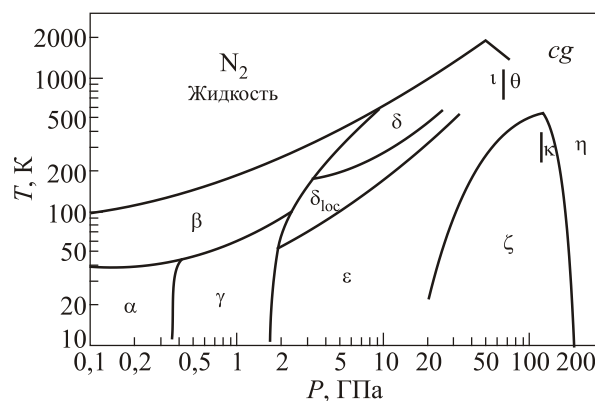


Рис. 3. Фазовая диаграмма азота [23].

получение стабильной кристаллической структуры полимерного азота и ее идентификация до сих пор остается проблемой. В работах [28,29] приведены результаты, указывающие на возможность существования при высоком давлении не только стабильных кристаллических, но и метастабильных немолекулярных аморфных структур азота.

Гончаровым с соавторами [6] было обнаружено, что азот становится непрозрачным выше 150 ГПа и в его инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР) становятся видимыми новые широкие полосы. Экспериментальные данные, в том числе измерения оптического поглощения [6], согласуются с гипотезой перехода молекулярного азота в немолекулярное (возможно, аморфное [28]) состояние.

В работе Грегорьянца с соавторами [21] методами оптической спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей исследован твердый азот, сжатый до давления 170 ГПа и нагретый выше 2500 К. Было найдено, что исследуемый молекулярный кристалл претерпевает два последовательных структурных изменения — при 62 и 110 ГПа. Последнее характеризуется авторами как переход в аморфное состояние с полупроводниковой проводимостью. При температурах порядка 2000 К и давлениях свыше 150 ГПа полимерный азот кристаллизуется в кубическую структуру, *cubic gauche* (*cg-N*). Данные дифракции показывают, что переход к *cg*-фазе сопровождается 15% уменьшением объема.

Авторы работы [7] сообщают, что им удалось получить полимерный азот при атмосферном давлении и низкой температуре. Они показали, что немолекулярная фаза азота обладает полупроводниковыми свойствами, по крайней мере, до давления в 240 ГПа, при котором энергетическая щель уменьшается до 0,4 эВ. При комнатной температуре переход из диэлектрического в полупроводниковое состояние начинается при давлении примерно 140 ГПа, но при понижении температуры происходит при все более высоких давлениях. Отмечается также большой гистерезис давления перехода в равновесное состояние, который оценивается примерно в 100 ГПа. Кроме того, авторам [7] удалось извлечь немолекулярную фазу азота при давлении окружающей среды (при температурах ниже 100 К), что может иметь важное значение для практического использования. Позже, в 2004 г. Еремец с сотрудниками [26] сообщил, что им впервые удалось синтезировать кристаллическую форму полимерного азота прямо из молекулярного азота, минуя аморфное состояние.

Существует много других свидетельств изменения валентного состояния атомов азота, входящих в его окислы [30] и другие молекулярные структуры. Эти изменения могут быть вызваны различными внешними воздействиями. При низких температурах к этому приводит не только высокое давление, но и поверхностные силы [31].

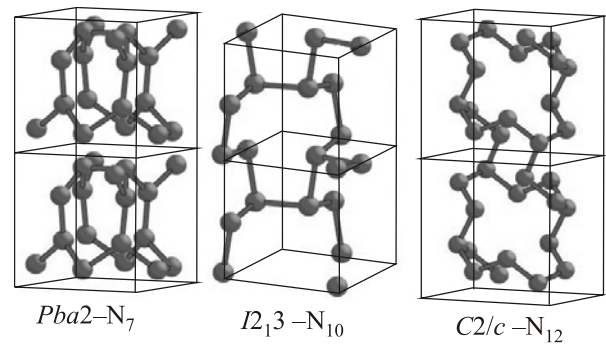


Рис. 4. Кристаллические структуры полимерных фаз, предложенные в [32]: слоистая структура *Pba2*, образованная семичленными $N-N$ (N_7) кольцами в сравнении с трехмерными $I2_13$ и $C2/c$ циклическими сеточными структурами, состоящими из четного числа N_{10} и N_{12} колец.

Недавно Томазино с соавторами сообщили [32] о том, что они при давлении между 120–180 ГПа с помощью алмазных наковален с лазерным подогревом синтезировали новый тип полимерной структуры азота с плотностью около $4,85 \text{ г/см}^3$ (в шесть раз превосходящую плотность жидкого азота при атмосферном давлении), устойчивость которой значительно превосходит стабильность *cg-N*.

Эта новая фаза имеет слоистую полимерную (LP) структуру, подобную прогнозируемой *Pba2* (рис. 4), и две колоссальных полосы в спектре КР (при ~ 1000 и 1300 см^{-1} при 150 ГПа), возникающие из-за двух групп сильно поляризованных атомов азота в объеме и поверхностном слое соответственно. Этот результат важно учитывать при построении фазовой диаграммы азота, поскольку он свидетельствует о возможности необычного перехода с понижением симметрии из объемной плотноупакованной *cg-N* фазы при 120 ГПа, в слоистую LP-N фазу (рис. 5).

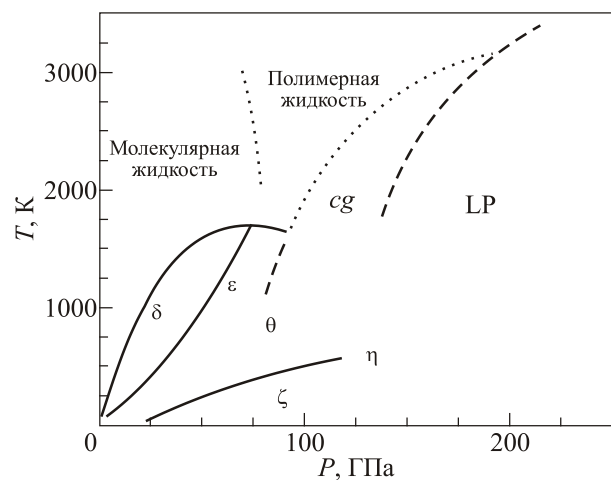


Рис. 5. Прогнозируемая граница области стабильности фазы LP-N (штриховая линия) за пределами области устойчивости *cg-N* [32]. Пунктирные линии — результаты расчетов *ab initio* [8,46].

2.2. Динамическое сжатие азотного флюида и эффект ударного охлаждения

Впервые признаки полимеризации азота, как уже упоминалось выше, были обнаружены при высоких температурах в экспериментах с сильными ударными волнами, проведенными группой Неллиса [3]. Ударное сжатие как метод экспериментального исследования имеет то преимущество [33], что дает возможность одновременного достижения высоких плотностей и значительных температур, т.е. таких состояний, которые не могут быть реализованы при статическом сжатии в алмазных наковальнях.

Измерения температуры за фронтом падающей и отраженной ударной волны в жидком азоте [3] демонстрируют весьма необычную особенность — понижение температуры за фронтом отраженной волны по сравнению с температурой за фронтом падающей волны, при давлениях за ней, больших 30 ГПа. Это явление было названо «ударным охлаждением». Оценки показали, что ударное охлаждение не связано с каким-либо релаксационным процессом, поскольку их времена значительно меньше времени разрешения, характерно для опыта [3].

Измерения проводимости, проведенные в работе [3], подтверждают наличие существенных изменений во взаимодействии между молекулярной и атомарной компонентами частично диссоциированного ударно-сжатого азотного флюида. Наиболее вероятным из возможных механизмов поглощения энергии считается диссоциация молекул — разрыв тройной связи в молекуле N_2 с образованием вместо нее трех новых ординарных ковалентных связей.

Сравнительно недавно электропроводность жидкого азота была вновь исследована группой Неллиса [34]. При этом были достигнуты значительно более высокие давления (до 1,8 Мбар), чем в ранних опытах [3]. Экстремальное квазиизоэнтропическое сжатие было достигнуто как результат многократного отражения ударной волны в двухступенчатой ударной трубе. Рисунок 6 дает представление о давлениях, необходимых для металлизации ряда плотных флюидов, состоящих из простых двухатомных молекул, при ударно-волновом воздействии. Минимальная металлическая проводимость достигается при 100, 120 и 140 ГПа для кислорода, азота и водорода. При этом достигается сжатие по отношению к начальной плотности жидкости, соответственно, в 3,6, 4,2 и 9,1 раза для этих трех флюидов [34].

Авторы [34] полагают, что при давлении 120 ГПа и температуре порядка 7000 К (см. рис. 6) азотный флюид, вероятно, претерпевает переход неметалл–металл. Сильно сжатый азот в этих условиях демонстрирует высокую электропроводность, однако подтвердить металлический характер этой проводимости могла бы из-

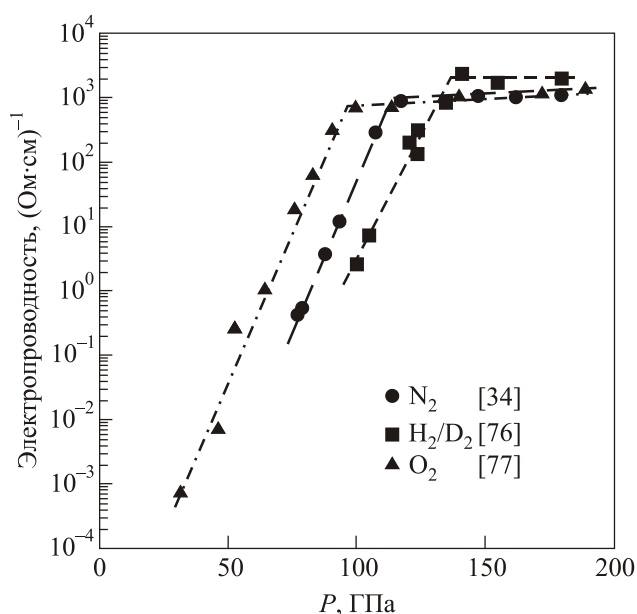


Рис. 6. Электропроводность квазиизоэнтропически сжатых азотного, водородного и кислородного флюидов [34].

меренная температурная зависимость электропроводности при постоянной плотности. Получить такие данные в условиях ударно-волнового эксперимента сложно. Однако данные [34], совместно с новыми результатами ударно-волновых экспериментов Трунина с соавторами [35] и Мочалова с соавторами [36], помогают создать более систематическую картину переходов неметалл–металл для сильно сжатых молекулярных флюидов при высоких температурах.

3. Теоретическое предсказание полимерных структур в твердом азоте

3.1. Первые неэмпирические оценки энергий немолекулярных фаз азота

Как уже упоминалось, первые предположения о существовании немолекулярных фаз твердого азота были сделаны Мак-Маханом и Ле Саром [1], а также Мартином и Нидсом [2] на основе анализа результатов расчета электронной энергии твердого азота, методом функционала плотности DFT (density functional theory). DFT расчеты твердого азота, выполненные затем и многими другими авторами [37–44], показали, что ряд атомарных (полимерных) структур кристаллического азота при высоких давлениях энергетически более выгодны, чем известные молекулярные. Все они предсказывают переход из молекулярной фазы азота в различные полимерные фазы при сильном сжатии.

Такой переход из молекулярной в полимерную структуру может рассматриваться как разрыв тройной химической связи в N_2 с образованием трех простых

химических связей с тремя ближайшими соседями с трансформацией кристаллического азота в значительно более плотную (примерно на 30%) структуру.

Наряду со слоистой структурой *A7* (типа мышьяка) и *cg*-структурой (рис. 1) была исследована и другая структура *bp* (*black phosphorus*), полная энергия которой еще на 0,28 эВ/атом ниже, чем у структуры *A7* [4]. Следует отметить, что и по результатам большинства других, более поздних *ab initio* расчетов [37–46], полимерная структура *cg* в определенном диапазоне высоких давлений является полимерной структурой азота с наиминимальной энергией.

На рис. 7 представлено сопоставление энергий нескольких полимерных структур, рассчитанных Мэйо, Янгом и Мак-Маханом [5]. На основе этих расчетов можно оценить область устойчивости двухатомной полимерной фазы твердого азота при низких температурах, которая начинается с давлений в несколько десятков ГПа.

Мэйо и Мак-Махан [4] считали, что молекулярная фаза двухатомного азота, которая наблюдается при комнатной температуре вплоть до 180 ГПа, должна быть в этих условиях метастабильной. Они полагали, что при наличии высоких барьеров для обратного перехода полимерных форм азота к молекулярным существует возможность длительного существования метастабильных полимерных форм азота при температуре и давлении окружающей среды.

Следует отметить, что близкие по энергии структуры полимерного кристалла азота могут существенно отличаться по другим их свойствам. В отличие от двух модификаций *A7* и *bp* простой кубической решетки, где ковалентные связи образуются в пределах отдельных слоев, которые связаны между собой только ван-дер-ваальсовыми силами, структура *cg* действительно трехмерная сетка ковалентных связей, в которой каждый атом связан непосредственно с тремя другими ато-

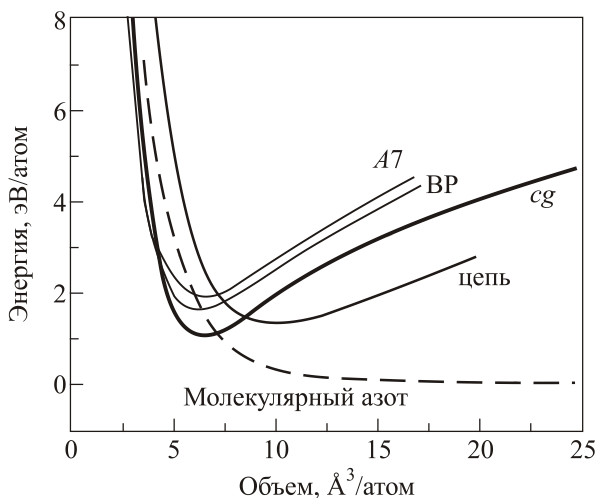


Рис. 7. Объемная зависимость энергий полимерных структур азота [4].

мами. Некоторые возможные структуры кристаллического полимерного азота, изученные в работе [41], иллюстрирует рис. 10.

3.2. Исследования стабильности полимерных структур азота

Нордлунд с соавторами [37] представил результаты молекулярно-динамического моделирования, которое позволяет воспроизвести все этапы эксперимента, проведенного группой Еремца [7]. Сначала фаза высокого давления твердого азота была создана в ячейке с 1024 атомами (расположенными вначале как 512 димеров в случайных позициях со случайными скоростями) при высоких давлениях. Затем следовал период релаксации, продолжавшийся до тех пор, пока структура связей не стабилизировалась. После этого давление в ячейке медленно снижалось вплоть до нулевого при низкой температуре, подобно тому, как это было сделано в эксперименте [7]. Эволюцию системы во время релаксации иллюстрирует рис. 8, который показывает изменение со временем числа атомов с определенной координацией (числом связей) $Z = 1, 2, 3, \dots$. Как видно, с течением времени в системе устанавливается преимущественно тройная координация атомов.

Структура связей и энергетика полимерного состояния, полученная из молекулярно-динамического моделирования, была сопоставлена с экспериментом для проверки адекватности использованного расчетного *ab initio* метода. Было найдено, что преимущественно трехкратно координированные связанные атомы доминируют даже в неупорядоченной метастабильной структуре низкого давления. Энергия, накопленная в такой структуре, оценивается в 1 эВ/атом [37].

Расчеты Чена, Фу и Подлоцкого [45] подтверждают, что новый класс ковалентных твердых тел, в которых все атомы трижды координированы вследствие почти

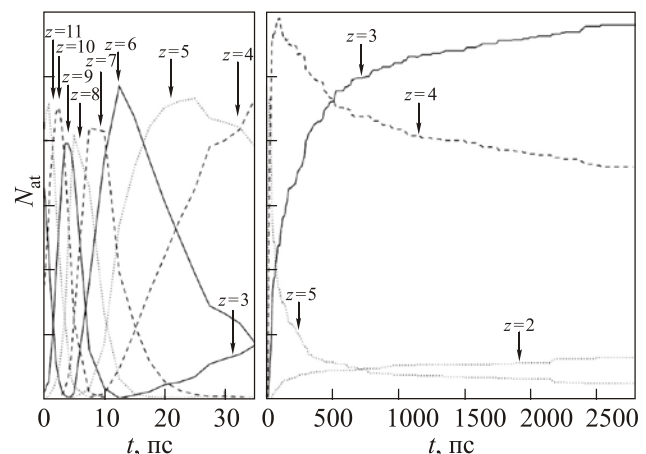


Рис. 8. Эволюция числа атомов в связанных состояниях с заданной координацией Z в процессе релаксации и нагрева немолькулярного азота в компьютерном эксперименте в процессе снижения давления от 1100 ГПа до нулевого [37].

тетраэдрической sp^3 -гибридизации электронных состояний, имеет cg -структуру, стабильную в интервале давлений 80–250 ГПа. Такая схема связывания приводит к сильной ковалентности, исключительным механическим свойствам и стабильности cg -азота, который может быть использован в качестве энергоемкого вещества. При этом cg -азот остается диэлектриком с широкой щелью, которая остается почти постоянной в исследованном диапазоне давлений. Решетка становится неустойчивой только при приложении сдвигового напряжения более 41,3 ГПа. Эта неустойчивость связана с преобразованием cg -структуры в моноклинную.

В работе Ма с соавторами [38] также изучалась стабильность ряда атомарных форм твердого азота. Для предсказания стабильных структур была использована комбинация методов функционала плотности и глобальной оптимизации. Основываясь на результатах эволюционного поиска наиболее устойчивой структуры, были предложены два «кандидата» на полимерную структуру высокого давления, стабильные за пределами области устойчивости объемно-полимеризованной cg : слоистая $Pba2$ (стабильная по оценкам [38] в интервале 188–320 ГПа) и спиральная $P2_12_12_1$ (стабильная при $P > 320$ ГПа).

Вэнгом с соавторами [41] методом функционала плотности в диапазоне давлений до 360 ГПа был исследован более широкий набор «кандидатов» в устойчивые полимерные структуры азота, которые обладают не только механической, но и термодинамической стабильностью. Как оказалось, при сверхвысоких давлениях (см. рис. 9) целый ряд металлических структур оказывается более устойчивым, чем ковалентная cg -структура.

Согласно результатам этой работы, с cg -структурой могут конкурировать весьма разнородные структуры: $Стсм$, $A7$, rcg , bp , $P2_12_12_1$, и $Pba2$ (рис. 10), устойчивость которых превосходит устойчивость sc , ch , LB , и sw структур. Предсказан диапазон давлений, где они

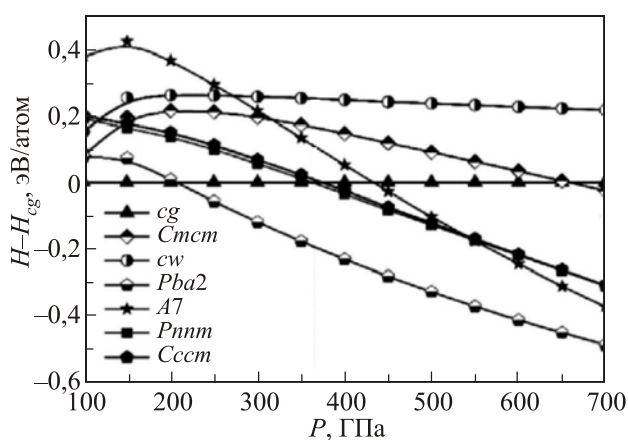


Рис. 9. Отклонения расчетных энтальпий различных полимерных структур азота от энтальпии cg -структуры как функции давления [49].

стабильны, и показано, что среди конкурентоспособных структур bp , $Pba2$ и $P2_12_12_1$ есть такие, для которых при давлениях свыше 170 ГПа энтальпии ниже, чем в структуре cg . Было также найдено, что фаза $P2_12_12_1$ может переходить в cg -структуру при давлении ниже 60 ГПа. Прогнозируется несколько отличная от предложенной Ма с соавторами [38] последовательность переходов между стабильными фазами, происходящих с ростом давления, начиная с молекулярной фазы, переходящей при 47 ГПа, в cg , потом в $Pba2$ при 170 ГПа, а затем в $P2_12_12_1$ при 307 ГПа.

Три новые устойчивые при высоком давлении структуры полимерного азота были предсказаны на основе *ab initio* расчетов в работе Захарьева с соавторами [43]. Первая, названная авторами LB (*layered boat*) структурой, состоит из двумерных слоев периодически повторяющихся шестичленных колец N_6 . Две другие новые структуры, найденные авторами [43], названы ими CW (*chaired web*) — трехмерная сетка, состоящая из прогнутых колец N_6 , и CC (*chaired chains*) — квазиодномерные цепочки из тех же изогнутых колец N_6 . Рассчитанные объемы и энтальпии новых фаз сравниваются с соответствующими значениями для других ранее предсказанных структур полимерного азота при нулевом давлении и 20 ГПа.

Экспериментальные данные, подтверждающие существование полимерного азота, послужили толчком к развитию новых компьютерных методов расчета и привели к значительному росту неэмпирических расчетов полимерных фаз азота, включая такие, которые позволяют имитировать даже процессы ударно-волнового эксперимента [37–40].

Расчеты Маттсона с соавторами [40] предсказывают существование богатого разнообразия конкурирующих фаз азота при давлениях, доступных в эксперименте, в том числе новых, имеющих вид проводящих цепей, очень близких по энергии к предсказанной ранее cg фазе, и других фаз с немного более высокими энергиями.

Фазовые переходы, связанные с образованием пространственных полимерных структур, исследовали и в ряде других веществ (в частности, в кремнии, смесях водород–метан и др. [47]). Бражкин [48] считает, что наблюдаемые в них немоллекулярные состояния могут быть объяснены метастабильностью, большими энергетическими барьерами, разделяющими области устойчивости различных структур. В работе Вэнга с соавторами [49] было предсказано существование относительно низкого барьера перехода молекулярного азота в упомянутую выше цепочечную металлическую фазу, аналогичную MgB_2 .

Выполненные Маттсоном [39] DFT расчеты энергии аморфных немоллекулярных полимерных структур, полученных закалкой горячего атомарного азота, подтверждают их стабильность. При декомпрессии полимерные структуры дестабилизируются с разрывом оди-

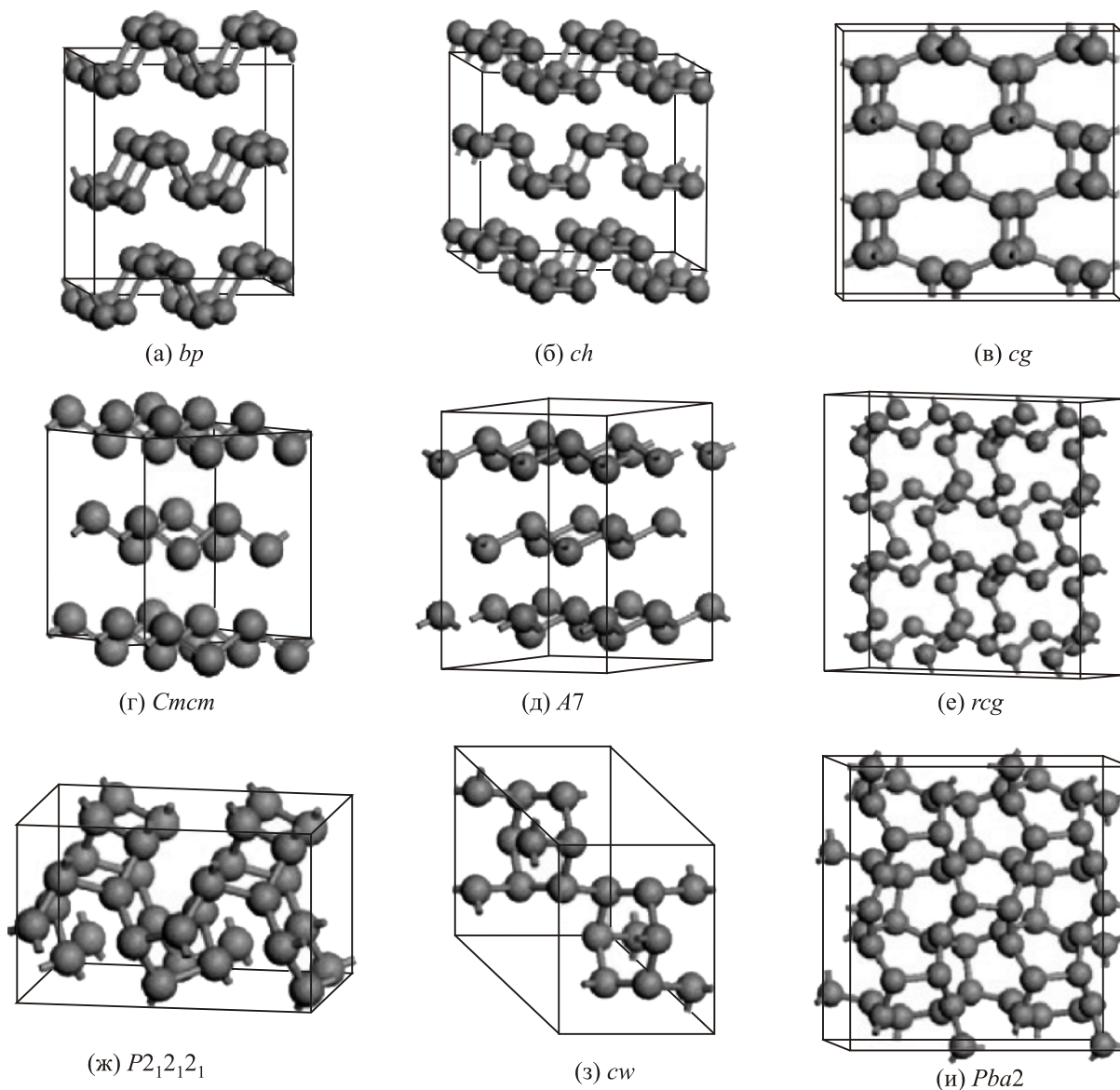


Рис. 10. Наиболее устойчивые типы полимерных структур твердого азота, исследованные в работе Вэнга и др. [41].

ночных связей и образованием двухатомных молекул. Это «распутывание» полимерной структуры распространяется в объеме полимера и, в конечном счете, приводит к переходу в молекулярную фазу. Расчеты показали, что насыщение валентностей (пассивация) терминальных однокоординированных атомов примесями, такими как водород или аммиак, приводит к росту стабильности аморфных полимерных структур при декомпрессии. Смесь N_2/H_2 в соотношении 2:1 была бы идеальной для стабилизации метастабильного полимера при нормальных условиях. Результаты [39] были проверены в экспериментальном исследовании полимерных форм азота, использующих смесь 2:1 N_2-H_2 [22].

Бинарные смеси молекулярных систем с целью стабилизации материалов в упорядоченных твердых фазах использовались ранее только для нескольких систем [51–53]. Молекулярные кристаллы, молекулы которых

связаны только слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, дают совершенно иные структуры, чем те, что обычно наблюдаются в чистых ковалентных твердых телах. Образец N_2/H_2 был исследован до давлений 85 ГПа. Вплоть до 30 ГПа наблюдалась сильная корреляция между спектрами образцу N_2/H_2 и чистых N_2 и H_2 . Выше 30 ГПа отклонения в их поведении более очевидны и свидетельствуют о том, что возникает сильное взаимодействие с перестройкой химических связей [22].

3.3 Электрическая проводимость полимерных структур азота

Переход диэлектрик–металл в сильно сжатом кристаллическом молекулярном азоте не раз предсказывался теоретически, но так и не был обнаружен в опыте. Оцененные параметры перехода неоднократно корректировались, как только возможности экспери-

мента достигали предсказанных значений давления перехода [54]. В последнее время появились работы, аргументирующие возможность существования металлических структур в полимерном азоте. Как показали недавние неэмпирические расчеты [49], при сильном сжатии возможна металлизация полимерной структуры азота. Было также предсказано, что переход полимерного азота в металлическую фазу начинается при давлении около 460 ГПа при $T = 0$ К. В рамках метода функционала плотности было прогнозировано существование двух новых металлических структур полимерного азота: Pnm и Ccm

Фаза Pnm становится энергетически более выгодной по отношению к cg -фазе уже при 363 ГПа, а затем при 884 ГПа переходит в еще более устойчивую Ccm структуру. Электрон-фононное взаимодействие в структуре Pnm делает этот кристалл вероятным сверхпроводником.

В ряде теоретических работ обсуждаются и условия появления проводимости в полимерном азотном флюиде. Так, в работе Боатса и Бонева [9] представлены результаты *ab initio* расчетов структурных и электронных свойств жидкого азота в диапазоне давлений до 200 ГПа и температур 2000–6000 К. Было установлено, что уже в этих условиях полимеризованная жидкость может проявлять заметную проводимость.

Боатс и Бонев [9] обсуждают возможные объяснения поведения электронных свойств полимерной жидкости. Рассматривается механизм, ответственный за перенос заряда в полимерных структурах азота, позволяющий понять полупроводниковый характер проводимости низкотемпературной фазы аморфного полимерного азота. Отмечается, что появление металлического либо полупроводникового поведения электропроводности в полимерных и атомных жидкостях сильно коррелирует с количеством двукратно координированных атомов. Рассчитанная низкочастотная проводимость этих жидкостей приблизительно $3000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, что согласуется с опытными данными, представленными на рис. 6. Как отмечают авторы, за поведение проводимости при высокой температуре отвечает присутствие в азоте короткоживущих цепочечных полимеров. Эти результаты, если подтвердятся, могут открыть пути для экспериментальной идентификации полимерных жидкостей по поведению их проводимости и отражательной способности. Кроме того, подчеркивается аналогия между структурными и электронными свойствами аморфного твердого полимера и полимерной жидкости. По мнению авторов [9], полупроводниковый характер поведения полимерной азотной жидкости может быть понят в терминах пайерлсовского перехода в цепочках атомов азота.

Подводя итог изложенному, следует отметить, что результаты упомянутых выше *ab initio* исследований все еще заметно зависят от конкретного выбора вари-

анта расчетной схемы, числа атомов в ячейке, и пока нет ясности в том, какие из рассмотренных структур полимерного азота реально могут существовать при экстремальных давлениях. В то же время непрерывно расширяющийся диапазон давлений, доступный для существующих экспериментальных методов, позволяет надеяться, что хотя бы часть этих теоретических предсказаний будет вскоре проверена экспериментально.

4. Компьютерное моделирование полимерного азота

4.1. Расчет свойств полимеризованного азота методом Монте-Карло

Теоретические работы, использующие квантово-механические *ab initio* методы, основанные на DFT [7,8,13], позволяют оценивать только статические свойства кристаллов, в частности энергии, скачки объема и давление переходов между разными кристаллическими фазами при нулевой температуре. В то же время такой подход не позволяет рассчитать эти свойства в области высоких давлений и температур.

Впервые попытка оценить свойства твердых полимерных фаз азота при ненулевых температурах была предпринята в работах [12–16] с использованием классического метода Монте-Карло [55]. Следует отметить, что результаты первых работ, использующих такой вид компьютерного моделирования [12–14], были получены еще до того, как была установлена наиболее устойчивая (cg) структура полимерного азота.

Структура $A7$ в простейшем случае может рассматриваться как модификация простой кубической (ПК) решетки, которая, как известно, всегда может быть представлена в виде двух вставленных друг в друга ГЦК подрешеток. Решетка $A7$ получается в результате такой деформации простой кубической решетки, при которой одна из ее ГЦК подрешеток смещается относительно другой в направлении $[111]$. При этом у каждого атома образуется первая координационная сфера из трех химически связанных с ним ближайших соседей.

Классические вычисления по методу Монте-Карло предполагают наличие некоторой потенциальной модели, описывающей зависимость энергии взаимодействия атомов от их конфигурации.

Исходя из представления о том, что переход сопровождается разрывом тройной связи с образованием трех ординарных связей, модельное выражение для энергии взаимодействия между атомами имеет вид [12]

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(R_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{j=1}^3 \Delta u_{ij}, \quad (1)$$

где Δu_{ij} — энергия валентного взаимодействия, приводящего к образованию ординарной химической свя-

зи; суммирование проводится по парам атомов, которые являются ближайшими соседями; $\Phi(R)$ — энергия атом-атомного невалентного взаимодействия; суммирование проводится по всем без исключения парам атомов. В качестве начала отсчета используется энергия изолированных атомов.

Энергия невалентного взаимодействия $\Phi(R)$ была описана с помощью короткодействующего центрального неэмпирического атом-атомного потенциала [10], вклад далекодействующих взаимодействий не учитывался. Результаты аппроксимации $\Phi(R)$ в интервале расстояний 1,3–2,4 Å были представлены в виде обратнo-степенной зависимости:

$$\Phi(R) = A(a_0 / R)^{13/2}, \quad (2)$$

где $A/k_B = 2,42 \cdot 10^7$ К; a_0 — боровский радиус, k_B — постоянная Больцмана.

«Валентный» вклад во взаимодействие $\Delta u_{ij} = \Delta u(R_{ij})$ также считался центральным и был описан экспоненциальной функцией

$$\Delta u(R) = -B \exp(-bR). \quad (3)$$

Параметры $B/k_B = 6,6 \cdot 10^5$ К, $b = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$ в (3) были определены в [12] с использованием *ab initio* данных [2].

Метод статистического моделирования Монте-Карло был реализован на основе классического алгоритма Метрополиса и периодических граничных условий в ячейке с 512 атомами. Были рассчитаны: энергия, давление, теплоемкости C_V и C_P , коэффициенты теплового расширения и изотермической сжимаемости, а также радиальная функция распределения полимерной фазы твердого азота в структуре A7 [13].

В полимерной *cg*-структуре твердого азота ординарные ковалентные химические связи также образуют трехмерную сеть, в которой каждый атом связан с тремя другими, однако взаимодействие атомов в такой структуре не может быть описано потенциалом (3), предложенным для A7 структуры.

Для описания энергии взаимодействия атомов в структуре *cg* в работе [15] была предложена другая потенциальная модель. Как и рассмотренная выше, она включает два вклада: 1) центральный, попарно аддитивный, представляющий невалентное атомное отталкивание между несвязанными атомами, и описываемый тем же потенциалом (2), что и в [12,13]; 2) неаддитивный вклад, который описывает валентные силы, действующие между связанными атомами и существенно зависящий не только от расстояний между связанными атомами, как в модели (3) для структуры A7, но и от валентных углов между химическими связями, присоединенными к каждому атому.

Валентное взаимодействие, ответственное за образование ординарных ковалентных связей между ато-

мами описывалось функцией $\Delta u_{ij} = \Delta u_{ij}(R_{ij}, \theta_i, \theta_j)$, зависящей от длин связей и векторов θ_i и θ_j , определяющими наборы троек валентных углов между парами связей, присоединенными к атомам (рис. 11). Энергия такого валентного взаимодействия была представлена в [15] как произведение трех сомножителей:

$$\Delta u_{ij} = q(R_{ij}, \theta_i) \cdot q(R_{ij}, \theta_j) \cdot u_M(R_{ij}), \quad (4)$$

где $u_M(R_{ij})$ — центральный потенциал Морзе, зависящий только от длины связи R_{ij} , а, $q(R_{ij}, \theta_i)$ — функции как длин связей, так и углов между связями, присоединенными к i -му атому. Параметры модели были определены на основе воспроизведения рассчитанной *ab initio* энергии *cg*-кристалла, включая результаты тестирования ее чувствительности к деформации связей и валентных углов [5]. Описанная выше потенциальная модель была использована в работе [15] для предсказания поведения свойств *cg*-структуры при ненулевых температурах. Были рассчитаны значения давления, энергии, коэффициента объемного расширения, сжимаемости, теплоемкости, скорости звука, средних валентных углов и длин связей. Было найдено, что с ростом плотности сжимаемость и ангармонические вклады в теплоемкость возрастают, а скорость звука и коэффициент объемного расширения уменьшаются, причем при уменьшении объема ниже некоторого граничного значения ($\sim 7 \text{ см}^3/\text{моль}$) последний становится отрицательным (рис. 12). Эта особенность объясняется гибкостью ковалентных связей. Поэтому при увеличении температуры в *cg*-решетке усиливаются колебания атомов, приводящие к изгибу связей, вследствие чего средние расстояния между несвязанными атомами уменьшаются и сжимаемость кристалла увеличивается.

По мере того как валентные углы отклоняются от значения, характерного для разгруженного при $T = 0$ К кристалла, ангармонические вклады в энергию валентного взаимодействия все более возрастают. Последнее обстоятельство обуславливает заметное возрастание ангармонического вклада в теплоемкость с ростом плотности.

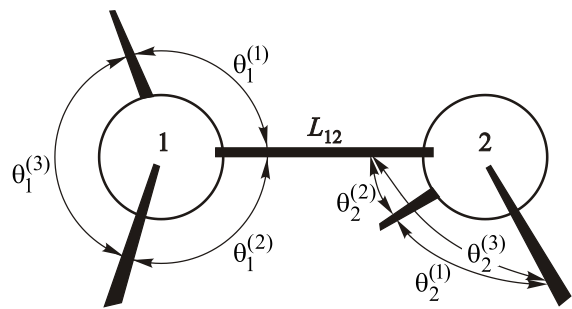


Рис. 11. Схематическое представление переменных, используемых для описания взаимодействия двух атомов азота в *cg*-структуре.

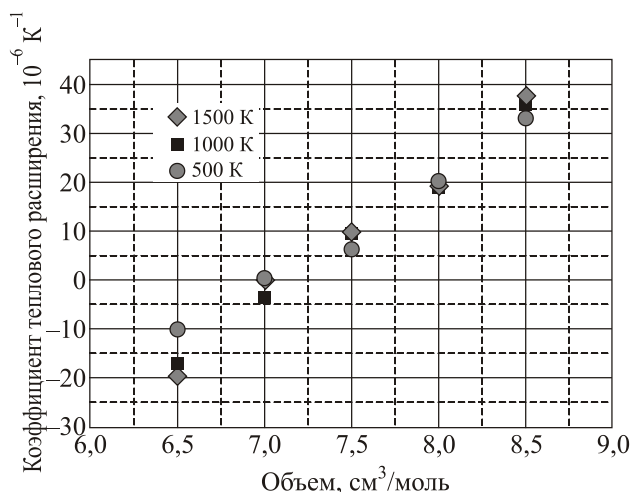


Рис. 12. Зависимость коэффициента объемного расширения кристаллического полимерного *cg*-азота от удельного объема на разных изотермах по данным моделирования Монте-Карло на трех изотермах ($T = 500, 1000$ и 1500 K) [16].

В работе [16] была предпринята попытка выяснить, насколько наблюдаемые свойства плотного азота в аморфном состоянии отличаются от свойств *cg*-кристалла. При этом использовалась та же потенциальная модель (1), (2), (4), описанная выше, что и в работе [15].

Моделирование инициировалось при высокой температуре значительно выше температуры плавления. Исходная *cg*-структура разрушалась, однако ограничения, накладываемые на расстояния между связанными атомами, позволяли сохранить объемную сеть ковалентных связей.

Затем система закаливалась (температура резко снижалась вплоть до комнатной температуры). Было обнаружено, что после некоторого периода релаксации устанавливалось новое квазиравновесное состояние с аморфной структурой. У этой структуры сохранялся ближний порядок и тройная координация связанных атомов в первой координационной сфере, но также возникало некоторое распределение длин и направлений связей.

Это квазиравновесное состояние и изучалось в работе в качестве модели для аморфного твердого вещества. Было найдено, что эффект отрицательного теплового расширения полимерного азота проявляется как в кристаллической *cg*-фазе, так и в аморфной структуре.

В заключение этого подраздела следует заметить, что как экспериментально исследованный [50], так и смоделированный [16] аморфный полимерный азот на самом деле не находится в состоянии термодинамического равновесия. Его свойства зависят от его замороженной структуры, унаследованной от высокотемпературного расплава. Быстрая закалка высокотемпературного расплава полимера может производить различные аморфные состояния, имеющие несколько различные свойства.

4.2. Моделирование динамики полимерных структур твердого азота

Маттсон и соавторы [40] дали объяснение экспериментов [6,7], в которых был обнаружен гистерезис при переходе в полимерную фазу и ее метастабильность при низкой температуре. Они также проводили моделирование методом *ab initio* молекулярной динамики, используя ячейки, содержащие только 64 атома. При высокой температуре (до 10000 K) были определены характерные структуры методом закалки. Были идентифицированы смеси трехкратно-координированных атомов (например, *cg*) и двукратно-координированные цепочечные структуры. Составы таких смесей зависели от предыстории, что указывало на большие энергетические барьеры и конкурирующие полимерные структуры. Отмечается, что значительный гистерезис является общим свойством всех ковалентных твердых тел. Азот, сосед углерода в периодической таблице, при высоких давлениях проявляет свойства, аналогичные известным свойствам углерода. Значительные потенциальные барьеры, разделяющие фазы, делают их структуры метастабильными (как у алмаза) с большими временами жизни даже при нулевом давлении. Метастабильность, как считают авторы [40], открывает возможности существования многих полимерных форм азота, включая аморфные, а также металлические сверхпроводящие при относительно низком (или даже нулевом) давлении.

Сравнительно недавно Маттсон с соавторами [56] сообщил о квантово-механических расчетах, также основанных на использовании DFT, проведенных для изучения динамических характеристик ударно-сжатого полимерного азота. Обычно такие расчеты с использованием стандартных реализаций DFT проводятся с малым образцом, где число атомов редко превышает несколько сотен. Однако данные вычисления проводили на суперкомпьютере с 512 процессорами, что позволило поместить в ячейку более 3000 атомов. В этом исследовании использовался недавно разработанный масштабируемый локализованный DFT код CP2K [57], предназначенный для изучения больших систем.

Как было найдено в компьютерном эксперименте, *cg*-азот на свободной границе ударно-сжатого образца трансформировался в цепочечную полимерную структуру, которая впоследствии распалась на димерные и тримерные азотные молекулы. Была рассчитана также ударная адиабата *cg*-азота для последующего сравнения с результатами прямого моделирования ударного сжатия.

Динамика преобразования молекул N_2 в полимер в сжатом азоте и пути формирования полимерной структуры высокого давления в твердом азоте исследовали в работе [58] с помощью *ab initio* молекулярной динамики и метода метадинамики [59]. Наблюдался механизм последовательной трансформации системы связей, на-

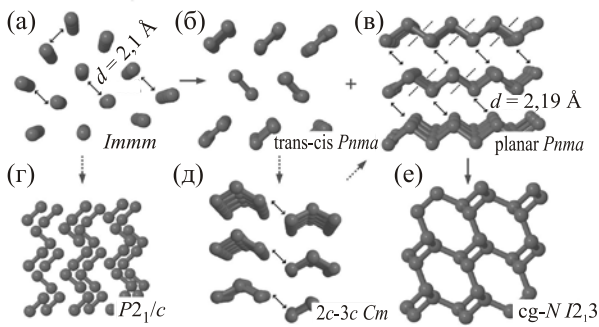


Рис. 13. Последовательность трансформаций кристаллической решетки, приводящая из молекулярной в полимерную *cg*-структуру [58].

чинающийся с молекулярной *Immm* фазы, который инициировался образованием транс-цис-цепи. Эти цепи затем формировали плоские слои, представляющие собой смесь двух кристаллических структур: цепной транс-цис структуры и плоской, имеющих *Pnma* симметрию. Это смешанное состояние появлялось как в молекулярно-динамических расчетах, выполненных при $P = 120$ ГПа и $T = 1500$ К, так и в метадинамических вычислениях при $P = 110$ ГПа и той же температуре. В этих условиях цепи продолжали постепенно трансформироваться и, в конце концов, образовывали *cg*-структуру.

Схематическое изображение последовательности (а) → (б) + (в) → (е) трансформаций решетки, приводящей молекулярную *Immm* решетку в полимерную *cg*-структуру, наблюдавшуюся в работе [58], иллюстрирует рис. 13. Двусторонние стрелки указывают на образование связи между атомами, в то время как штриховые линии показывают разрыв связей (на рис. 13 они схематически изображены только для модели (в) → (е) перехода). Переходы (а) → (з) и (б) → (д) с нарушением симметрии, полученные в работе [58], соответствуют отклонению от главной траектории, ведущей к *cg*-структуре, и представляют собой побочные ветви перехода, ведущие к двум моноклинным фазам: молекулярной P_{21} (из *Immm*) и цепочечной $2c-3c$ (из транс-цис цепочечной *Pnma* фазы). Переход (д) → (е) представляет собой гипотетический переход из $2c-3c$ цепочечной структуры в плоскую *Pnma* путем простого слияния цепочек атомов.

4.3. Моделирование сильно сжатого азотного флюида

Переход азотного флюида из молекулярной фазы в полимерную, который впервые наблюдался в ударно-сжатом жидком азоте [3], был смоделирован в ряде компьютерных экспериментов [8,9,40].

Боатс и Бонев [8] выполнили расчеты методом *ab initio* молекулярной динамики (FPMD), которые предсказывают фазовый переход из молекулярного в полимерный жидкий азот при температурах выше 2000 К.

Они провели FPMD-моделирование жидкого азота в диапазоне $0 < P < 300$ ГПа и $1000 \text{ К} < T < 6000$ К. Расчеты были выполнены в каноническом (NVT) ансамбле с 64 и 128 атомами в ячейке в течение довольно короткого промежутка времени (10–50 пс).

Сообщаются результаты расчетов структурных и электронных свойств жидкого азота в диапазоне давлений 0–200 ГПа и температур 2000–6000 К. Был предсказан фазовый переход первого рода жидкость–жидкость из преимущественно молекулярной фазы в преимущественно полимерную фазу. Обсуждается природа этого перехода и структура образующихся жидких частично полимерных фаз.

Главная трудность в таком исследовании — невозможность использовать достаточно большие МД ячейки, необходимые для реализации крупных полимерных структур. Авторы были вынуждены ограничиться 64 и 128 атомными ячейками и относительно короткими модельными временами (~20 пс). Чтобы убедиться в том, что 128-атомная ячейка достаточно велика для воспроизведения сосуществования фаз, авторы [8] провели моделирование на начальной конфигурации, созданной путем слияния двух 64-атомных ячеек для молекулярной и полимерной жидкостей. В области сосуществования, после первоначального установления равновесия (~5 пс), относительная доля двух фаз стабилизируется и остается постоянной в течение времени моделирования.

Давления, соответствующие этому переходу при заданной в компьютерном эксперименте температуре, были определены по стандартной максвелловской схеме. Было установлено, что при $T > 5000$ К молекулы N_2 постепенно диссоциируют, образуя атомарную жидкость. Эта область экспериментально еще не исследована.

На рис. 14 представлена фазовая диаграмма азота, предсказанная Боатсом и Боневым [8]. Фазовый переход жидкость–жидкость, согласно [8], начинается

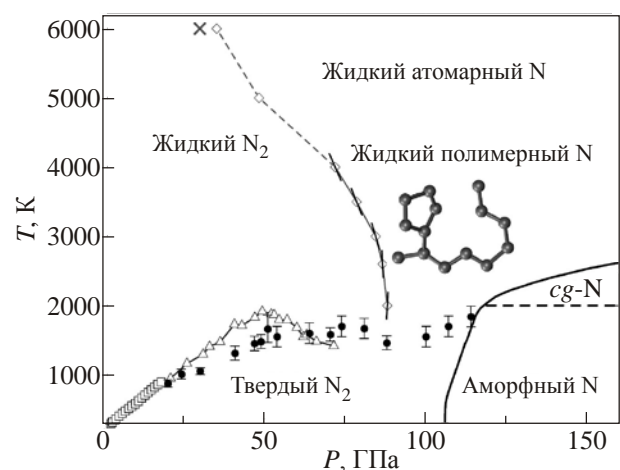


Рис. 14. Фазовая диаграмма азота при высоких температурах, предсказанная Боатсом и Боневым [8]. Расчетные значения температур перехода жидкость–жидкость обозначены ромбами, X — вероятное положение критической точки.

вблизи $P = 88$ ГПа на изотерме $T = 2000$ К и имеет вторую критическую точку между 4000 и 5000 К при давлениях от 50 до 75 ГПа.

При более высоких температурах происходит непрерывный переход молекулярного азота в атомарную жидкость. Дополнительное сжатие порождает формирование жидких полимерных структур и при $P > 100$ ГПа приводит к полному переходу в полимерную фазу. Отмечается, что в то время как давление становится меньше 1 ГПа, плотность меняется скачком примерно на 14%. Это согласуется с предположением о сосуществовании двухфазной системы. Более того, в 64-атомной ячейке при $T < 4000$ К форма кривых зависимости давления от объема демонстрирует извивы, подобные петлям Ван-дер-Ваальса, что, по мнению авторов, свидетельствует о том, что наблюдается фазовый переход первого рода.

Как видно, при $P = 88$ ГПа и $T = 2000$ К линия перехода вплотную приближается к линии плавления, образуя, по-видимому, тройную точку типа жидкость–жидкость–твердое тело. При более высокой температуре и давлении жидкость представляет собой смесь кластеров, состоящих из 1-, 2- и 3-х координированных атомов, которые имеют конечное время жизни. Тем не менее концентрация односвязных компонентов продолжает увеличиваться с увеличением давления. Напротив, потеря молекулярной стабильности при $T = 6000$ К постепенна и, по мнению авторов [8], заканчивается критической точкой при $T < 6000$ К (см. рис. 14).

Для уточнения характера связи и структурных изменений, происходящих при переходе жидкость–жидкость, Боатс и Бонев вычислили статистические вероятности образования кластера из N атомов и нашли среднее время его существования, которое соответствует примерно 15 молекулярным колебаниям N_2 . Выбор других начальных конфигураций не приводил к качественно отличным результатам. Вероятность выживания молекул N_2 при давлениях ниже давления перехода — 100%, тогда как она близка к нулю для всех больших кластеров, что указывает на преимущественно молекулярный состав жидкой фазы низкого давления.

Полимерная жидкая фаза непосредственно над границей перехода жидкость–жидкость может быть качественно описана как цепочно-полимеризованная, с частым формированием пятиугольных соединений атомов (изолированных или разветвленных, в которых, по-видимому, чередуются ординарные и двойные связи между атомами).

При $P = 120$ ГПа и $T = 2000$ К молекулы N_2 полностью исчезают, и жидкость становится преимущественно троекратно скоординированной, локальный порядок в ней почти идентичен структуре твердого cg -азота.

Расчеты Боатса и Бонева дали хорошее согласие колебательных частот с данными измерений в жидкости при 2000 К и 50 ГПа. При $T = 1800$ К плавление было обнаружено ниже $P = 45$ ГПа, в соответствии с экспериментальными данными. Данные компьютерного моделирования Боатса и Бонева [8] впоследствии были использованы для составления аналитического уравнения состояния полимерной жидкости как описано в следующем разделе.

5. Уравнения состояния фаз высокого давления азота

Проблема уравнения состояния сильно сжатых веществ играет важную роль в установлении контуров фазовой диаграммы в области высоких давлений и температур и ей в литературе уделяется большое внимание. Здесь можно выделить три основных направления:

- описание низкотемпературных опытных данных на основе эмпирических уравнений состояния [25,60,61];
- описание экспериментальных данных в области высоких температур [62];
- предсказание поведения сильно сжатых веществ на основе расчетов *ab initio* и использования так называемых канонических уравнений состояния, откалиброванных на ограниченные опытные данные или данные компьютерного моделирования.

В связи с крайне ограниченным объемом имеющихся в литературе опытных данных о термодинамических свойствах полимерного азота, ниже рассматриваются лишь работы, относящиеся к последнему из перечисленных выше направлений. Заметим, что каноническим уравнением состояния обычно называют уравнение, выражающее зависимость характеристической функции канонического ансамбля — свободной энергии Гельмгольца $F = F(N, V, T)$ от числа частиц N , объема V и температуры T .

Термодинамические свойства, а также области стабильности молекулярных и полимерных фаз азота при высоких давлениях могут быть предсказаны, если такие уравнения имеются для всех представляющих интерес фаз, поскольку при этом легко вычисляются давление и химические потенциалы, необходимые для формулировки условий фазового равновесия.

5.1. Уравнение состояния твердого молекулярного азота

Проблему описания термодинамической поверхности твердого молекулярного азота, особенно в переменных давление–температура, значительно усложняет его богатая фазовая диаграмма (рис. 1). Зависимость объема молекулярного азота от давления ϵ -фазы, устойчивой при сравнительно низких давлениях (до 50 ГПа при комнатной температуре) удовлетворительно опи-

сывается уравнением состояния, предложенным Олейником в работе [60]. Для ε -фазы, стабильной при более высоких давлениях, вплоть до $P = 130$ ГПа, согласно исследованию [21], преимущество в точности описания имеет уравнение Винье [61].

Для молекулярной фазы, которая граничит с устойчивой полимерной фазой азота, в работе [12] было использовано каноническое уравнение состояния классического кристалла, применимое в области высоких температур и давлений, которое в первом приближении основано на теории свободного объема. В связи с тем, что структура молекулярных η - и θ -фаз высокого давления точно не установлена, было сделано допущение, что структура молекулярной фазы азота высокого давления, сосуществующей с полимерной фазой, аналогична структуре β -фазы молекулярного кислорода [20].

Использовалась потенциальная модель, подобная (1), в которой невалентное отталкивание всех атомов описывается потенциалом (2), валентный вклад во взаимодействие атомов, связанных тройной связью в молекулах, соответствовал взаимодействию двух атомов в молекуле N_2 . В результате свободная энергия кристалла, состоящего из N молекул, была представлена в виде

$$F_{\text{mol}}(N, V, T) = F_{\text{lat}}^{(id)}(N, V, T) + U_{\text{lat}}^{(st)}(N, R_0) - N k_B T \ln(N v_f^{\text{mol}}/V). \quad (5)$$

Здесь $F_{\text{lat}}^{(id)}(N, V, T)$ — свободная энергия идеального молекулярного решеточного газа, $U_{\text{lat}}^{(st)}(N, R_0)$ — энергия молекулярной статической решетки, R_0 — равновесная длина (тройной) химической связи, v_f^{mol} — молекулярный свободный объем. Последний, в свою очередь, был выражен через параметр решетки, значения решеточных сумм и параметры потенциалов взаимодействия [12].

При этом параметры модели были подобраны таким образом, чтобы при $T = 0$ К описывать результаты *ab initio* расчета энергии молекулярной фазы [5]. Это уравнение состояния было использовано в [12] и впоследствии в [63] для расчета фазового равновесия между молекулярной и полимерной фазами твердого азота (см. следующий раздел).

5.2. Уравнение состояния полимерных фаз твердого азота

Для расчета термодинамических свойств атомарной кристаллической фазы азота, имеющей структуру $A7$, в работе [12] было использовано каноническое уравнение состояния классического кристалла, выражение для которого подобно (5). Однако вместо молекулярных параметров там фигурировали: свободная энергия идеального атомарного решеточного газа, энергия атомарной статической решетки, равновесная длина ординарной химической связи и свободный объем, приходящийся на один атом. Так же, как и в случае

молекулярной фазы, эти величины были выражены через параметр решетки, значения соответствующих решеточных сумм и параметры потенциалов взаимодействия (2) и (3) [12]. Как и уравнение (5), каноническое уравнение состояния для полимерной структуры $A7$ было использовано в [12] для оценки положения линии перехода молекулярный кристалл–полимерный кристалл азота.

Проблема уравнения состояния cg -фазы азота осложняется необходимостью учета тех особенностей ее термодинамических функций, которые были обнаружены в процессе компьютерного моделирования [16], рассмотренного в предыдущем разделе.

Как уже упоминалось, полимерная cg -фаза твердого азота, как и ряд других ковалентных структур, таких как алмаз, проявляет отрицательное тепловое расширение, а также существенные ангармонические эффекты. В работе [64] была предложена модификация модельного уравнения состояния Ми–Грюнайзена, которая способна описать поведение сильно сжатых ковалентных твердых тел с отрицательным тепловым расширением. Модифицированное каноническое уравнение состояния сочетает в себе уравнение Ми–Грюнайзена и ангармонические поправки к свободной энергии твердого тела. Входящий в уравнение Ми–Грюнайзена параметр Грюнайзена γ , был представлен в [64] как линейная функция плотности:

$$\gamma = \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln \rho} = \gamma_0 (1 - \rho / \rho_0). \quad (6)$$

Константы уравнения состояния, в том числе γ_0 и ρ_0 , входящие в (6), были определены в работе [65] с использованием результатов моделирования Монте-Карло, рассмотренных в предыдущем разделе. Уравнение состояния описывает результаты, найденные методом Монте-Карло [16]: давление, внутреннюю энергию, тепловое расширение, изотермическую сжимаемость и теплоемкости. Это уравнение было использовано для оценки положения линии перехода молекулярный кристалл–полимерный cg -кристалл азота [63].

На рис. 15 сопоставлены результаты расчетов удельных объемов молекулярной и полимерной фаз с имеющимися опытными данными.

5.3. Уравнение состояния аморфного полимерного азота

Неупорядоченное (аморфное) состояние полимерного азота, наблюдавшееся в экспериментах с алмазными наковальнями [28], хотя и является метастабильным, однако довольно устойчиво и может длительно существовать даже при атмосферном давлении [13]. Проблема уравнения состояния аморфного состояния более сложна для теоретического рассмотрения, но весьма актуальна, например, в связи с изучением сверхтвердых структур углерода [66].

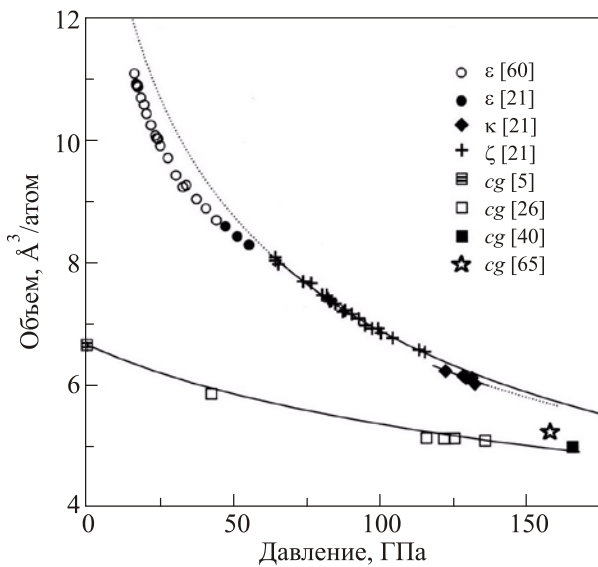


Рис. 15. P - V -зависимость для азота при комнатной температуре. Сравнение расчета [65] с экспериментом [5,28,60] для молекулярных (ϵ, κ, ζ) и полимерной cg фаз. Сплошная линия — расчет по уравнению состояния [21].

В случае полимерного азота в работе [64] был предложен новый подход к проблеме получения его уравнения состояния, основанный на оценке избыточной энтропии в приближении бинарных корреляций, который использует значения радиальной атом-атомной функции распределения (РФР) аморфного полимерного азота, исследованные методом Монте-Карло [15]. Этот подход дает возможность, по крайней мере, качественно, описать отрицательное тепловое расширение аморфного твердого полимерного азота.

Энтропия разупорядоченной системы может быть представлена в виде идеально-газовой части и суммы вкладов от парных, тройных, ... корреляций [67]:

$$s = s^{(1)} + \Delta s^{(2)} + \Delta s^{(3)} + \dots,$$

где $s^{(1)}$ — энтропия идеального газа, а следующие слагаемые представляют собой: $s^{(2)}$ — парные, $s^{(3)}$ — трехчастичные и т.д. корреляционные вклады в энтропию пространственно однородной системы. Как было установлено в работе [67], доминирующим как при малых, так и при больших плотностях является вклад парных корреляций, который при высокой плотности составляет 85–90% избыточной энтропии. А этот вклад, в свою очередь, может быть непосредственно выражен через атом-атомные РФР.

В работе [64] было предложено разделить атом-атомную РФР на две части, так называемую «связанную часть», включающую вклад только от ближайших друг к другу атомов, между которыми локализованы одиночные химические связи, и «несвязанную часть», включающую все остальные вклады. Поскольку «связанная» и «несвязанная» части РФР почти не перекры-

ваются, парный корреляционный вклад может быть приблизительно вычислен как сумма «связанной» и «несвязанной» частей.

Если известна энтропия как функция объема, то с помощью термодинамических соотношений можно оценить и другие термодинамические функции. Так, рассчитанные величины термического давления в аморфном полимерном азоте [64], хорошо согласуются со значениями, найденными непосредственно из данных метода Монте-Карло [15]. Такой подход может быть применен и к аморфным состояниям других атомарных систем, связанных ковалентными связями, например к сверхтвердому углероду [66].

5.4. Уравнение состояния частично полимеризованного азотного флюида

Уравнение состояния для частично полимеризованного азотного флюида при высоких давлениях и температурах было впервые предложено в работе [11] на основе простейшей потенциальной модели липких сфер с насыщением сил притяжения. По прогнозам [12], сделанным на основе этой модели, химическая реакция полимеризации в жидком азоте приводит к фазовому переходу первого рода жидкость–жидкость с отрицательным наклоном $P(T)$ и критической точкой при $T_c > 10000$ К.

В работе [68] для описания перехода жидкость–жидкость в сильно сжатом азоте предложено уравнение состояния для сильно сжатой полимерной жидкости, разработанное и откалиброванное по данным неэмпирического моделирования [12]. Среднее отклонение в описании этих данных по плотности было оценено в 1,4%.

Каноническое уравнение состояния жидкого полимеризованного азота записывается как выражение для свободной энергии Гельмгольца смеси молекул, димеров, тримеров и т.д. Модель, положенная в основу этого уравнения состояния, обобщает стандартную модель цепной полимеризации и позволяет получить замкнутое выражение для идеально-газовой свободной энергии Гельмгольца.

Уравнение состояния жидкой полимерной фазы [68] имеет вид

$$F = F_{poly}^{(id)} + \Delta F^{(HD)}(\eta_1) + \alpha \Delta F_{poly}(\eta_L) \quad (7)$$

и включает в себя идеально-газовый вклад $F_{poly}^{(id)}$, вклад межатомного отталкивания $\Delta F^{(HD)}(\eta_1)$, и дополнительное слагаемое $\Delta F_{poly}(\eta_L)$, учитывающее вклад образования связей. Здесь $\eta_1 = \frac{1}{6} \pi n d_1^3$ и $\eta_L = \frac{1}{6} \pi n L^3$ — параметры упаковки, в которые входит числовая плотность $n = N/V$, характерный диаметр атома d_1 и длина L одиночной химической связи. Идеально-газовый вклад $F_{poly}^{(id)}$ содержит статистическую сумму по всем типам кластеров (димеров, тримеров, и т.д.) обра-

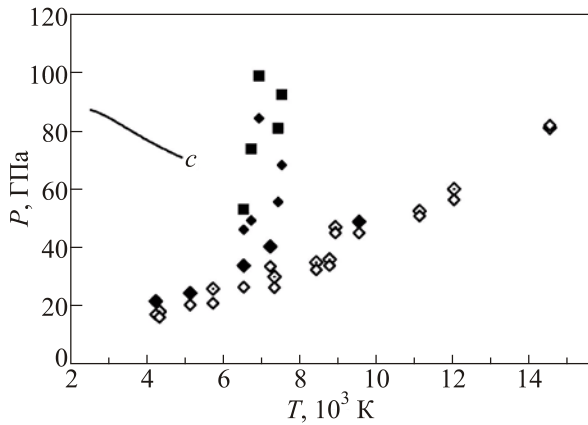


Рис. 16. Сравнение расчетных значений давления [68] с экспериментом: за падающей ударной волной: расчет (\diamond), эксперимент [36] (\blacklozenge); за отраженной ударной волной: расчет (\blacklozenge), эксперимент [76] (\blacksquare).

зующихся в полимеризующейся жидкости и наблюдавшихся в компьютерном моделировании.

Хотя константы уравнения состояния (7) были определены без использования данных опыта, а только по данным немпирического моделирования [8], предсказанные на его основе параметры ударной адиабаты удовлетворительно согласуются с экспериментом (см. рис. 16). Так, отклонение от данных ударно-волнового эксперимента группы Неллиса [3] было оценено в 10% по давлению и в 16% по внутренней энергии. Уравнение состояния (7) [68] применялось также в работе [69] для оценки положения линии плавления полимерного азота.

6. Фазовая диаграмма азота при высоких давлениях

6.1. Фазовое равновесие молекулярного и полимерного твердого азота

Исследование фазовых переходов, происходящих в молекулярных твердых телах под давлением, представляют важную и все еще далекую от решения проблему в физике конденсированных сред. При сильном сжатии имеется тенденция к делокализации электронов внешних оболочек и возможна диссоциация и ионизация атомов и молекул, что, как правило, приводит к образованию структур более плотноупакованных, чем молекулярные, в том числе полимерных и металлических.

Однако процессы перехода к таким структурам обычно затруднены наличием больших энергетических барьеров, разделяющих состояния с различными типами связывания и молекулярные структуры с различными видами ориентационного порядка. В том числе возможно образование промежуточных состояний, связанных с переносом заряда.

В основу попыток предсказания температурной зависимости фазового перехода из молекулярной в полимерную фазу азота в работах [12,63] были положены

упомянутые выше канонические уравнения состояния полимерной и молекулярной фаз высокого давления.

Несмотря на то, что первые оценки положения линии фазового равновесия молекулярного кристалла азота с полимерным, проведенные в работе [12], были выполнены для гипотетической структуры $A7$, а не стабильной cg , они, как оказалось, представляют интерес, поскольку сопоставление результатов расчетов для различных полимерных структур кристаллов дает возможность определить роль структуры в положении линий фазового перехода.

Параметры равновесия между атомарной и молекулярной фазами в работе [12] были определены численно методом двойной касательной. Ортобарические объемы были найдены как абсциссы точек касания общей касательной к кривым зависимости свободной энергии Гельмгольца при заданной температуре, а равновесное давление фазового перехода определялось тангенсом угла наклона этой касательной.

Заметим, что расчетные значения давления перехода молекулярного кристалла в слоистую полимерную структуру $A7$ возрастают с ростом температуры, в то время как объемы сосуществующих фаз и скачок объема слабо уменьшается с температурой [12].

Расчет фазового равновесия между молекулярной и cg -полимерной фазой азота [63] также проводился численно тем же стандартным методом двойной касательной, как и в предыдущем случае. При этом в качестве канонического уравнения состояния использовалось рассмотренное в предыдущем разделе модифицированное уравнение состояния Ми–Грюнрайзена [64]. При этом учитывалось различие в началах отсчета энергии в двух используемых уравнениях состояния, которое было принято по данным *ab initio* расчетов [5].

На рис. 17 расчетные значения равновесного давления перехода молекулярного кристалла в слоистую полимерную структуру $A7$ (пунктирная линия) сопос-

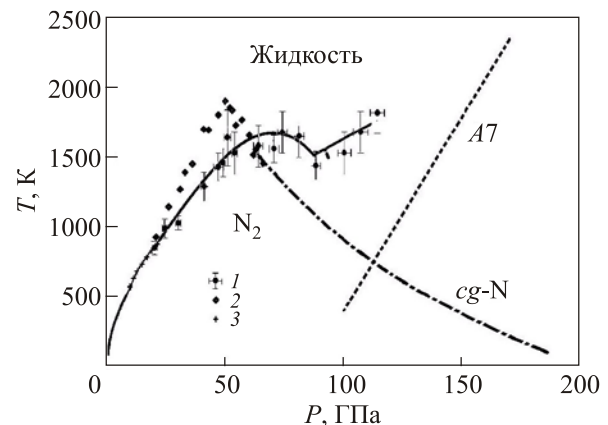


Рис. 17. Результаты расчетов линий перехода молекулярный кристалл–полимерный кристалл $A7$ и молекулярный кристалл–полимерный кристалл cg на фазовой диаграмме азота в сравнении с опытными данными на линии плавления: 1 [71]; 2 [70]; 3 [75].

тавлены с результатами расчета давления перехода в объемную *cg*-структуру (штрихпунктирная линия).

Предсказанные P - T -зависимости перехода твердого молекулярного азота в полимерные *A7*- и *cg*-фазы ведут себя по-разному. P - T -зависимость фазового перехода в слоистую полимерную *A7*-структуру — монотонно возрастающая, а P - T -зависимость перехода в объемно-полимеризованную *cg*-фазу высокого давления имеет отрицательный наклон. В работе [63] показано, что отрицательный наклон линии перехода в *cg*-фазу объясняется ее отрицательным тепловым расширением. В случае структуры *cg* полимерной фазы линия перехода $T(P)$ пересекает линию плавления при температуре около 1500 К и относительно низком давлении ~ 50 ГПа. Интересно отметить, что предсказанная в [16] гипотетическая тройная точка (твердый молекулярный азот–твердый полимерный азот–жидкость) находится примерно в том же районе, где по данным [70,71] наблюдался максимум температуры плавления.

Существенное отличие наблюдается и в поведении объемов сосуществующих фаз. В случае перехода N_2 –*A7* объемы сосуществующих фаз несколько понижаются с температурой, в то время как для перехода N_2 –*cg* расчет [63] предсказывает значительное увеличение как объемов, так и скачка объема с повышением температуры.

Сравнение рассчитанных $P(V)$ -зависимостей *cg*- и молекулярной фаз с экспериментальными данными Еремца с сотрудниками [26], полученными при комнатной температуре, показывает, что предсказанная в работе [63] величина скачка объема очень близка к измеренной, хотя сами объемы несколько больше.

Расчетные объемы как молекулярной, так и полимерной фаз, хотя и несколько завышены, находятся в разумном согласии с измерениями при комнатной температуре [26]. Теоретически предсказанный объем полимерной фазы расходится с экспериментальными данными в пределах 2%, а объем молекулярной фазы в пределах 6%.

6.2. Переход жидкость–жидкость в сильно сжатом азоте

Явление расслоения жидких смесей хорошо известно. Оно часто наблюдается как в молекулярных жидкостях с ограниченной взаимной растворимостью, так и в смесях изотопов, например гелия He^3 – He^4 [72]. Однако расслоение жидкой фазы в однокомпонентной системе — явление довольно редкое, экспериментально обнаруженное, например, в жидком фосфоре [73]. Как и предсказанное в работе [8] расслоение жидкого азота, оно связано с полимеризацией. Уравнение состояния частично полимеризованной жидкости [68], будучи откалиброванным на данные компьютерного моделирования [8], также предсказывает фазовый переход первого рода жидкость–жидкость. Линия этого

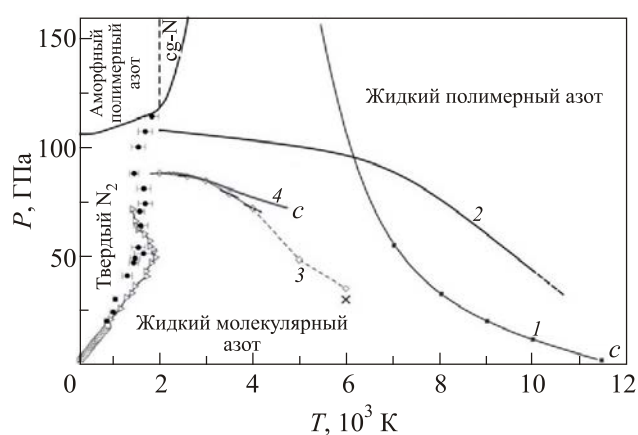


Рис. 18. Сравнение расчетных линий фазового перехода жидкость–жидкость в азоте. Цифрами обозначены результаты: 1 [33], 2 [74], 3 [8], 4 [68].

перехода на фазовой диаграмме (рис. 18) в общих чертах согласуется с оценками [8], а также (качественно) с предсказаниями [33] и [74].

Все линии переходов в P - T плоскости имеют отрицательный наклон, подобный тому, что был предсказан в твердой фазе [63], но существенно различаются по положению на фазовой диаграмме и параметрам критической точки. По оценкам [68], критическая точка жидкость–жидкость соответствует температуре $T_c = 4890$ К и давлению $P_c = 70,8$ ГПа.

При $T > 3000$ К оцененное в [68] давление перехода становится выше, чем в расчетах [8], но ее наклон (отмеченный короткими черными линиями на рис. 18) все еще находится в разумном согласии с данными [8]. Скрытая теплота перехода отрицательна, и ее абсолютная величина достигает своего максимума (0,4 эВ/молекулу) при $T = 3500$ К.

Были рассчитаны степени полимеризации азота α на линии перехода жидкость–жидкость в тех состояниях, которые наблюдались в экспериментах по ударному сжатию [3]. В критической точке было найдено $\alpha_c \approx 0,375$.

Изменение объема при переходе жидкость–жидкость, оцененное в [68], несколько больше, чем оцененное в [8]. При относительно низких температурах ($T = 2000$ К) оно достигает $1,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, или около 18% от объема молекулярной фазы, что лучше согласуется с экспериментальным значением ($\sim 22\%$) [26].

Оценки [68] демонстрируют разумное согласие с экспериментами по ударному сжатию [5] вплоть до максимальной температуры $T = 14500$ К, достигнутой в этих экспериментах (рис. 16).

6.3. Оценка положения линии плавления полимерного азота

Кривая плавления была измерена в работе [70] вплоть до давлений в 71 ГПа. Измерения проводились с использованием алмазной наковальни с лазерным

подогревом, и плавление детектировалось с использованием метода спекл-лазерной спектроскопии. Температура плавления примерно линейно возрастает до точки максимума при $P = 50$ ГПа и $T = 1920$ К, а затем при увеличении давления резко уменьшается до $T = 1400$ К при $P = 71$ ГПа. Падение температуры плавления при $P > 50$ ГПа свидетельствует, по мнению авторов [70], о том, что жидкость становится более плотной, чем твердая фаза. Они полагают, что резкое изменение на линии плавления связано с пересечением ею линии перехода молекулярная жидкость–полимерная жидкость. По мнению авторов [70] этот вывод согласуется с теоретическими исследованиями и представляет собой экспериментальные доказательства того, что под давлением молекулярный азот превращается в однофазную полимерную форму.

Однако, по мнению Гончарова с соавторами [71], отрицательный наклон линии плавления в диапазоне давлений 66–87 ГПа может быть связан с индуцированной давлением аморфизацией твердого азота, что при более высоких давлениях и низких температурах наблюдается во многих других веществах (H_2O , SiO_2).

Авторы работы [71] считают, что наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что молекулярная η -фаза на самом деле является метастабильным неравновесным состоянием, которое переходит в термодинамически стабильную cg -фазу при нагревании выше соответствующей температуры стеклования [26].

Гончаров и соавторы [71] полагают также, что полиморфные молекулярные фазы имеют очень близкие энтальпии, поэтому кинетика играет важную роль в экспериментально наблюдаемых фазовых переходах, что указывает на присутствие кинетических барьеров, связанных с существенными различиями в их структурах.

В связи с этой дискуссией в работе [69] была предпринята попытка оценить возможное положение линии плавления полимерного азота также с использованием двух канонических уравнений состояния для твердой cg -фазы и полимерной жидкости, которые обсуждались в предыдущем разделе.

Ортобарические объемы сосуществующих жидкой и твердой полимерных фаз азота были получены как абсциссы точек касания общей касательной к кривым свободной энергии. Равновесное давление фазового перехода, как и в рассмотренном выше случае равновесия с молекулярной фазой, определялось углом наклона этой касательной. На рис. 19 результаты расчета сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Следует отметить, что поскольку уравнение состояния для полимерной жидкости в работе [68] было откалибровано на основе сопоставления с данными неэмпирического моделирования жидкой фазы Боатса и Бонева [8], которое работает в диапазоне температур от 2000 до 5000 К, то найти решение задачи даже при

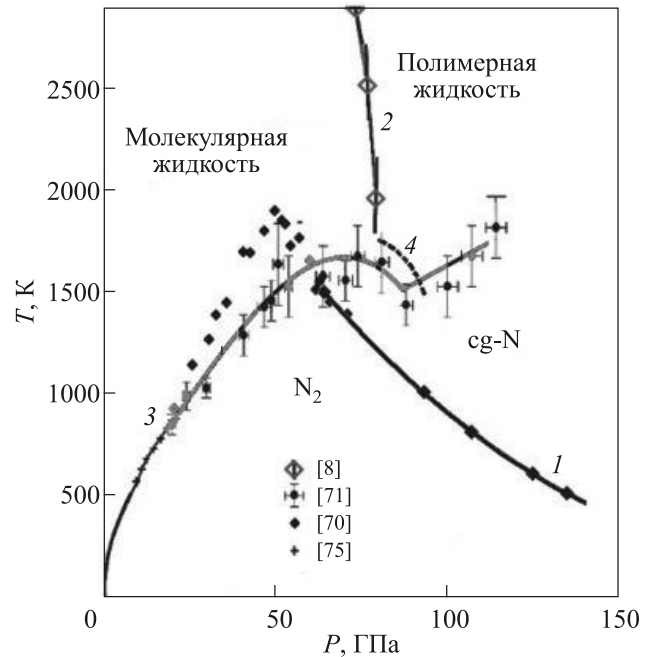


Рис. 19. Линии переходов на фазовой диаграмме азота: 1 — N_2 - cg в твердом азоте [63]; 2 — жидкость–жидкость [8]; 3 — плавление молекулярного азота [71]; 4 — плавление полимерного cg -азота [69] в сравнении с экспериментальными данными [21,70,71,] на линии плавления.

условии разумно ограниченной экстраполяции в область $T < 2000$ К оказалось возможным только в ограниченном диапазоне температур и давлений. При температуре выше 1700 К предсказанная линия плавления (рис. 19) пересекает (экстраполированную) линию перехода жидкость–жидкость. При этом предсказанный наклон линии плавления становится очень малым. Таким образом вблизи $T = 1700$ К и $P = 70$ ГПа существует тройная точка типа полимерный кристалл–полимерная жидкость–молекулярная жидкость. Расчетная температура плавления уменьшается с ростом давления, подобно температуре перехода молекулярного кристалла в полимерный cg -кристалл.

Следует отметить ту качественную особенность предсказанной зависимости, что расчетная температура плавления уменьшается с ростом давления, подобно температуре перехода молекулярного кристалла в полимерный cg -кристалл. Она падает с 1750 К при $P = 80$ ГПа до 1500 К при $P = 95$ ГПа (штриховая линия на рис. 19). Такое поведение находится в согласии с недавними измерениями Гончарова и др. [71], которые наблюдали максимум температуры плавления при $P = 70$ ГПа.

Заключение

В заключение можно отметить, что переходы молекулярных кристаллов, состоящих из многовалентных элементов с образованием полимерных фаз, и расслоение жидкость–жидкость, связанное с полимеризацией

в сильно сжатых молекулярных жидкостях, включая и появление тройной точки жидкость–жидкость–твердое тело, скорее всего, не являются исключительной особенностью азота.

Фазовая диаграмма азота в экстремальных условиях высоких температур и высоких давлений оказалась аналогичной той, что наблюдалась у фосфора [73].

Можно предположить, что полимеризацию простых молекулярных жидкостей можно рассматривать как промежуточный этап в последовательности переходов из состояния низкотемпературного молекулярного кристалла-изолятора в высокотемпературное проводящее конденсированное состояние. В зависимости от электронной структуры молекул эти этапы могут включать и другие промежуточные состояния [77].

Дополнительные тройные и критические точки, связанные с переходами молекулярный кристалл–полимерный кристалл–жидкость, могут существовать не только у азота или фосфора, но и многих других поливалентных элементов, таких как сера, мышьяк, или углерод [48].

1. M.K. McMahan and R. LeSar, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1929 (1985).
2. R.M. Martin and R.J. Needs, *Phys. Rev. B* **34**, 5082 (1986).
3. H.B. Radousky, W.J. Nellis, M. Ross, D.C. Hamilton, and A.C. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2419 (1986).
4. C. Mailhot and A.K. McMahan, *Phys. Rev. B* **44**, 11578 (1991).
5. C. Mailhot, L.H. Yang, and M.K. McMahan, *Phys. Rev. B* **46**, 14419 (1992).
6. A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, H.-K. Mao, Z. Liu, and R. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1262 (2000).
7. M.I. Eremets, R. Hemley, H.-K. Mao, and E. Gregoryanz, *Nature* **411**, 170 (2001).
8. B. Boates and S.A. Bonev, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015701 (2009).
9. B. Boates and S.A. Bonev, *Phys. Rev. B* **83**, 174114 (2011).
10. E.C. Якуб, *Теплофиз. выс. темп.* **33**, 693 (1995).
11. E.C. Якуб, *Журн. физ. хим.* **67**, 305 (1993).
12. Л.Н. Якуб, *ФНТ* **19**, 531 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 377 (1993)].
13. L.N. Yakub, *Fiz. Nizk. Temp.* **21**, 1174 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 905 (1995)].
14. L.N. Yakub *Fiz. Nizk. Temp.* **22**, 222 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 174 (1996)].
15. L.N. Yakub, *J. Low Temp. Phys.* **122**, 501 (2001).
16. L.N. Yakub, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1032 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 780 (2003)].
17. W.A. Bassett, *High Pres. Res.* **29**, 163 (2009).
18. M.I. Eremets, I.A. Trojan, A.G. Gavriliuk, and S.A. Medvedev, in: *Static Compression of Energetic Materials*, S.M. Peiris and G.J. Piermarini (eds.), Springer (2008), p. 75.
19. C.-S. Zha, R.E. Cohen, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 4792 (2014).
20. V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals*, Amer. Inst. Phys., Woodbury, New York (1996).
21. E. Gregoryanz, A.F. Goncharov, C. Sanloup, M. Somayazulu, H.-K. Mao, and R.J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **126**, 184505 (2007).
22. J.A. Ciezak, *Army Research Laboratory, ARL-TR-4478, June 2008*, Report (2008).
23. H. Katzke and P. Tolédano, *Phys. Rev. B* **78**, 064103 (2008).
24. E. Gregoryanz, A.F. Goncharov, R.J. Hemley, H.-K. Mao, M. Somayazulu, and G. Shen, *Phys. Rev. B* **66**, 224108 (2002).
25. M.I. Eremets, A.G. Gavriliuk, N.R. Serebryanaya, I.A. Trojan, D.A. Dzivenko, R. Boehler, H.-K. Mao and R.J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **121**, 11296 (2004).
26. M.I. Eremets, A.G. Gavriliuk, I.A. Trojan, D.A. Dzivenko, and R. Boehler, *Nature Mater.* **3**, 558 (2004).
27. M.I. Eremets, A.G. Gavriliuk, and I.A. Trojan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171904 (2007).
28. E. Gregoryanz, A.F. Goncharov, R.J. Hemley, and H.-K. Mao, *Phys. Rev. B* **64**, 052103 (2001).
29. T.D. Beaudet, W.D. Mattson, and B.M. Rice, *J. Chem. Phys.* **138**, 054503 (2013).
30. N. Goldman and S. Bastea, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2897 (2014).
31. D.N. Garipogly and A.S. Drobyshev, *Fiz. Nizk. Temp.* **16**, 936 (1990) [*Sov. Low Temp. Phys.* **16**, 547 (1990)].
32. D. Tomasino, M. Kim, J. Smith, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 205502 (2014).
33. E.C. Якуб, *ФНТ* **20**, 739 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 579 (1994)].
34. R. Chau, A.C. Mitchell, R.W. Minich, and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 245501 (2003).
35. R.F. Trunin, G.V. Boriskov, A.I. Bykov, A.B. Medvedev, G.V. Simakov, and A.N. Shuikin, *JETP Lett.* **88**, 189 (2008).
36. М.А. Мочалов, М.В. Жерноклетов, Р.И. Илькаев, А.Л. Михайлов, В.Е. Фортов, В.К. Грязнов, И.Л. Иосилевский, А.Б. Межевов, А.Е. Ковалев, С.И. Киришанов, С.И. Григорьев, М.Г. Новиков, А.Н. Шуйкин, *ЖЭТФ* **137**, 77 (2010).
37. K. Nordlund, A. Krashenninikov, N. Juslin, J. Nord, and K. Albe, *Europhys. Lett.* **65**, 400 (2004).
38. Y. Ma, A.R. Oganov, Z. Li, Y. Xie, and J. Kotakoski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 065501 (2009).
39. W.D. Mattson, *Ph. D. Thesis*, University of Illinois at Urbana-Champaign, Champaign, IL (2003).
40. W.D. Mattson, D. Sanchez-Portal, S. Chiesa, and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125501 (2004).
41. X. Wang, F. Tian, L. Wang, T. Cui, B. Liu, and G. Zou, *J. Chem. Phys.* **132**, 024502 (2010).
42. V. Timoshevskii, W. Ji, H. Abou-Rachid, L.-S. Lussier, and H. Guo, *Phys. Rev. B* **80**, 115409 (2009).
43. F. Zahariev, A. Hu, J. Hooper, F. Zhang, and T. Wool, *Phys. Rev. B* **72**, 214108 (2005).
44. T. Zhang, S. Zhang, Q. Chen, and L.-M. Peng, *Phys. Rev. B* **73**, 094105 (2006).
45. X.-Q. Chen, C.L. Fu, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **77**, 064103 (2008).

46. D. Donadio, L. Spanu, I. Duchemin, F. Gygi, and G. Galli, *Phys. Rev. B* **82**, 020102 (2010).
47. T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055503 (2004); T. Kume, S. Sasaki, and H. Shimizu, *J. Raman Spectrosc.* **32**, 383 (2001).
48. В.В. Бражкин, *УФН* **176**, 745 (2006).
49. X. Wang, F. Tian, L. Wang, X. Jin, D. Duan, X. Huang, B. Liu, and T. Cui, *New J. Phys.* **15**, 013010 (2013).
50. M.J. Lipp, J.P. Klepeis, B.J. Baer, H. Cynn, W.J. Evans, V. Iota, and C.-S. Yoo, *Phys. Rev. B* **76**, 014113 (2007).
51. W.L. Vos, L.W. Finger, R.J. Hemley, J.-Z. Hu, H.-K. Mao, and J.A. Schouten, *Nature (London)* **358**, 46 (1992).
52. M.S. Somayazulu, L.W. Finger, R.J. Hemley, H.-K. Mao, *Science* **271**, 1400 (1996).
53. P. Loubeyre, R. Le Toullec, and J.P. Pinceaux, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1360 (1994).
54. A.A. Helmy, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 985 (1994).
55. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Academic Press (2001).
56. W. Mattson, N.A. Romero, and B.M. Rice, *DoD High Performance Computing Modernization Program Users Group, Conference, 18–21 June 2007* (2007), p. 104–109.
57. *CP2K Open source molecular dynamics*. <http://www.cp2k.org/>
58. D. Plasienka and R. Martonak; *arXiv:1412.1246v2* [physics.chem-ph] 2 Apr 2015.
59. A. Laio and F.L. Gervasio, *Rep. Progr. Phys.* **71**, 126601 (2008).
60. H. Olijnyk, *J. Chem. Phys.* **93**, 8968 (1990).
61. P. Vinet, J. Ferrante, J.H. Rose, and J.R. Smith, *J. Geophys. Res.* **92**, 9319 (1987).
62. В.Е. Фортгов, *УФН* **179**, 653 (2009).
63. L.N. Yakub, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 543 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 431 (2011)].
64. L.N. Yakub, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 423 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 326 (2009)].
65. L.N. Yakub, *J. Low Temp. Phys.* **139**, 783 (2005).
66. Y. Lin, L. Zhang, H.-K. Mao, P. Chow, Y. Xiao, M. Baldini, J. Shu, and W.L. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 175504 (2011).
67. I. Borzsak and A. Baranyai, *Chem. Phys.* **165**, 227 (1992).
68. E.S. Yakub and L.N. Yakub, *Fluid Phase Equilibria* **351**, 43 (2013).
69. L.N. Yakub, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 552 (2013) [*Low Temp. Phys.* **397**, 427 (2013)].
70. G.D. Mukherjee and R. Boehler, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 225701 (2007).
71. A.F. Goncharov, J.C. Crowhurst, V.V. Struzhkin, and R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 095502 (2008).
72. D.O. Edwards and J.G. Daunt, *Phys. Rev.* **124**, 640 (1961).
73. G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 255701 (2003).
74. M. Ross and F. Rogers, *Phys. Rev. B* **74**, 024103 (2006).
75. S. Zinn, D. Schiferl, and M.F. Nicol, *J. Chem. Phys.* **87**, 1267 (1987).
76. S.T. Weir, A.C. Mitchell, and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1860 (1996).
77. M. Bastea, A.C. Mitchell, and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3108 (2001).

Polymerization in highly compressed nitrogen (Review Article)

L.N. Yakub

The results of experimental and theoretical studies of thermodynamic properties of the new polymeric phase of nitrogen at ultra-high pressures, as well as computer modeling of its structure and properties based on potential models of atoms and molecules interaction are reviewed. We discuss the location of the crystalline polymer–molecular polymer fluid phase transition line and the melting curve of the polymeric phase on the phase diagram of highly compressed nitrogen.

PACS: **65.40.–b** Thermal properties of crystalline solids;
 64.60.A– Specific approaches applied to studies of phase transitions;
 64.30.Jk Equations of state of nonmetals;
 64.70.D– Solid–liquid transitions;
 66.30.hk Polymers.

Keywords: polymeric nitrogen; phase diagrams; computer modeling; equation of state; melting lines.