

Изоэнтропическое сжатие твердой углекислоты (CO₂) до ультрамегабарных давлений

В. Д. Селемир⁺, В. В. Бражкин*, К. Д. Литасов^{*1)}, П. Б. Репин⁺, А. С. Коршунов⁺, А. И. Быков⁺,
Г. В. Борисков⁺, Н. И. Егоров⁺, Ю. Б. Кудасов⁺, И. В. Макаров⁺, Д. А. Маслов⁺, В. Н. Павлов⁺,
В. В. Платонов⁺, И. С. Стрелков⁺, О. М. Сурдин⁺, Р. В. Козабаранов⁺, А. В. Бочкарев⁺, А. А. Агапов⁺,
Н. А. Беляева⁺

⁺РФЯЦ ВНИИЭФ – Российский федеральный ядерный центр –
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, 607188 Саров, Россия

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 180840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2024 г.

После переработки 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 21 апреля 2024 г.

В экспериментах по динамическому сжатию образцов твердой углекислоты (CO₂) до мегабарных давлений использовался метод изоэнтропического сжатия давлением сверхсильного магнитного поля взрывомагнитного генератора с регистрацией состояния сжатых образцов рентгенографическим способом. Действие генератора основано на быстром сжатии начального магнитного потока в полости генератора проводящим цилиндрическим лайнером, разгоняемым продуктами взрыва цилиндрического заряда взрывчатого вещества. В результате экспериментов на диаграмме сжимаемости CO₂ определены две точки при давлениях 349 и 459 ГПа, при этом получены рекордные на сегодняшний день значения степени сжатия CO₂ ρ/ρ_0 равные 3.90 и 4.02, соответственно. Проведено сравнение результатов экспериментов с теоретическими расчетами уравнений состояния кристаллических фаз CO₂ и показано их почти полное совпадение, что подтверждает как высокую точность теоретических предсказаний, так и идентичность экспериментальных и теоретических уравнений состояния модификаций CO₂ стабильных при высоком давлении.

DOI: 10.31857/S1234567824110089, EDN: HNJCAY

Введение. Двуокись углерода CO₂ наряду со льдом H₂O, углеводородами и соединениями азота является одним из принципиальных соединений легких элементов, важных для моделирования динамики планет и других космических тел [1, 2]. Кроме этого, CO₂ имеет важное значение в физике высоких давлений как одно из наиболее изученных фундаментальных соединений. Согласно теоретическим предсказаниям CO₂ и H₂O остаются одними из наиболее стабильных бинарных соединений в системе COHN при давлениях до 400–500 ГПа без образования промежуточных стехиометрических соединений (в системах C–O и H–O) или разложения [3, 4]. Теоретическими методами предсказано изменение стехиометрии H₂O только при давлениях выше 5 ТПа [5].

Ковалентные двойные связи в молекуле CO₂ при стандартных условиях, относятся к числу самых прочных химических связей, однако при высоких давлениях, в десятки ГПа, энергия сжатия ($P\Delta V$) становится сравнимой с энергией связи, а стабиль-

ная молекула CO₂ демонстрирует сложное химическое поведение. Эксперименты в ячейке с алмазными наковальнями и лазерным нагревом по исследованию фазовой диаграммы CO₂ проводились при давлениях до 120 ГПа. Было установлено не менее пяти молекулярных фаз, а также кристаллическая полимерная ковалентная фаза CO₂-V (*I42d*), стабильная в широком интервале давлений, превышающих 30–40 ГПа [6–9].

С помощью теоретических методов фазовая диаграмма CO₂ исследована до давлений около 1.5 ТПа [10–12]. Был проведен поиск стабильных структур фаз CO₂ [10], определены параметры уравнений состояния и PT -поля стабильности для этих модификаций [11, 12], а также рассчитана линия плавления фазы CO₂-V [13–14].

Выше линии плавления жидкая фаза CO₂ была также исследована теоретически [15, 16] и экспериментально с помощью ударно-волновых экспериментов до давлений порядка 1 ТПа [17–22]. Установлены структурные переходы в жидкости от молекулярной фазы CO₂ (L-I) при давлениях до 40 ГПа [19] через

¹⁾e-mail: litasov@hppi.troitsk.ru

полимерную фазу с координацией атомов 3 и 4 (L-II) [16, 18] к ионизированной фазе L-III при давлениях выше 100 ГПа [21, 22]. В ударно-волновых экспериментах также рассчитаны адиабаты Гюгонио для жидкой углекислоты до давлений около 1 ТПа при разных начальных плотностях [20–22].

В данной работе приведены результаты экспериментов по изоэнтропическому сжатию образцов твердого CO_2 до ультрамегабарных давлений в сильном магнитном поле, позволяющему сохранять твердое состояние образца до максимальных давлений. В проведенных уникальных экспериментах получены рекордные степени сжатия CO_2 .

Методика экспериментов. Для сжатия образцов твердой двуокиси углерода до мегабарных давлений использовался метод изоэнтропического сжатия давлением сверхсильного магнитного поля взрывом магнитного генератора МК-1 [23–25] с регистрацией состояния сжатых образцов рентгенографическим способом. Действие генератора МК-1 основано на быстром сжатии начального магнитного потока в полости генератора проводящим цилиндрическим лайнером, разгоняемым продуктами взрыва цилиндрического заряда взрывчатого вещества. Магнитное поле в полости генератора достигает мегагауссовых значений вплоть до 10 МГс, воздействуя магнитным давлением на внешнюю поверхность размещенной на оси генератора камеры сжатия с исследуемым веществом. Камера сжатия плавно, без образования ударных волн, сжимает (в течение ≈ 17 мкс) расположенные внутри нее объекты до давлений 500–700 ГПа. Благодаря тому, что усиливается магнитное поле генератора МК-1 играет роль промежуточного агента, преобразующего детонационную волну в плавно нарастающую волну сжатия, достигается высокая степень изоэнтропичности процесса. Особенно привлекателен этот способ для достижения мегабарных давлений в легкосжимаемых веществах, где известные динамические ударно-волновые методы не позволяют достичь больших степеней сжатия из-за сильного разогрева вещества с его переходом в жидкое или ионизированное состояние.

Основными элементами экспериментальной установки являются устройство сжатия (генератор МК-1 с размещенной на его оси цилиндрической камерой с исследуемым веществом), рентгенографический комплекс (состоящий из безжелезного бетатрона [26] и регистраторов рентгеновских изображений на основе фотохромных пластин), устройства синхронизации и подрыва заряда взрывчатого вещества, а также электроизмерительная аппаратура.

Наружная оболочка цилиндрической камеры сжатия (рис. 1) образована толстостенной медной

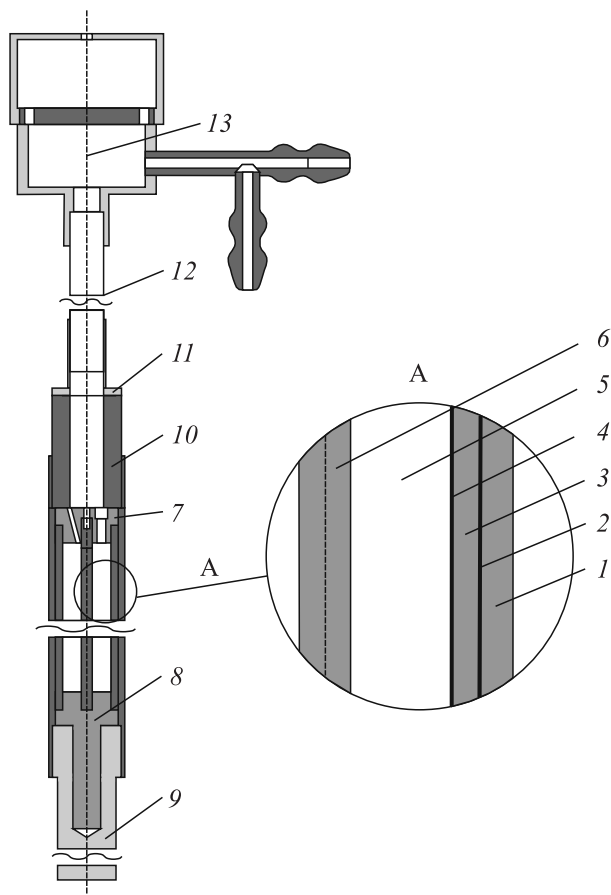


Рис. 1. Схема камеры сжатия: 1 – обжимающая трубка, 2 – внешний контрастный элемент; 3 – алюминиевый эталон; 4 – внутренний контрастный элемент; 5 – исследуемый образец; 6 – центральный электрод; 7 и 8 – верхняя и нижняя торцевая заглушка, соответственно; 9 – тепловой мост; 10 – фторопластовый изолятор; 11 – стальной переходник; 12 – тонкостенная стальная трубка; 13 – металлический контейнер

обжимающей трубкой, в центре которой располагаются исследуемый твердотельный образец CO_2 и расположенный коаксиально с ним эталонный образец из алюминия, отделенный от обжимающей трубки и исследуемого образца тонкими ≈ 0.15 мм контрастными элементами из сплава вольфрама. Плотность исследуемого вещества и эталона в процессе сжатия вычисляется из их радиальных размеров, измеренных рентгенографическим способом. По плотности эталона, и его известной изоэнтропии, построенной на основе обширного статистического материала, охватывающего требуемый интервал давлений [27–30], определяется давление в эталоне

и, с учетом градиентных поправок, в исследуемом веществе. Величина градиентных поправок уточняется в ходе математического моделирования работы устройства с помощью программного комплекса, включающего в себя одномерный лагранжев код магнитной газодинамики (МГД) и подключенную к нему библиотеку широкодиапазонных уравнений состояния, законов проводимости и механических характеристик [31]. На оси камеры сжатия расположен внутренний электрод (медь диаметром 3 мм в первом эксперименте и диаметром 0.8 мм во втором) схемы измерения проводимости образца CO_2 в процессе сжатия. Обжимающая трубка камеры сжатия в нижней своей части соединяется с тепловым мостом – длинным массивным медным стержнем, погруженным в жидкий азот для сохранения начального твердотельного состояния исследуемого образца CO_2 .

Подготовка образцов к экспериментам проводилась по специально разработанной технологии на-мораживания CO_2 из газовой фазы непосредственно в камере сжатия при температуре жидкого азота. Плотность подготовленных образцов CO_2 определялась путем взвешивания камеры сжатия до и после заполнения ее диоксидом углерода с учетом реальных геометрических размеров полости камеры и составляла $1.66\text{--}1.67\text{ г/см}^3$ (при температуре $77\text{--}80\text{ К}$), что соответствует беспористому льду диоксида углерода. Контроль температуры образца CO_2 во время проведения эксперимента обеспечивается температурным датчиком, расположенным на 20 мм ниже верхнего края образца. В ходе подготовки экспериментов были промоделированы условия охлаждения исследуемого образца с применением дополнительных температурных датчиков в центре и внизу камеры сжатия. Показания верхнего датчика превышают показания центрального и нижнего датчиков на 15 и 30 К, соответственно. Температура, регистрируемая верхним датчиком непосредственно перед экспериментами, составляла $158\text{--}160\text{ К}$, что соответствует температуре в центре камеры сжатия $145\text{--}150\text{ К}$ и плотности образцов до начала процесса сжатия $\rho_0 \approx 1.62\text{ г/см}^3$.

Регистрация теневых изображений устройства сжатия осуществлялась на фотохромных пластинах в комбинации с конвертирующими танталовыми экранами. Для повышения качества изображений применялись свинцовые коллиматоры, снижающие влияние паразитного рассеянного рентгеновского излучения. Длительность съемки рентгенографических установок ($\sim 100\text{ нс}$) много меньше характерного времени процесса сжатия ($\sim 17\text{ мкс}$), поэтому

получаемые изображения можно считать “мгновенными”.

Результаты экспериментов и обсуждение. Результаты двух экспериментов представлены в табл. 1. На рисунке 2 приведены рентгенограммы эксперимента #1 и для наглядности показано

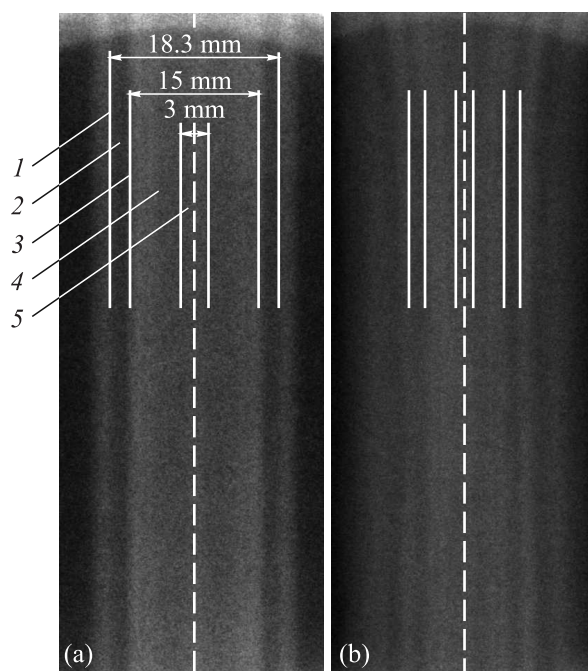


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы центральной части устройства сжатия: (а) – до эксперимента; (б) – в момент съемки под давлением. 1 – внешний контрастный элемент; 2 – алюминиевый эталон; 3 – внутренний контрастный элемент; 4 – образец; 5 – центральный электрод

примерное положение основных маркеров до эксперимента и в сжатом состоянии. Полученные в экспериментах предварительные и опытные рентгеновские изображения камеры сжатия далее подвергались математической обработке с использованием нелинейной фильтрации, после чего строились радиальные профили камеры сжатия, находились границы входящих в нее элементов и определялись поперечные размеры, а, следовательно, и степени сжатия, как эталонного, так и исследуемого образцов. С использованием полученных данных и давлением, восстановленным из изоэнтропы эталона по методике [31], выполнялись расчеты наиболее точного значения градиентной поправки для давления в исследуемом веществе.

На рисунке 3 проведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими кривыми сжимаемости фаз CO_2 [10, 11] и с данными ударно-волновых

Таблица 1. Результаты экспериментов по изэнтропическому сжатию CO₂ в сильных магнитных полях ($\rho_0 = 1.62 \pm 0.01$ г/см³)

# эксперимента	P , ГПа	ρ , г/см ³	ρ/ρ_0	T_{sample} , К	T_{melting} , К
1	349 ± 54	6.32 ± 0.12	3.90 ± 0.07	986	7200
2	459 ± 89	6.51 ± 0.15	4.02 ± 0.09	1012	7800

T_{melting} – температура плавления, рассчитанная по экстраполяции теоретической кривой плавления CO₂ [13].

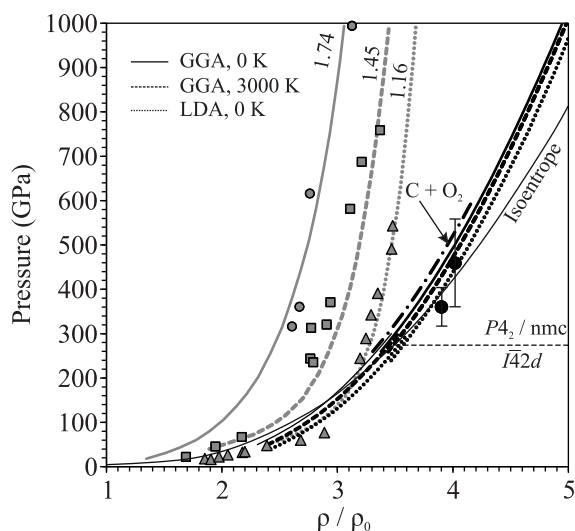


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных по сжимаемости твердого CO₂ с теоретическими кривыми сжимаемости (GGA, LDA) и кривыми сжимаемости CO₂ флюида на ударных адиабатах по данным работы [21]. Для экспериментальных точек (черные кружки) показана величина погрешности измерений по давлению. Погрешность по плотности находится в пределах размера символа. Тонкой линией показана изэнтропа, полученная при МГД моделировании экспериментальных данных. C + O₂ – суммарный объем смеси алмаз + O₂ при 0 К (наши неопубликованные расчетные данные). Цифрами показаны начальные плотности CO₂ для цитируемой работы [21]. Показано расчетное давление перехода от фазы CO₂-V (*I42d*) к фазе *P4₂/nmc* при 279 ГПа [11]

экспериментов по сжимаемости CO₂-флюида [21]. Показано, что при давлениях экспериментов 349 и 459 ГПа получены рекордные степени сжатия твердых фаз CO₂ $\rho/\rho_0 = 3.90$ и 4.02 , тогда как в экспериментах по ударно-волновому сжатию изначально беспористых образцов в области флюидной фазы получены значения не выше $\rho/\rho_0 = 3.1$ ($\rho_0 = 1.74$).

Тонкой линией на рис. 3 показана изэнтропа CO₂, используемая при МГД моделировании работы устройства сжатия. В таблице 1 приведены расчетные оценки температуры образцов в условиях экспериментов 986 и 1012 К, а также оценочные значения температуры плавления CO₂ при давлениях эксперимента согласно экстраполяции теоретической

кривой из работы [13]. Очевидно, что температура образцов оказывается в несколько раз меньше, чем температура плавления CO₂ при данном давлении. Таким образом, все полученные в экспериментах точки лежат существенно ниже кривой плавления и характеризуют высокоплотную твердую фазу исследуемого вещества. Следует отметить, что в стандартном ударно-волновом эксперименте, включая эксперименты с лазерно-индуцированной ударной волной, температура при давлениях 350–450 ГПа будет составлять 30000–60000 К.

Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и теоретических данных, что свидетельствует о вероятном совпадении стабильных фаз CO₂ в эксперименте с теоретически рассчитанными стабильными фазами. В области экспериментов стабильной фазой является CO₂-*P4₂/nmc* [10, 11]. Можно с уверенностью утверждать, что в процессе эксперимента произошли фазовые переходы именно до этой фазы. Во-первых, кривые сжимаемости молекулярных фаз низкого давления будут проходить гораздо дальше от полученных экспериментальных точек, чем кривая сжимаемости фазы CO₂-*P4₂/nmc*. Во-вторых, переход от фазы CO₂-V *I42d* сопровождается небольшим изменением объема в 1 % без изменения координационного числа углерода. Таким образом, кинетика перехода облегчена, а образование самой фазы CO₂-V из молекулярных фаз CO₂ обусловлено гигантскими избыточными давлениями. Наконец, хорошо известно, что в ударно-волновых экспериментах фазовые переходы идут в 10^7 – 10^{14} раз быстрее, чем в статических экспериментах при той же температуре из-за быстрого образования дефектов структуры. Характерное время твердофазного фазового перехода составляет менее 1 мкс [32], что меньше времени динамического эксперимента на пиковых давлениях. Важно отметить, что полученные экспериментальные точки однозначно свидетельствуют, что полимеризация и образование ковалентной фазы произошло. Это первое наблюдение перехода из молекулярной в ковалентную фазу в твердом состоянии в динамических экспериментах (в ударно-волновых экспериментах с молекулярными фазами всегда образуется флюидная фаза).

Также достаточно очевидно, что в процессе эксперимента не происходило разложения CO_2 на алмаз и кислород, так как линия рассчитанных объемов смеси $\text{C} + \text{O}_2$ располагается на большем расстоянии от экспериментальных точек, чем расчетная кривая сжимаемости CO_2 .

В момент фазового перехода от $\text{CO}_2\text{-V } I\bar{4}2d$ к $\text{CO}_2\text{-P4}_2/nmc$ при 279 ГПа энергии Гиббса фаз совпадают, а при давлениях эксперимента они отличаются не более чем на 0.1–0.15 эВ/ф.ед. В связи с этим можно исключить и возможное образование метастабильных фаз, разница энтальпий с ближайшим кандидатом $\text{CO}_2\text{-P4}m2$ при давлении 400 ГПа составляет не менее 0.2 эВ/ф.ед. [10].

Для построения более детальной экспериментальной изоэнтропы необходимы несколько дополнительных экспериментов, но даже на данном этапе ясно, что она хорошо согласуется с теоретическими кривыми сжатия, предсказанными в работе [11].

В качестве практического применения данные настоящих экспериментов и более детальные данные теоретических расчетов [11] могут быть использованы для физико-химического описания поведения CO_2 в составе сложных систем C-H-N-O при моделировании динамики и внутреннего строения планет-гигантов и более крупных экзопланет, где необходимо задействовать уравнения состояния как жидких, так и твердых фаз [1–2, 33].

В заключении можно суммировать, что в результате экспериментов по изоэнтропическому сжатию твердых образцов сухого льда CO_2 в сверхсильных магнитных полях получены рекордные на сегодняшний день значения степени сжатия CO_2 ρ/ρ_0 , равные 3.90 и 4.02 при давлениях 349 и 459 ГПа, соответственно. Температура образцов во время экспериментов не превышала 1012 К. Сравнение результатов экспериментов с теоретическими расчетами уравнений состояния ковалентной модификации CO_2 $P4_2/nmc$ с четверной координацией атомов углерода показало их полное согласие, что подтверждает высокую точность теоретических предсказаний и идентичность экспериментальных и теоретических уравнений состояния стабильных фаз CO_2 при ультрамегабарных давлениях.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (НЦФМ), проект “Исследования в сильных и сверхсильных магнитных полях”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. T. Guillot, *Science* **286**, 72 (1999).
2. C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi, and M. Parrinello, *Science* **283**, 44 (1999).
3. A. S. Naumova, S. V. Lepeshkin, P. V. Bushlanov, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. A* **125**, 3936 (2021).
4. L. J. Conway, C. J. Pickard, and A. Hermann, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2026360118 (2021).
5. C. J. Pickard, M. Martinez-Canales, and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 245701 (2013).
6. K. D. Litasov, A. F. Goncharov, and R. J. Hemley, *Earth Planet. Sci. Lett.* **309**, 318 (2011).
7. F. Datchi, G. Weck, A. M. Saitta, Z. Raza, G. Garbarino, S. Ninet, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **94**, 014201 (2016).
8. K. F. Dziubek, M. Ende, D. Scelta, R. Bini, M. Mezouar, G. Garbarino, and R. Miletich, *Nat. Commun.* **9**, 3148 (2018).
9. D. Scelta, K. F. Dziubek, M. Ende, R. Miletich, M. Mezouar, G. Garbarino, and R. Bini, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 065701 (2021).
10. C. Lu, M. Miao, and Y. Ma, *J. Amer. Chem. Soc.* **135**, 14167 (2013).
11. К. Д. Литасов, В. В. Бражкин, Н. Е. Сагатов, Т. М. Инербаев, *Письма в ЖЭТФ* **119**(3), 206 (2024).
12. B. H. Cogollo-Olivo, S. Biswas, S. Scandolo, and J. A. Montoya, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 095701 (2020).
13. A. M. Teweldeberhan, B. Boates, and S. A. Bonev, *Earth Planet. Sci. Lett.* **373**, 228 (2013).
14. C. J. Wu, D. A. Young, P. A. Sterne, and P. C. Myint, *J. Chem. Phys.* **151**, 224505 (2019).
15. B. Boates, S. Hamel, E. Schwegler, and S. A. Bonev, *J. Chem. Phys.* **134**, 064504 (2011).
16. B. Boates, A. M. Teweldeberhan, and S. A. Bonev, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 14808 (2012).
17. В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин, *Доклады АН СССР* **142**(2), 309 (1962).
18. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, F. H. Ree, M. Ross, N. C. Holmes, R. J. Trainor, and D. J. Erskine, *J. Chem. Phys.* **95**, 5268 (1991).
19. G. L. Schott, *Intl. J. High Pressure Res.* **6**, 187 (1991).
20. S. Root, S., K. R. Cochrane, J. H. Carpenter, and T. R. Mattsson, *Phys. Rev. B* **87**, 224102 (2013).
21. L. E. Crandall, J. R. Rygg, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, S. Brygoo, and P. M. Celliers, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 165701 (2020).
22. L. E. Crandall, J. R. Rygg, D. K. Spaulding, M. F. Huff, M. C. Marshall, and D. N. Polsin, *Phys. Plasmas* **28**, 022708 (2021).
23. A. I. Pavlovskii, A. I. Bykov, M. I. Dolotenko, N. I. Egorov, and G. M. Spirov, in: *Megagauss Fields and Pulsed Power Systems*, ed. by V. M. Titov and A. Shvetsov, Nova Science Publ., Hauppauge, N.Y. (1990), p. 155.

24. Г. В. Борисков, А. И. Быков, М. И. Долотенко, Н. И. Егоров, Ю. Б. Кудасов, В. В. Платонов, УФН **181**(4), 441 (2011).
25. Г. В. Борисков, А. И. Быков, Н. И. Егоров, М. В. Жерноклетов, В. Н. Павлов, И. С. Стрелков, ЖЭТФ **157**(2), 221 (2020).
26. Y. P. Kuropatkin, V. D. Mironenko, V. N. Suворov, and A. A. Volkov, in: *11th IEEE Pulsed Power Conference. Digest of technical papers*, ed. by G. Cooperstein and I. Vitkovitsky, Piscataway NJ USA, IEEE (1998), p. 1663.
27. Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, А. А. Баканова, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ **38**(3), 790 (1960).
28. В. А. Симоненко, Н. П. Волошин, А. С. Владимиров, ЖЭТФ **88**(4), 1452 (1985).
29. W. J. Nellis, J. A. Moriarty, and A. C. Mitchell, Phys. Rev. Lett. **60**, 1414 (1988).
30. R. G. Greene, H. Lue, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **73**, 2075 (1994).
31. Г. В. Борисков, В. И. Тимарева, в кн.: *VIII Харитоновские чтения по проблемам физики высоких плотностей энергии*, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров (2006), с. 516.
32. С. С. Бацанов, Успехи химии **75**, 669 (2006).
33. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, R. W. Lemke, T. R. Mattsson, M. French, N. Nettelmann, and R. Redmer, Phys. Rev. Lett. **108**, 091102 (2012).