

СТЕПЕННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ¹

Ахметова М.А., Николаев Д.Н., Острик А.В.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

Введение

В настоящее время имеется представительный набор уравнений состояния (УРС) поликристаллических тел, в том числе, и табличных. Однако при их использовании в численных кодах значительная часть времени затрачивается не на численное решение дифференциальных уравнений рассматриваемой задачи, а на интерполирование 2D-таблиц термодинамических функций в зависимости от параметров состояния. На практике часто требования к точности описания поведения вещества не столь высоки, как достигаемые в табличных УРС. Поэтому целесообразна разработка малопараметрических УРС с информацией в аналитическом виде или на основе 1D-таблиц. В этом случае для аналитического представления термодинамических потенциалов оказываются удобными степенные функции определенных видов.

В работе строятся малопараметрические УРС для полиморфных форм (ПФ) диоксида кремния в области сжатия. Диоксид кремния (кремнезем) относится к группе основных породообразующих минералов и входит в состав коры и мантии Земли, а также других планет. Построение УРС кремнезема при высоких давлениях требуется при исследованиях формирования и эволюции космических тел, в том числе, и при прогнозировании последствий их столкновения. Кроме того, диоксид кремния используется в динамических экспериментах в качестве эталонного материала в методе отражения. Метод отражения предполагает наличие надежных УРС для описания поведения материала эталона при высоких давлениях. При ударном сжатии переход SiO_2 (α -кварца) в кристаллические модификации (в коэсит, а затем в стишовит) и в расплав требует заметных затрат энергии, и при построении УРС учет полиморфизма важен [1].

I Основные соотношения уравнений состояния

Уравнений состояния записываются в форме Ми – Грюнайзена:

$$E = E(\rho, T) = E_c(\rho) + E_T(\rho, T) = E_c(\rho) + \int_0^T C_v(\rho, T) dT, \quad (1)$$

¹в рамках Госзадания № FFSG-2024-0001

$$P = P_c + P_T = P_c(\rho) + \Gamma(\rho, T)\rho E_T = \rho^2 \frac{dE_c}{d\rho} + \Gamma(\rho, T)\rho \int_0^T C_v(\rho, T) dT,$$

где ρ – плотность вещества; E , E_c , E_T – полная, холодная и тепловая удельные внутренние энергии; P , P_c , P_T – полное, холодное и тепловое давления; $\Gamma(\rho, T)$ – функция Грюнайзена; $C_v(\rho, T)$ – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Для дебаевского приближения с температурой Дебая $\theta_D(\rho)$, зависящей от плотности, имеем (ν – число атомов в молекуле, $x = \theta_D(\rho)/T$, S – удельная энтропия, S_0 – константа, зависящая от уровня отсчета энтропии)

$$E_T(\rho, T) = \frac{3RT\nu}{\mu} D(x), \quad C_v = \frac{9R\nu}{\mu} \left(\frac{4}{3} D(x) - \frac{x}{e^x - 1} \right),$$

$$S = \frac{3R\nu}{\mu} \left(\frac{4}{3} D[x] - \ln(1 - e^{-x}) \right) + S_0, \quad (2)$$

где функция Дебая $D(x)$ рассчитывается по формуле

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1}.$$

В рамках этого приближения функция Грюнайзена не зависит от температуры и определяется соотношением

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0(\rho) = -\frac{d \ln(\theta_D)}{d \ln(1/\rho)}, \quad (3)$$

что обеспечивает выполнение условия термодинамической совместности [2].

Для поликристаллического тела функция Грюнайзена определяется из известного обобщенного соотношения Ващенко – Зубарева ($t = 0$ – теория Ландау – Слэтера; $t = 1$ – теория Дуглейла – Макдональда; $t = 1$ – теория свободного объема)

$$\Gamma_0(\rho) = \frac{t-2}{3} - \frac{1}{2\rho} \frac{\frac{d^2}{d(1/\rho)^2}(\rho^{-\gamma} P_c(\rho))}{\frac{d}{d(1/\rho)}(\rho^{-\gamma} P_c(\rho))}, \quad P_c(\rho) = -\frac{dE_c}{d(1/\rho)}, \quad \gamma = \frac{2t}{3}. \quad (4)$$

II Степенные потенциалы

Из приведенных соотношений следует, что при сделанных предположениях УРС полностью могут быть построены заданием лишь одной функции: удельной холодной энергии от плотности. Зададим её в степенной форме

$$E_c = \frac{K_0}{(n-m)\rho_0} \left(\frac{\delta^n}{n-1} - \frac{\delta^m}{m-1} \right) + E_0, \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_0},$$

где δ – степень сжатия; ρ_0, K_0 – плотность и объемный модуль сжатия при давлении и абсолютной температуре равных нулю; E_0 – константа, зависящая от уровня отсчета энергии; n, m – параметры потенциалов ($n > m$). Тогда из (4) следует, что

$$P_c(\rho) = -\frac{dE_c}{d(1/\rho)} = \frac{K_0}{n-m}(\delta^n - \delta^m),$$

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0(\rho) = \frac{t-2}{3} + \frac{(m-\gamma)(m-\gamma+1) - (n-\gamma)(n-\gamma+1)\delta^{n-m}}{2(m-\gamma - (n-\gamma)\delta^{n-m})}. \quad (5)$$

Согласно (5) при больших плотностях коэффициент Грюнайзена стремится к $(3n-1)/6$, и если принять, в соответствии с квантово-статистической моделью Томаса – Ферми, что для сильно сжатого холодного вещества $\Gamma = 2/3$, то получаем часто используемое значение $n = 5/3$. При $\delta = 1$ получаем из (5) значение коэффициента Грюнайзена $\Gamma_0(\rho_0) = (3(m+n) - 2t - 1)/6$ и в случае, когда эта величина известна, имеем соотношение для определения свободного параметра t

$$t = (3(m+n) - 6\Gamma_0(\rho_0) - 1)/2,$$

откуда в рамках модели следует при $t \geq 0$ ограничение на показатели степени

$$m+n \geq 2\Gamma_0(\rho_0) + 1/3.$$

Функцию температуры Дебая от плотности находим подстановкой (5) в (3) и интегрированием. В результате имеем

$$\theta_D = \delta^{\frac{t-2}{3}} \sqrt{\frac{(n-\gamma)\delta^{n-\gamma+1} - (m-\gamma)\delta^{m-\gamma+1}}{n-m}} \theta_{D0}. \quad (6)$$

Полагая $m > \gamma, n > \gamma$, из (6) получаем, что хотя мы рассматриваем сжатие ($\delta > 1$), в случае растяжения ($\delta < 1$) соотношение (6) формально имеет смысл до значений $\delta > [(m-\gamma)/(n-\gamma)]^{1/(n-m)}$.

Отметим, что при $n = 5/3, m = 4/3, t = 1$ соотношения (5), (6) записываются, как

$$\Gamma_0(\rho) = \frac{2\delta^{1/3} - 1}{3\delta^{1/3} - 2}, \quad \theta_D = \theta_{D0} \left(3\delta^{4/3} - 2\delta \right)^{1/2}$$

и в таком виде успешно использовались в работе [3] для описания поведения стишовита при высоких давлениях. Однако параметр t в ней не варьировался (использовалась теория Дуглейла – Макдональда с $t = 1$), что приводило к значению $\Gamma_0(\rho_0) = 1$, отличному от известных данных для стишовита. Хотя это отличие оказалось несущественным для согласия с экспериментальными данными, полученного в работе [3], но изменением значения параметра t можно получить и требуемое значение $\Gamma_0(\rho_0)$.

Таким образом, рассматриваемые семипараметрические УРС для каждой из полиморфных форм определяются в области сжатия следующим набором параметров, характеризующих конкретное поликристаллическое вещество: $\rho_0, K_0, n, m, \Gamma_0(\rho_0), \theta_{D0}, \nu$. Эти параметры находятся из условия наилучшей возможной аппроксимации экспериментальных данных о термодинамических свойствах исследуемого вещества. В частности, ударных адиабат (УА), зависимостей теплоемкостей (при постоянном давлении и/или при постоянном объеме) и молярных объемов от температуры при постоянном давлении. Полученные в данной работе параметры УРС для ПФ диоксида кремния представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры УРС полиморфных форм SiO_2

ПФ	ρ_0 , г/см ³	K_0 , ГПа	n	m	$\Gamma_0(\rho_0)$	θ_{D0} , К	ν
α -кварц	2,65	53,11	3,20	0	0,6	990	3
коэсит	2,92	89,42	2,66	1,40	0,4	1081	3
стишовит	4,30	353,09	5/3	1,18	1,25	1130	3

III Расчет фазовой диаграммы и ударной адиабаты с учетом полиморфизма

Построенные УРС каждой из ПФ позволяют рассчитать фазовую диаграмму и УА с учетом полиморфизма. При этом для согласования уровней отсчета энергии и энтропии (определения констант E_0, S_0 для различных ПФ) требуется привлечение дополнительной информации по стандартным молярным энтальпиям образования и энтропиям каждой из полиморфных форм. Это согласование требуется также для расчета УА с учетом полиморфных переходов.

По известной удельной внутренней энергии (1) и удельной энтропии (2) строится удельный термодинамический потенциал Гиббса каждой ПФ

$$G(P, T) = E(T, \rho(P, T)) - TS(T, \rho(P, T)) + P/\rho(P, T).$$

Тогда граница между различными ПФ 1 и 2 определяется равенством на ней температур, давлений и удельных термодинамических потенциалов Гиббса (при условии неизменности химического состава) $G_1(P, T) = G_2(P, T)$.

Ударная адиабата рассчитывается из соотношений Ренкина – Гюгонио

$$\begin{cases} \rho(D - U) = \rho_{00}D, \\ P = P_0 + \rho_{00}DU, \\ E_k(\rho, T) - E_l(\rho_{00}, T_0) = (P_k(\rho, T) + P_l(\rho_{00}, T_0)) (1/\rho_{00} - 1/\rho) / 2, \end{cases} \quad (7)$$

где ρ_{00}, T_0, P_0 – термодинамические параметры среды (считаются известным) перед ударной волной (УВ); $P_l(\rho, T)$, $E_l(\rho, T)$ – УРС l -ой (начальной

фазы: в большинстве случаев начальное состояние α -кварц и $l = \alpha Q$) ПФ SiO_2 ; $P_k(\rho, T)$, $E_k(\rho, T)$ – УРС k -ой (конечной) ПФ. В системе трех нелинейных уравнений (7) четыре неизвестных ρ, T, D, U и, следовательно, если задать одну из них за УВ, то остальные неизвестные могут быть определены решением этой системы. Тогда при найденных ρ, T ударная сжимаемость $P_H(\rho)$ определяется из УРС конечной ПФ $P_H(\rho) = P_k(\rho, T)$.

В случае учета полиморфных переходов расчет УА осложняется тем, что задание одной из неизвестных непосредственно не определяет значения k (в какую ПФ попадет вещество после ударного сжатия). Правильность выбора k зависит от положения границ состояний на фазовой плоскости, где одной из независимых переменных является температура. Следовательно, представляется целесообразным первоначально задавать температуру. Тогда, обратившись к рассчитанной фазовой диаграмме при фиксированном значении T , мы получаем набор возможных в этом случае k (в том числе, и для двухфазных областей с $k = \alpha Q C, C S$) и соответствующих им интервалов плотностей. Далее задача решается перебором k из полученного набора и поиском плотности из соответствующего этому k интервалу плотностей посредством решения третьего уравнения системы (7). В случае, если решение существует, то текущее значения k и является искомым.

При известных ρ, T, P_H скорость ударной волны D и массовая скорость частиц U за УВ находятся из первых двух уравнений системы (7)

$$D = \sqrt{\delta_0 \frac{P - P_0}{\rho - \rho_{00}}}, \quad U = \sqrt{(\delta_0 - 1) \frac{P - P_0}{\rho}}, \quad \delta_0 = \frac{\rho}{\rho_{00}}.$$

Таким образом, при описанном подходе ударная сжимаемость $P_H(\rho)$ и ударная адиабата $D(U)$ получаются в параметрическом виде (в качестве параметра служит температура T)

$$\begin{cases} P_H = P_H(T), \\ \rho = \rho(T), \end{cases} \quad \begin{cases} D = D(T), \\ U = U(T). \end{cases}$$

Литература

1. Григорян С.С., Евтерев Л.С., Замышляев Б.В., Кривошеев С.Г. Об ударноволновых процессах в силикатных породах с учетом фазовых превращений // Докл. АН СССР, 1978, том 241, N 6, 1292–1295.
2. A. Ostriik and D. Nikolaev Shock induced melting of sapphire // J. Phys.: Conf. Ser. 2154 012010 (2022).
3. Надыкто Б.А., Надыкто А.Б., Ломайкин А.И. Уравнение состояния стишовита до 1000 ГПа и более 10000 К, фазовая стабильность стишовита и описание при высоких давлениях ударных адиабат полиморфных фаз SiO_2 как ударных адиабат пористого стишовита // ВАНТ. Серия: Теоретическая и прикладная физика. 2020. N 1. С. 29–39.