

01

Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 8 августа 2014 г. В окончательной редакции 26 февраля 2015 г.)

Исходя из парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса и модели кристалла Эйнштейна, без каких-либо подгоночных параметров получены уравнение состояния $P(V/V_0, T)$ и барические зависимости теплофизических свойств для ОЦК-железа. Расчеты, выполненные вдоль двух изотерм: 300 и 1500 К, от $P = 0$ до 8000 kbar = 800 GPa (т.е. до $V/V_0 = 0.5$), показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Получены графики барических зависимостей следующих свойств: B_T — изотермического модуля сжатия и $B'(P)$, C_v — изохорной теплоемкости и $C'_v(P)$, C_p — изобарной теплоемкости, α_p — коэффициента теплового расширения и $\alpha'_p(P)$, σ — удельной поверхностной энергии грани (100) и $\sigma'(P)$. Получены аналитические аппроксимации барических зависимостей $B'(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$, и показано, что при $P \rightarrow \infty$ функции $B_T(P)$ и $\sigma(P)$ для ОЦК-железа изменяются по линейной зависимости, а функция $\alpha'_p(P)$ стремится к нулю.

Введение

Зависимость свойств вещества от давления изучается уже давно, но до сих осталась неясной зависимость коэффициента теплового объемного расширения: $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$, и теплоемкости от величины гидростатического давления (P) вдоль различных изотерм при высоких давлениях (при $P > 1000$ kbar = 100 GPa) [1,2]. Используемые для изучения уравнения состояния кристалла при высоких давлениях различные (как численные, так и аналитические) методы содержат в своем формализме подгоночные константы (у одних авторов их количество близко к 20 [1], а у других доходит аж до 150!), которые лишены физического смысла, и поэтому предсказать их барическую зависимость вдоль изотермы очень затруднительно. Это делает результаты, полученные такими методами, неудобными для дальнейших приложений.

Между тем большое количество инженерно-технических и прикладных задач нуждаются в ясных аналитических зависимостях термодинамических свойств от давления. В частности, для построения модели Земли необходимы аналитические зависимости свойств железа от давления и температуры. В связи с этим в настоящей работе предложен сравнительно простой метод, позволяющий рассчитать как уравнение состояния, так и изменение всех теплофизических свойств при гидростатическом сжатии кристалла вдоль изотермы. Расчеты, проведенные для ОЦК-железа, показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

Метод расчета термодинамических свойств

Представим парное взаимодействие одинаковых атомов в кристалле простого однокомпонентного веще-

ства в виде потенциала Ми-Леннарда-Джонса, имеющего вид

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить из выражения [3,4]:

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n}, \quad (3)$$

m — масса атома, \hbar — постоянная Планка, k_n — первое координационное число, $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры, V и N — объем и число атомов в кристалле.

Используя для колебательного спектра одноатомного кристалла модель Эйнштейна и приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2} \right) D U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [5]:

$\Theta = (4/3)\Theta_E$, $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла,

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}.$$

Исходя из (2)–(4), можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла. Для уравнения состояния (P) и изотермического модуля сжатия (B_T) можно получить

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B \Theta_E(R) \gamma(R) E_w(y)\right] \frac{N}{V}, \quad (5)$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma(\gamma - q) E_w(y) - \gamma^2 T \frac{C_v(y)}{N}\right] \frac{N}{V}. \quad (6)$$

Здесь введены обозначения: C_v — изохорная теплоемкость кристалла по модели Эйнштейна, которая определяется выражением [5]:

$$C_v = 3N k_B \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}, \quad (7)$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}.$$

В соответствии с (2) первый и второй параметры Грюнайзена имеют вид

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)},$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta}. \quad (8)$$

Тогда изобарический коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [5]:

$$\alpha_p = \frac{\gamma C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left(\frac{V_0}{V}\right), \quad V_0 = N \frac{\pi r_0^3}{6k_p}, \quad (9)$$

а изобарную теплоемкость можно определить с помощью известного выражения [5]: $C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T)$, где изохорная теплоемкость рассчитывается из формулы (7).

Таким образом, полученные выражения (2)–(9) позволяют рассчитать зависимость как уравнения состояния, так и вышеуказанных свойств от аргументов $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и T для данной структуры одноатомного кристалла (т.е. при данных k_n и k_p), если известны все четыре параметра межатомного потенциала (1).

О параметрах межатомного потенциала для железа

Для расчетов возьмем кристалл железа ($m = 55.847$ а.м.у.) с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$. ОЦК структура была выбрана потому, что при высоких P – T -условиях железо переходит в β -фазу, структура которой менее плотная, чем гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура γ -фазы или гексагональная плотно упакованная (ГПУ) структура ϵ -фазы [6]. Тройная (γ – ϵ – β) точка имеет параметры: $P = 37$ GPa = 370 kbar и $T = 1550$ K [6].

Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса (1) для железа, определенные по методу, описанному в работах [3,7], равны:

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 12576.7 \text{ K},$$

$$a = 2.95, \quad b = 8.26. \quad (10)$$

Заметим, что первоначально в [3,7] все четыре параметра потенциала (1) однозначно определялись из замкнутой системы четырех уравнений, в которую вошли 4 определенные из эксперимента при $T = 0$ K и $P = 0$ величины: V_0 — молярный объем, L_0 — удельная энергия атомизации, Θ_0 — температура Дебая и γ_0 — первый параметр Грюнайзена. Таким путем в [3,7] был получен набор параметров (10), но с другой величиной степени притяжения потенциала, а именно с $a = 3.58$. Именно с данным набором параметров и были рассчитаны свойства ОЦК-Fe в работе [8]. Но, как было указано в [4], величина Θ_0 определяется из экспериментальных данных не вполне точно. Так как для железа $k_B \Theta_0 / D \ll 1$, то неопределенность величины Θ_0 слабо скажется на вычислении параметров D и b , но существенно изменит величину степени притяжения потенциала a . Поэтому в настоящей работе величина a была скорректирована по величине $\alpha_p(P, T)$, измеренной при нормальных условиях, т.е. при $P = 0$ и $T = 300$ K. Для ОЦК-Fe величина $\alpha_p(0, 300 \text{ K})$ измерена с высокой степенью точности и равна [9]: $\alpha_p(0, 300 \text{ K}) = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Именно подгонка под это значение и дала величину степени притяжения потенциала из (10), которую мы и использовали для расчета как функции $P(V/V_0)$, так и барических зависимостей других свойств ОЦК-Fe.

Исходя из (10), параметры модели при $V/V_0 = R^{-3} = 1$ будут равны:

$$V_0 = N[\pi/(6k_p)]r_0^3 = 7.0494 \text{ cm}^3/\text{mole}, \quad K_R = 0.1415 \text{ K},$$

$$A_w(1) = 1.6703 \text{ K}, \quad X_w(1) = 4.605 \cdot 10^{-3},$$

$$\Theta_E(1) = 306.055 \text{ K}, \quad \Theta(1) = 408.073 \text{ K}, \quad \gamma(1) = 1.702,$$

$$q(1) = 7.874 \cdot 10^{-3}, \quad z(1) = 1.718,$$

где z — третий параметр Грюнайзена, который, в соответствии с (8), равен:

$$z = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma(1 + 4X_w) - 2q$$

$$= \gamma \left(\frac{1 + 3X_w}{1 + X_w} \right) = \frac{(b + 2)(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2}. \quad (11)$$

Из зависимостей (2), (3), (8) и (11) видно, что при $V/V_0 \rightarrow 0$ (т.е. при $X_w \rightarrow \infty$ или при $P \rightarrow \infty$) выполняются следующие предельные соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B} = 4471716 \text{ K},$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b + 2}{3} = 3.42, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} z = z_{\min} = 0.$$

При этом с ростом давления функция $z(X_w)$ сначала достигает максимума при $X_w = 1/3$: $z_{\max} = 3(b + 2)/16 = 1.92375$, после чего она уменьшается до нуля: $z_{\min} = 0$.

Отметим, что в (4)–(11) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо, как показано в [8], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежительно малым. Здесь, так же как и в [8], не учитывается вклад в термодинамические параметры электронной подсистемы, ибо (1) описывает парное взаимодействие электронейтральных частиц — атомов. Возникает вопрос: насколько точны будут расчеты по представленным здесь сравнительно простым аналитическим выражениям? Ответ на этот вопрос, применительно к ОЦК-железу, содержится ниже.

Результаты расчетов для ОЦК-железа

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния железа. Штриховые линии — упругие изотермы из работы [6]: верхняя (с длинным штрихом) — для ГПУ-ε-Fe,

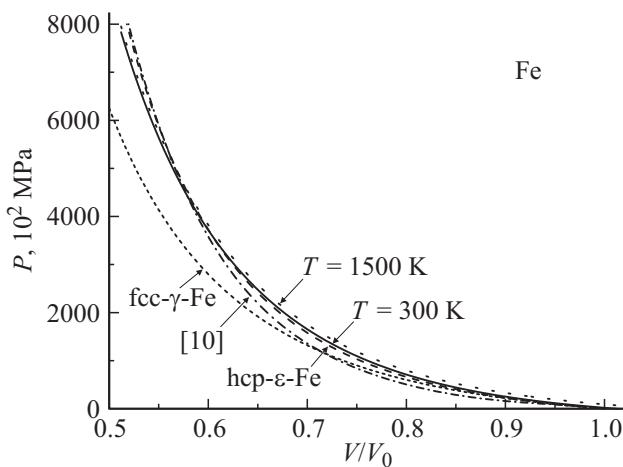


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния железа как рассчитанные нами для ОЦК-Fe (сплошная и точечная линии), так и полученные другими авторами.

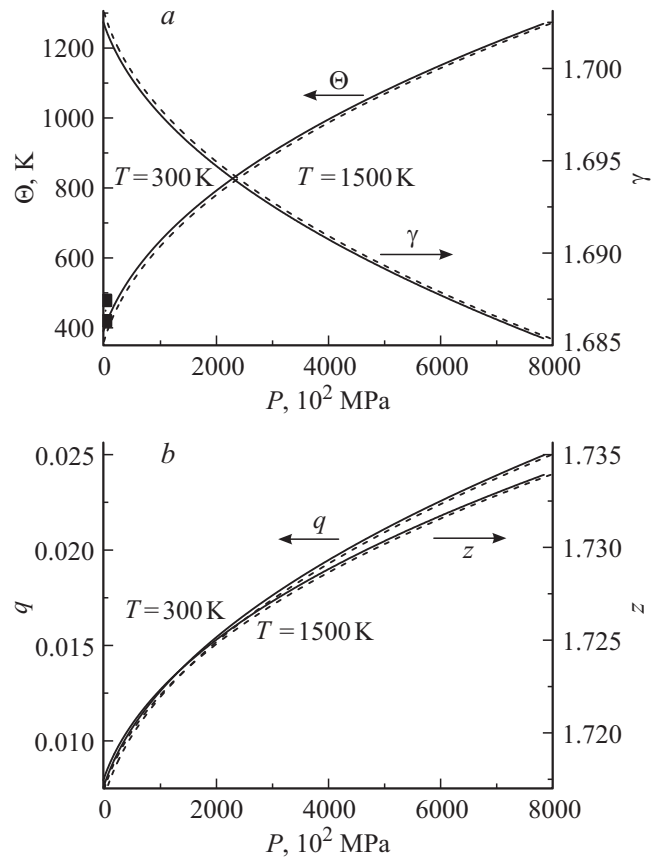


Рис. 2. *a* — возрастающие линии — зависимости $\Theta(P)$ — температуры Дебая (в К, левая шкала), спадающие линии — зависимости $\gamma(P)$ — первого параметра Грюнайзена (правая шкала); *b* — барические зависимости для второго q (две верхние линии, левая шкала) и для третьего z (две нижние линии, правая шкала) параметров Грюнайзена. Сплошные линии — изотермы 300 К, штриховые — 1500 К.

нижняя (с коротким штрихом) — для ГЦК- γ -Fe. Штрихпунктирная линия — зависимость $P(V/V_0)$, полученная в работе [10] путем аппроксимации экспериментальных данных для ударных адиабат при сжатиях железа от $V/V_0 = 1$ до 0.5. Сплошная линия и чуть выше лежащая точечная линии — изотермы 300 и 1500 К, рассчитанные нами для ОЦК-Fe с потенциалом (10). Как видно из рис. 1, наши зависимости хорошо согласуются с зависимостями как из [6] (для ГПУ-ε-Fe — верхняя линия с длинным штрихом), так и из [10] (штрихпунктирная линия). Причем рассчитанные здесь зависимости $P(V/V_0)$ согласуются с данными из [6,10] лучше, чем зависимости $P(V/V_0)$, полученные ранее в [8] при использовании в (10) степени притяжения потенциала, равной: $a = 3.58$.

Рассчитав зависимость $P(V/V_0)$ и зависимость для какого-либо параметра $X(V/V_0)$ вдоль определенной изотермы, можно получить барическую зависимость этого параметра $X(P)$ вдоль этой же изотермы. На рис. 2, *a* показаны изотермические зависимости для $\Theta(P)$ — температуры Дебая, и для $\gamma(P)$ — первого параметра Грюнай-

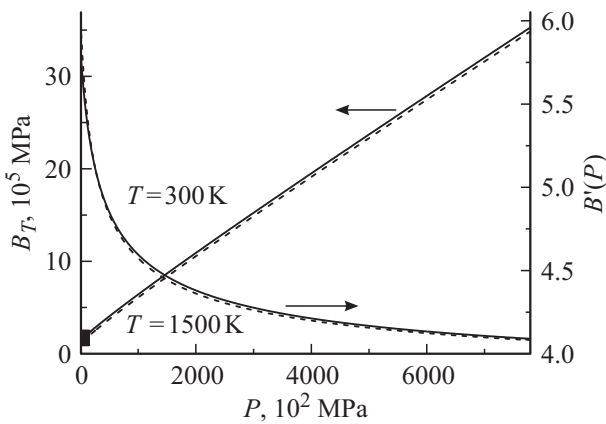


Рис. 3. Барические зависимости для B_T — изотермического модуля сжатия (в 10^2 GPa), возрастающие линии, левая шкала) и для $B'(P)$ — производной модуля сжатия по давлению (спадающие линии, правая шкала). Сплошные линии — изотермы 300 К, штриховые — 1500 К.

зена. Квадратами на рис. 2, *a* при $P = 0$ показана область разброса экспериментальных оценок для ОЦК-железа: $\Theta(300\text{ К}, P = 0) = 420\text{--}478\text{ К}$ [3]. Экспериментальные оценки первого параметра Грюнайзена для ОЦК-Fe при 300 К и $P = 0$ лежат в интервале: $\gamma = 1.4\text{--}1.81$ [3], а для ГЦК-Fe $\gamma = 1.3\text{--}2.3$ [1]. На рис. 2, *b* показаны барические зависимости для второго q и третьего z параметров Грюнайзена. Оценки других авторов для q лежат в интервале $q = 1.2\text{--}2.0$ — для ГЦК- и ГПУ-железа [1]; $q = (-0.978)\text{--}(+0.489)$ — для ГПУ-Fe [2]; $0.69\text{--}1.7$ — для ГЦК- и ГПУ-железа [6].

Из рис. 2 видно, что при изобарическом нагреве ОЦК-Fe функции Θ , q и z уменьшаются, а величина γ возрастает. Отметим, что, как показано в [2,6], известные из работ разных авторов зависимости $\Theta(V/V_0)$ и $\gamma(V/V_0)$ имеют такой широкий разброс, что полученные здесь зависимости $\Theta(P)$ и $\gamma(P)$ хорошо укладываются в эти интервалы. Что касается зависимостей $q(P)$ и $z(P)$, то их оценок никто не проводил, и в большинстве работ полагают, что $q = \text{const}$ и соответственно $z = 0$ (см. обзор в [2,6]).

Отметим, что в [2,10] методом молекулярной динамики с использованием потенциала модели погруженного атома (Embedded Atom Model) было получено возрастание параметра Грюнайзена при изотермическом сжатии. Например, в [10] при $T = 1500\text{ К}$ параметр Грюнайзена возрастал от $\gamma = 1.53$ при $V/V_0 = 1$ до $\gamma = 3.26$ при $V/V_0 = 0.5$. Это противоречит многим экспериментальным и теоретическим работам [1,2,6], ибо приводит к отрицательному значению q — второго параметра Грюнайзена.

На рис. 3 показаны барические зависимости для B_T — изотермического модуля сжатия и для $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ — производной модуля сжатия по давлению вдоль изотермы. В левом нижнем углу рис. 3, *a* квадратами показаны экспериментальные оцен-

ки величины B_T для изотермы 300 К при двух значениях давления:

при $P = 0$: $B_T/[10^{-1}\text{ GPa}] = 1590$ [11]–1664 [12]–1711.1 [13]–1739.8 [2],

при $P = 98 [10^{-1}\text{ GPa}]$: $B_T/[10^{-1}\text{ GPa}] = 2060$ [11].

Оценки величины $B'(P)$ при 300 К и $P = 0$ равны: $B'(P) = 5.29 \pm 0.25$ [12]–5.297 [2]–7.789 [13]. Как видно из рис. 3, *b*, наши данные хорошо вписываются в данные интервалы. Видно, что с ростом давления функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а функция $B'(P)$ стремится к постоянной величине.

Отметим, что расчет зависимости $B_T(P)$ для ОЦК-Fe был проведен в [14] сравнительно сложным численным методом (the first-principles linear-response linear-muffin-tin-orbital method). С ростом давления при 300 К в [14] был получен рост модуля сжатия от $B_T(P = 0) = 1980$ до $B_T(P = 98 [10^{-1}\text{ GPa}]) = 2450 [10^{-1}\text{ GPa}]$. Наши результаты, представленные на рис. 3, показывают при 300 К рост от $B_T(P = 0) = 1521$ до $B_T(P = 98 [10^{-1}\text{ GPa}]) = 2065 [10^{-1}\text{ GPa}]$, что лучше согласуется с экспериментальными данными, полученными методом неупругого рассеяния нейтронов в работе [11].

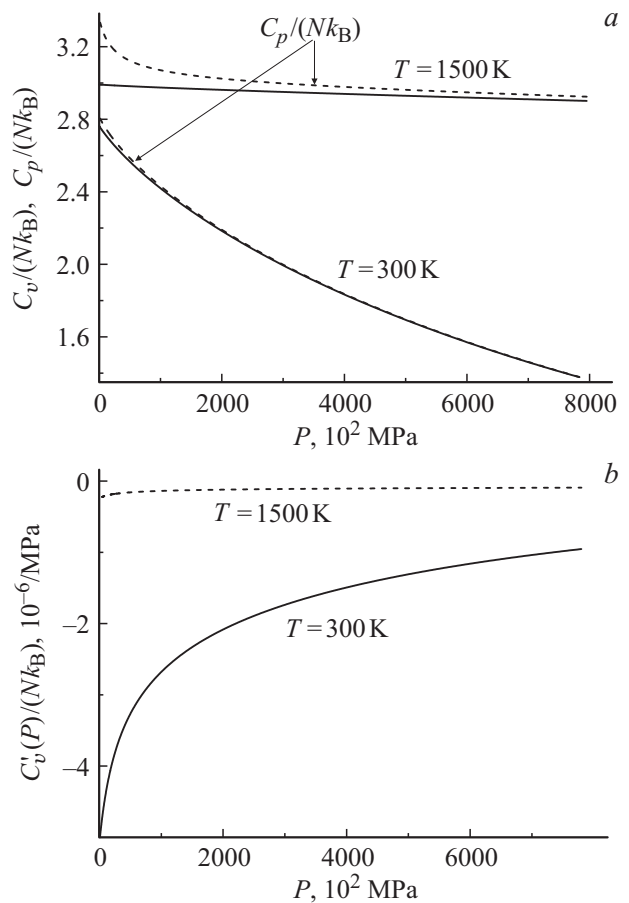


Рис. 4. *a* — изотермы удельных теплоемкостей: изохорной ($C_v/(Nk_B)$ — сплошные линии) и изобарной ($C_p/(Nk_B)$ — штриховые линии); *b* — барическая зависимость функции $C'_v(P)/(Nk_B)$ — производной изохорной теплоемкости по давлению (в 10^{-3} GPa^{-1}).

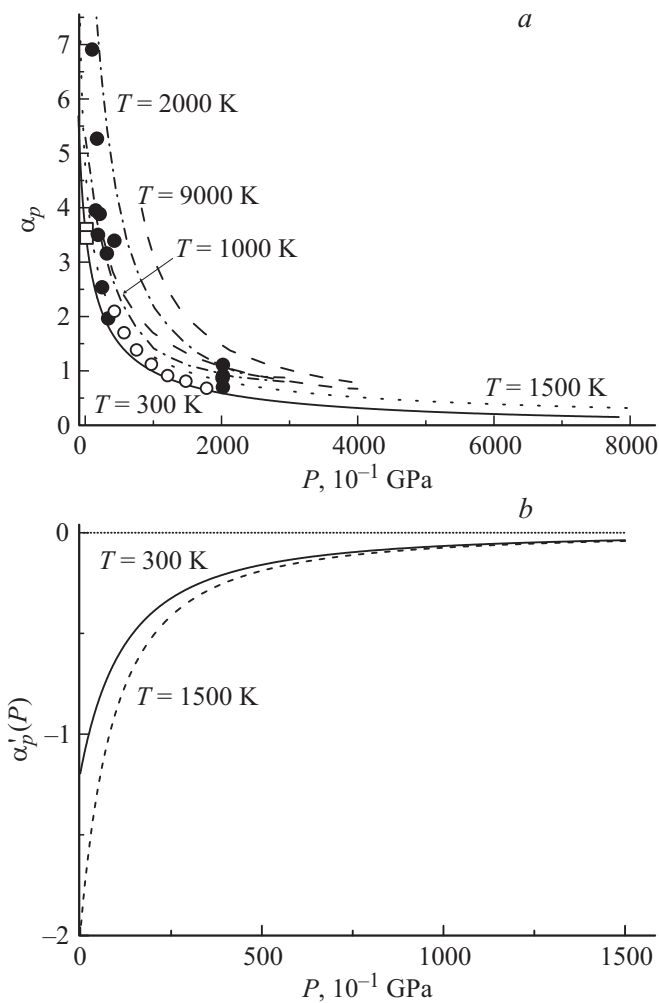


Рис. 5. *a* — зависимости $\alpha_p(P)$ — коэффициента теплового расширения (в 10^{-5} K^{-1}). Две нижние линии — наши расчеты при 300 К (нижняя сплошная линия) и 1500 К (точечная линия). Другие линии — расчетные данные для ГЦК- и ГПУ-Железа из [1,2]. Точки и открытые кружки — экспериментальные оценки из обзора в [1,2]; *b* — изотермы зависимости $\alpha'_p(P)$ — производной функции α_p по давлению (в $10^{-6}/(\text{K} \cdot \text{GPa})$).

На рис. 4, *a* показаны изотермы барических зависимостей для $C_v/(Nk_B)$ — изохорной и для $C_p/(Nk_B)$ — изобарной удельных теплоемкостей, рассчитанные для ОЦК-Железа. На рис. 4, *b* показаны изотермы для $C'_v(P)/(Nk_B) = (\partial C_v/\partial P)_T/(Nk_B)$ — производной изохорной теплоемкости по давлению. Нижние линии получены при $T = 300$ К, верхние — при $T = 1500$ К. По оценкам из работы [15] при $T = 300$ К для интервала $P = 0-100$ [10^{-1} GPa] среднее значение данного параметра равно: $C'_v(P)/(Nk_B) \cong -1.54 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$. Как видно из рис. 4, *b*, это больше полученной здесь величины: $C'_v(P)/(Nk_B) \cong -4.8 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$.

На рис. 5, *a* показаны изотермические зависимости $\alpha_p(P)$ — коэффициента теплового расширения для Железа. Сплошная и точечная линии на интервале $0-8000$ [10^{-1} GPa] — наши расчеты при 300 К (нижняя

сплошная линия) и 1500 К (точечная линия). Открытыми квадратами на вертикальной оси показаны экспериментальные значения для ОЦК-Железа при 300 К и $P = 0$: $\alpha_p/[10^{-5} \text{ K}^{-1}] = 3.45$ [16]–3.6 [9]. Две тонкие штрихпунктирные линии на интервале $0-3000$ [10^{-1} GPa] — расчетные данные из [1] для ГЦК- и ГПУ-Железа: верхняя кривая для 2000 К, а нижняя — для 1000 К. Две штриховые линии на интервале $180-4000$ [10^{-1} GPa] — расчетные данные из [2] для ГПУ-Железа: верхняя кривая для 9000 К, а нижняя — для 1000 К. Точки и открытые кружки на интервале $100-2000$ [10^{-1} GPa] — экспериментальные оценки для области температур $T = 1000-5200$ К (см. обзор в [1,2]).

На рис. 5, *b* показаны изотермы для $\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p/\partial P)_T$ — производной функции α_p по давлению (в $10^{-6} (\text{K} \cdot \text{GPa})^{-1}$), рассчитанные для ОЦК-Железа. По оценкам из работы [15] при 300 К для интервала $P = 0-10$ [10^{-1} GPa] среднее значение данного параметра равно: $\alpha'_p(P) = -(4.1-4.5) [10^{-6} (\text{K} \cdot \text{GPa})^{-1}]$, что существенно меньше, чем значение, представленное на рис. 5, *b*.

Кроме термодинамических параметров можно рассчитать и барическую зависимость поверхностных свойств

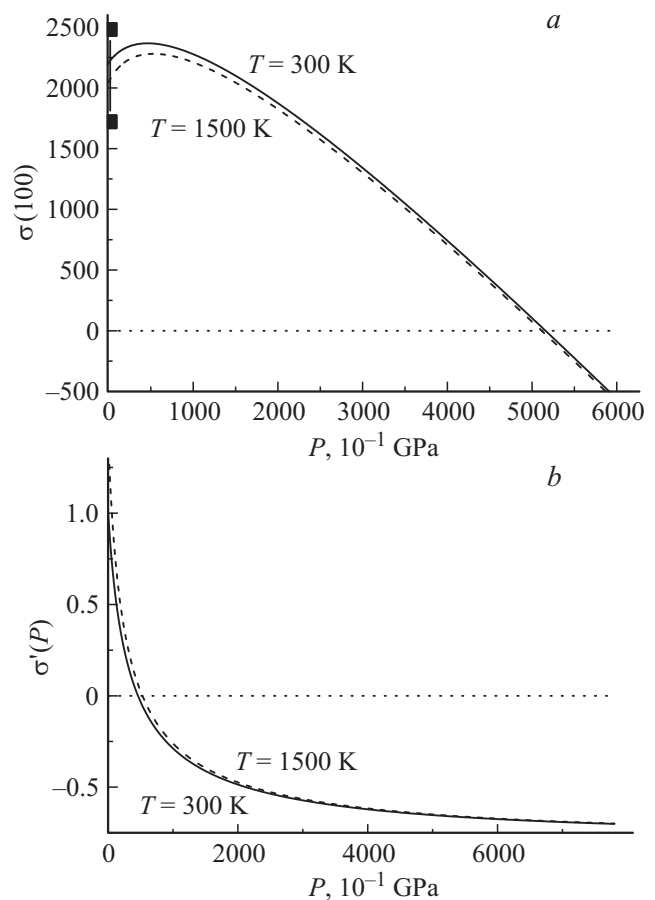


Рис. 6. *a* — изотермы зависимости $\sigma(P)$ — удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2); *b* — изотермы $\sigma'(P)$ — производной функции σ по давлению (в $10^{-2} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{GPa})$). Сплошная линия — 300 К, штриховая линия — 1500 К.

Коэффициенты аппроксимации (13) для трех барических зависимостей с рис. 3, 5, *a*, 6, *b* и R_{cor} — коэффициент достоверности аппроксимации данных барических зависимостей функцией (13). В первой строке коэффициенты для изотермы 300 К, а во второй — для 1500 К

Функция	Коэффициенты					
	y_0	A_1	$t_1, 10^{-1} \text{ GPa}$	A_2	$t_2, 10^{-1} \text{ GPa}$	R_{cor}
$B'(P)$	4.09963	0.81989	242.75123	0.81352	1921.5053	0.99957
	4.1009	0.93838	201.06319	0.84481	1729.67095	0.99936
$\alpha_p(P)/[10^{-5}/\text{K}]$	0	2.20234	288.59919	1.27398	2854.89129	0.99827
	0.37883	2.43035	179.27698	1.85185	1397.10008	0.99937
$\sigma'(P)/[10^{-2} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{GPa})]$	-0.68498	0.88991	217.8023	0.77121	1493.32792	0.99961
	-0.67386	1.14752	177.75653	0.9043	1317.98288	0.99944

кристалла. Удельную (на единицу площади) поверхностную энергию грани (100) рассчитаем по формуле, полученной в [3,17]:

$$\sigma = -\frac{k_B D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} [U(R) + 3H_w(R, T)], \quad (12)$$

где введены обозначения: $\alpha = \pi/(6k_p)$,

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma(R)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(R)}{Dk_n} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right).$$

На рис. 6, *a* показаны изотермы зависимости $\sigma(P)$ — удельной поверхностной энергии. Квадратами на вертикальной оси показана область оценок $\sigma(100)$ для ОЦК-Fe и различных авторов для $P = 0$: $\sigma(100)/[10^{-3} \text{ J}/\text{m}^2] = (1720-2480)$ [3]. Известны также и другие оценки, с большей областью разброса: $\sigma(100)/[10^{-3} \text{ J}/\text{m}^2] = (1685-2510)$ [18]. Из рис. 6, *a* видно, что при определенном давлении ($P > 5140 [10^{-1} \text{ GPa}]$ для 300 К и $P > 5110 [10^{-1} \text{ GPa}]$ для 1500 К) величина $\sigma(100)$ становится отрицательной, что должно приводить к фрагментации ОЦК-железа на домены с ростом площади междоменной удельной (на атом) поверхности. На рис. 6, *b* показаны изотермы зависимости: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$ — производной функции σ по давлению.

Об аналитическом представлении барических зависимостей

Выше были представлены барические зависимости теплофизических свойств в графическом виде. Но для технических и прикладных задач эти зависимости необходимы в аналитическом виде. Как видно из рис. 3, 5, *a* и 6, *b* зависимости $B'(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$ хорошо (с высоким коэффициентом достоверности: $R_{\text{cor}} > 0.998$) описываются функцией экспоненциального распада второго

порядка:

$$y(P) = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{P}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{P}{t_2}\right). \quad (13)$$

В связи с этим мы подогнали полученные в графическом виде барические зависимости для указанных свойств под функцию (13). Данная функция удобна тем, что из нее путем дифференцирования и интегрирования легко получить барические зависимости для других свойств, например, для: $B_T(P)$, $\alpha'_p(P)$, $\sigma(P)$, $B_T\alpha_p = (\partial P/\partial T)_V$ и др. В таблице представлены значения коэффициентов функции (13) для зависимостей $B'(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$. Из (13) видно, что при $P \rightarrow \infty$ функции $B'(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$ стремятся к постоянным величинам, равным y_0 из таблицы. Это означает, что при $P \rightarrow \infty$ функции $B_T(P)$, и $\sigma(P)$ для ОЦК-Fe изменяются по линейной зависимости, а функция $\alpha'_p(P)$ стремится к нулю.

Заключение

1. При использовании корректной функциональной зависимости для характеристической температуры $\Theta(V/V_0)$ и самосогласованно определенных четырех параметров межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (1), как уравнение состояния, так и барическую зависимость термодинамических свойств для ОЦК-железа можно рассчитать в рамках сравнительно простой аналитической модели без каких-либо подгоночных параметров.

2. Получены графики барических зависимостей для следующих свойств ОЦК-железа: B_T — изотермического модуля сжатия и $B'(P)$, C_v — изохорной теплоемкости и $C'_v(P)$, C_p — изобарной теплоемкости, α_p — коэффициента теплового расширения и $\alpha'_p(P)$, σ — удельной поверхностной энергии для грани (100) и $\sigma'(P)$. Расчеты, выполненные вдоль двух изотерм: 300 и 1500 К, вплоть до $V/V_0 = 0.5$, т. е. до $P = 8000 \text{ kbar} = 800 \text{ GPa}$, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

3. Для ОЦК-железа получены сравнительно простые аналитические аппроксимации для барических зависимостей $B'(P)$, $\alpha_p(P)$ и $\sigma'(P)$, из которых видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ возрастает, а функция $\sigma(P)$ убывает по линейным зависимостям. Функция $\alpha'_p(P)$ при $P \rightarrow \infty$ стремится к нулю из отрицательной области значений.

Автор выражает благодарность проф. П.И. Дорогокупцу, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 13П).

Список литературы

- [1] *Wasserman E., Stixrude L., Cohen R.E.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 13. P. 8296–8309.
- [2] *Belonoshko A.B.* // Condensed Matter Physics. 2010. Vol. 13. N 2. P. 23 605 (11).
- [3] *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [4] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [5] *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 383 с. [Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. NY: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
- [6] *Фунтиков А.И.* // ТВТ. 2003. Т. 41. Вып. 6. С. 954–969.
- [7] *Магомедов М.Н.* // ТВТ. 2006. Т. 44. Вып. 4. С. 518–533.
- [8] *Магомедов М.Н.* // ФММ. 2013. Т. 114. Вып. 3. С. 227–236.
- [9] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука. 1974. 294 с.
- [10] *Белашенко Д.К., Островский О.И.* // ЖФХ. 2011. Т. 85. Вып. 6. С. 1063–1073.
- [11] *Klotz S., Braden M.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. N 15. P. 3209 (4).
- [12] *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- [13] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] *Sha X., Cohen R.E.* // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. N 21. P. 214 111 (6).
- [15] *Гайваронский А.Т.* Термодинамические свойства изостатически сжатых поликристаллических металлов. М.: Наука, 1991. 112 с.
- [16] *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 342 с.
- [17] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [18] *Dai X.D., Li J.H., Kong Y.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. N 5. P. 052 102 (4).