

07,19

Уравнения состояния кварцевого стекла и церия в области их аномальной сжимаемости

© А.М. Молодец

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: molodets@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2016 г.)

Построены и верифицированы полуэмпирические уравнения состояния кварцевого стекла и поликристаллического γ -церия в диапазоне сжимающих давлений до 3 ГПа. Показано, что предложенная форма уравнений состояния единообразно описывает теплофизические и физико-механические свойства кварцевого стекла и поликристаллического γ -церия в области их аномальной сжимаемости при сжатии. Обсуждаются комнатные изотермы этих материалов при растяжении.

Работа выполнена по плану Научной школы НШ-8162.2016.1 и при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00237).

1. Введение

Хорошо известно, что в диапазоне давлений до ~ 1 ГПа упругие модули некоторых твердых тел уменьшаются с увеличением давления. Это свойство называется аномальной сжимаемостью. Аномальной сжимаемостью обладают такие разнообразие материалы, как плавленый кварц (кварцевое стекло), углеродное стекло (стеклоуглерод), церий с гранцентрированной кубической решеткой (γ -церий), а также ряд горных пород и керамик (см. работы [1–4] и ссылки в них).

В настоящее время накоплен значительный массив экспериментальных данных и теоретических выводов о физических свойствах таких твердых тел. Однако можно отметить и ряд вопросов, которые требуют дополнительной разработки. Речь идет о важных приложениях, например моделировании эффектов ударноволнового воздействия (см. [5]) или геофизических явлений, где требуются уравнения состояния моделируемого объекта. При этом помимо адекватного описания теплофизических свойств конкретного материала эти уравнения состояния должны быть пригодны для математического моделирования его поведения в рамках механики сплошных сред.

Удовлетворяющее этим требованиям термическое уравнение состояния для стеклоуглерода было предложено в [6]. В развитии техники [6] цель настоящей работы заключается в построении и верификации уравнений состояния плавленого кварца и поликристаллического γ -церия в области их аномальной сжимаемости.

2. Полуэмпирическое соотношение для свободной энергии материалов с аномальной сжимаемостью

Согласно [6], в области аномальной сжимаемости материала может быть использовано полуэмпирическое со-

отношение для свободной энергии всесторонне сжатого изотропного твердого тела $F = F(V, T)$, базирующееся на модели эйнштейновских осцилляторов,

$$F = 3R \left[\frac{\Theta}{2} + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right) \right] + E_x, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, V — удельный объем материала, T — его температура, $\Theta = \Theta(V)$ — объемная зависимость характеристической температуры, определяемая как

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right). \quad (3)$$

В (1)–(3) $\Theta_0 = \Theta(V_0)$ — начальная характеристическая температура, $\gamma_0 = \gamma(V_0)$ — термодинамический коэффициент Грюнайзена, V_0 — начальный удельный объем. Под начальными условиями (V_0, T_0, P_0) подразумеваются нормальные условия с начальной температурой T_0 и начальным давлением P_0 .

Объемная зависимость потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ аномально сжимающегося материала определяется соотношением

$$E_x = \frac{G_1}{30} (1 - x)^6 + G_2 x + G_3, \quad (4)$$

$$x = \frac{V}{v_g}. \quad (5)$$

Величины G_1, G_2, G_3 в (4) являются постоянными параметрами модели, которые могут быть аналитически выражены через справочные теплофизические свойства материала при нормальных условиях (Θ_0, γ_0, V_0 , изотермический модуль объемного сжатия K_0) и единственный подгоночный параметр v_g . Эти аналитические выражения приведены в разделе 5.

Размерность подгоночного параметра v_g совпадает с размерностью удельного объема. Первым приближением для v_g может служить величина

$$v_g = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_{0x} + 2/3} \right), \quad (6)$$

где $\gamma_{0x} \approx -2.0$ (5) представляет собой „потенциальный“ параметр Грюнайзена при $V = V_0$ [6].

Отличительной чертой предлагаемого термодинамического описания аномально сжимающихся сред является отрицательное значение „потенциального“ параметра Грюнайзена γ_{0x} , задающее величину подгоночного параметра v_g для потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ в (4).

После нахождения значений опорных констант для конкретного материала все его теплофизические свойства, в том числе и уравнения состояния, могут быть рассчитаны по общим правилам термодинамики с помощью частных производных (1). Так, термическое уравнение состояния (объемно-температурная зависимость давления $P = P(V, T)$) находится согласно термодинамическому тождеству как $P = -\partial F/\partial V$, что при использовании (1)–(5) дает

$$P = P_x + 3R \frac{\gamma}{V} \Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right), \quad (7)$$

где $P_x = P_x(V)$ — потенциальное давление,

$$P_x = \frac{1}{5} \frac{G_1}{v_g} (1-x)^5 - \frac{G_2}{v_g}, \quad (8)$$

$\gamma = \gamma(V)$ — объемная зависимость термодинамического коэффициента Грюнайзена

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_0 - V}. \quad (9)$$

Согласно термодинамическим тождествам, калорическое уравнение состояния при использовании (1) с найденными v_g , G_1 , G_2 , G_3 определяется как $E = F - T(\partial F/\partial T)$, что дает

$$E = E_x + 3R\Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right). \quad (10)$$

Выражения (7) и (10) определяют уравнение состояния Ми–Грюнайзена в традиционной форме $P = (E, V)$

$$P = \frac{(E - E_x)}{V} \gamma + P_x, \quad (11)$$

где для E_x , P_x и γ используются формулы (4), (8) и (9) соответственно.

3. Нахождение подгоночного параметра v_g для кварцевого стекла и γ -церия

Рассмотрим нахождение подгоночного параметра v_g для плавленого кварца путем подгонки расчетной изо-

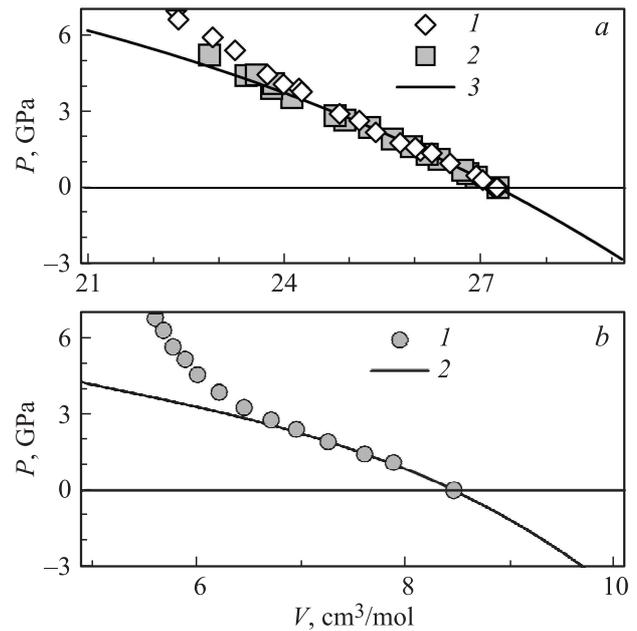


Рис. 1. Комнатные изотермы высокого давления кварцевого (a) и углеродного (b) стекла. a) 1 — эксперимент [7], 2 — эксперимент [8], 3 — расчет (данные настоящей работы). b) 1 — эксперимент [2], 2 — расчет [6].

термы к экспериментальной комнатной изотерме (зависимость давления P от удельного объема V при температуре $T_0 = 300$ К) для этого материала [7,8] на участке его аномальной сжимаемости (рис. 1). С этой целью зафиксируем температуру в выражении (7) значением T_0 и получим выражение для расчетной изотермы $P(V, T_0)$. Воспользуемся далее для $G_1(v_g)$, $G_2(v_g)$ аналитическими выражениями из раздела 5. Задавая различные значения $v_g = v_{gi}$, получим семейство кривых $P_i(V, T_0; v_{gi})$. Значение $v_{gi} = v_g$, а вместе с ним и значения $G_1(v_g)$, $G_2(v_g)$, при которых график $P_i(V, T_0; v_{gi})$ оптимально располагается на массиве экспериментальных точек изотермы [7,8], будем считать характеристиками материала в области его аномальной сжимаемости. Таким образом, путем подгонки v_g находятся значения самого параметра v_g и двух других опорных параметров $G_1(v_g)$, $G_2(v_g)$ полуэмпирического соотношения (1). Третий параметр $G_3(v_g, G_1, G_2)$ определяется согласно формуле (15) (см. раздел 5).

На рис. 1, a показана расчетная изотерма плавленого кварца, рассчитанная при значении параметра $v_g = -10.778 \text{ cm}^3/\text{mol}$, найденном описанным выше способом. Как видно, участок экспериментальной изотермы [7,8] с аномальной сжимаемостью воспроизводится в расчетах в пределах экспериментальной погрешности.

Заметим, что кварцевое и углеродное стекла характеризуются однотипным уменьшением не только модуля объемного сжатия $K_s = K_s(P)$, но и коэффициента Пуассона $\sigma = \sigma(P)$ при увеличении давления P (см. [2,9]).

Коэффициенты полуэмпирического выражения (1) для свободной энергии кварцевого стекла, поликристаллического γ -церия и стеклоуглерода в области их аномальной сжимаемости

Материал	$V_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	Θ_0, K	$v_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$v_g, \text{cm}^3/\text{mol}$	$G_1, \text{J/g}$	$G_2, \text{J/g}$	$G_3, \text{J/g}$
Кварцевое стекло	27.262	777.0	-58.652	-10.778	16.618	1813.211	3515.631
γ -церий	20.72	98.2	-75.52	-3.188	0.0197	91.517	478.109
Стеклоуглерод (тип II)	8.458	1064.6	-33.160	-1.899	0.6207	531.049	1825.038

В этом отношении поликристаллический γ -церий подобен рассмотренным стеклам. Так, на рис. 2 представлены литературные данные для $K_s(P)$ [3,10] и $\sigma(P)$ для поликристаллического γ -церия. При этом барическая зависимость коэффициента Пуассона получена обработкой данных [10] по продольной $C_l = C_l(P)$ и сдвиговой $C_s = C_s(P)$ скорости звука согласно соотношению

$$\sigma = \frac{0.5(C_l/C_s)^2 - 1}{(C_l/C_s)^2 - 1}.$$

Видно, что значения $K_s(P)$ (рис. 2, *a*) и $\sigma(P)$ (рис. 2, *b*) γ -церия начиная с 0.1 GPa уменьшаются с увеличением давления подобно тому, как это имело место для стеклоуглерода в [2] и кварцевого стекла в [7,8]. Этот факт послужил основанием применения соотношения (1) для поликристаллического γ -церия в области его аномальной сжимаемости.

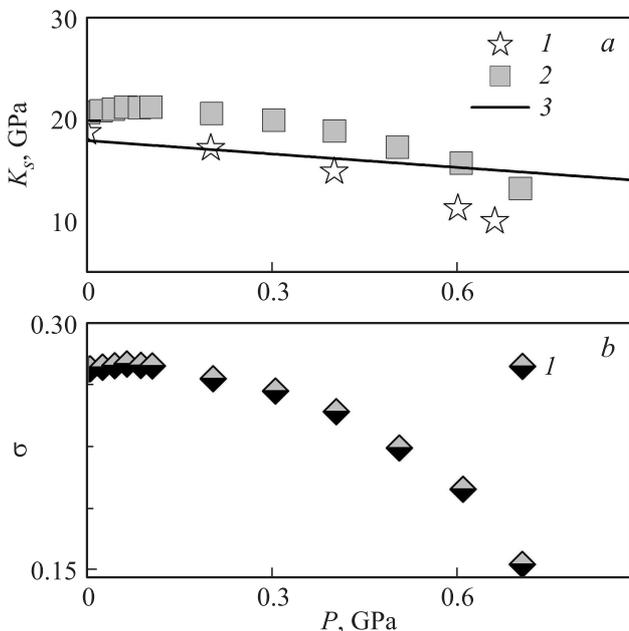


Рис. 2. Зависимости адиабатического модуля объемного сжатия K_s (*a*) и коэффициента Пуассона σ (*b*) γ -церия от давления P в области его аномальной сжимаемости. *a*) 1 — эксперимент [3], 2 — эксперимент [10], 3 — расчет (данные настоящей работы). *b*) 1 — обработка данных [10] по барическим зависимостям продольной и сдвиговой скорости звука.

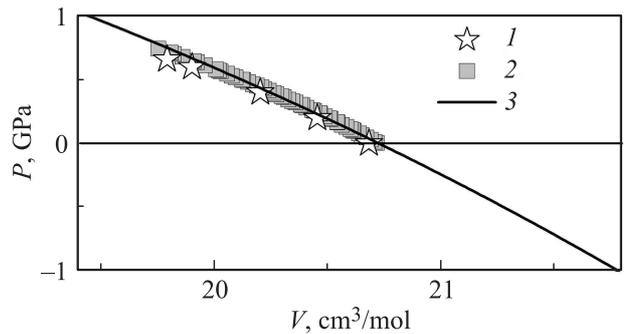


Рис. 3. Комнатные изотермы γ -церия в области его аномальной сжимаемости. 1 — эксперимент [3], 2 — эксперимент [10], 3 — расчет (данные настоящей работы).

На рис. 3 показана изотерма γ -церия, рассчитанная при значении параметра $v_g = -3.188 \text{ cm}^3/\text{mol}$, найденном таким же способом, как для углеродного и кварцевого стекла. Как видно, участок экспериментальной изотермы [3,10] с аномальной сжимаемостью воспроизводится в расчетах в пределах разброса экспериментальных данных и для γ -церия.

Найденные комплекты опорных параметров для плавленого кварца и γ -церия, а также для стеклоуглерода из работы [6] представлены в таблице.

Практическому использованию соотношения (1), как и всякого полуэмпирического описания, должно предшествовать определение области его применимости и соответствия независимым экспериментальным данным. Для кварцевого стекла и γ -церия это сделано в следующем разделе.

4. Верификация полуэмпирического описания теплофизических свойств плавленого кварца и γ -церия

Как видно из приведенных выше рисунков, полуэмпирическое описание комнатной изотермы с помощью уравнения состояния (7) оказывается приемлемым для таких различных материалов как стеклоуглерод, плавленый кварц и металлический γ -церий. Отметим далее, что уравнение состояния (7) не только удовлетворительно описывает сжатие, но и прогнозирует скорость звука кварцевого стекла вдоль комнатной изотермы. Так, из рис. 4, *a* видно, что в области аномальной сжимаемости

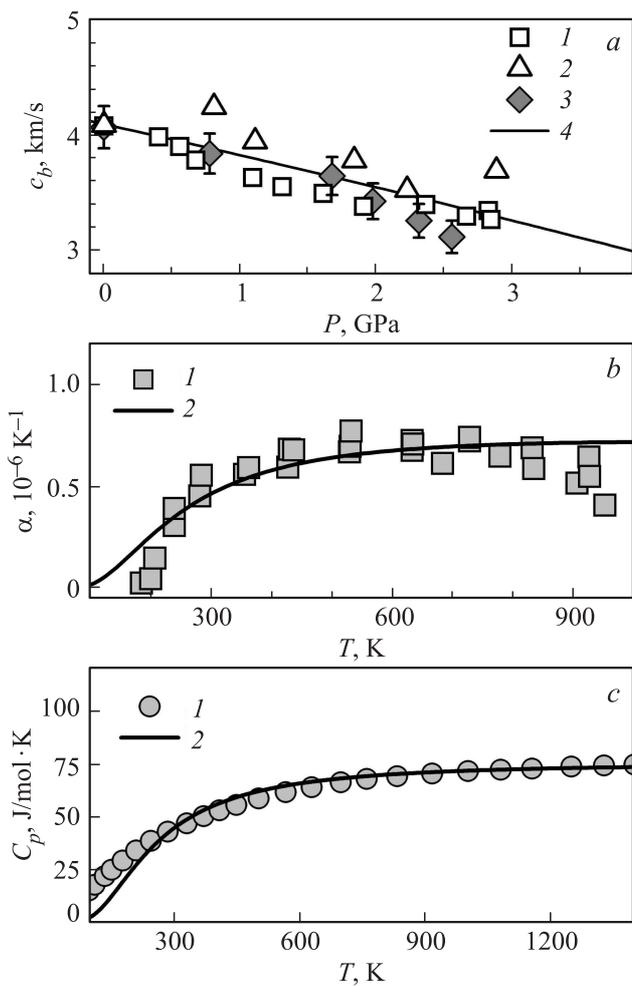


Рис. 4. Физико-механические и теплофизические свойства плавленого кварца в области его аномальной сжимаемости. *a)* — зависимость адиабатической объемной скорости звука c_b от давления P при комнатной температуре: 1 — эксперимент [8], 2 — эксперимент [9], 3 — эксперимент [11], 4 — расчет (данные настоящей работы); *b)* — зависимость линейного коэффициента теплового расширения α от температуры T при постоянном (атмосферном) давлении: 1 — эксперимент [12], 2 — расчет (данные настоящей работы); *c)* — зависимость теплоемкости C_p при постоянном (атмосферном) давлении от температуры T : 1 — экспериментальные данные, взятые из [13], 2 — расчет (данные настоящей работы).

объемная скорость звука кварцевого стекла, рассчитываемая на основе (1) как $c_b = \sqrt{K_s V}$, согласуется с экспериментальными данными [8,9,11].

Из рис. 4, *b* видно, что данные настоящей работы согласуются с экспериментальными данными [12] для коэффициента теплового расширения в диапазоне температур 200–800 К. Расчеты, проведенные в настоящей работе, дают правильный прогноз для температурной зависимости теплоемкости в более широком температурном диапазоне: 200–1300 К (рис. 4, *c*).

Разработанное термодинамическое описание соответствует экспериментальным данным и для γ -церия. Так,

из рис. 2, *a* видно, что расчет барической зависимости модуля объемного сжатия этого металла согласуется с экспериментом [3,10].

Наконец, сравним результаты расчетов с экспериментом для характеристической температуры и высокотемпературными изотермами γ -церия. На рис. 5, *a* показаны экспериментально-расчетные данные для характеристической температуры Дебая Θ_D , полученные в [14] обработкой значений скоростей звука при разных давлениях из работы [10]. Здесь же линией показан расчет характеристической температуры $\Theta_D = \Theta/0.75$, для вычисления барической зависимости $\Theta = \Theta(P)$ использованы формулы (2) и (7). Видно, что кривая 2 согласуется с экспериментально-расчетными данными [10,14].

На рис. 5, *b* представлены экспериментальные высокотемпературные изотермы γ -церия из работы [15]. Как видно, расчеты, проведенные в настоящей работе, качественно согласуются с экспериментом [15]. Количественное различие между экспериментом и кривыми 3 и 4 не превышает 5%.

Отметим, что обсуждаемые в данной работе температуры для γ -церия невелики и составляют 300–500 К, что оправдывает пренебрежение вкладом термически возбужденных электронов в выражении для свободной энергии (1).

Экспериментальные данные по изотермическому сжатию углеродного и кварцевого стекла свидетельствуют

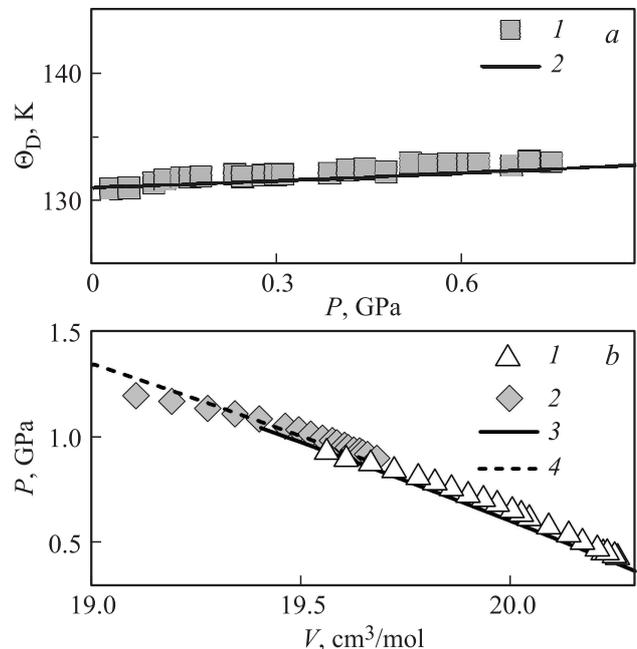


Рис. 5. Зависимость характеристической температуры Θ_D от давления P (*a*) и зависимость давления P от объема V вдоль изотерм высокого давления (*b*) для γ -церия. *a:* 1 — экспериментально-расчетные данные [10,14], 2 — расчет (данные настоящей работы). *b:* 1, 2 — экспериментальные изотермы [15] при температуре $T_i = 334$ и 423 К соответственно, 3, 4 — расчет изотерм при $T_i = 334$ и 423 К соответственно (данные настоящей работы).

о том, что начиная с некоторых давлений аномальный характер сжатия сменяется обычным поведением (рис. 1). Так, на комнатной изотерме стеклоуглерода это происходит при ~ 2 ГПа [2], для кварцевого стекла — при ~ 3 ГПа [7,8]. Область аномального сжатия γ -церия ограничена его полиморфным превращением, которое при комнатной температуре начинается при 0.7 ГПа [3]. Эти значения давления ограничивают область применимости (1) по давлению для обсуждаемых материалов.

Предложенные в настоящей работе уравнения состояния позволяют рассчитывать теплофизические свойства аномально сжимающихся материалов и в области растяжения. Так, показан ход расчетных комнатных изотерм кварцевого стекла (рис. 1, *a*), стеклоуглерода (рис. 1, *b*) и γ -церия (рис. 3) при растяжении до -3 ГПа. Вместе с этим можно предполагать, что область аномальной сжимаемости и предложенных соотношений ограничена также и при растяжении. Однако указать границу перехода от аномальной к нормальной сжимаемости веществ при растяжении (если таковая существует) в настоящее время затруднительно.

5. Аналитические выражения для G_1, G_2, G_3

Выражение для G_1 получается из условия равенства изотермического модуля объемного сжатия $K = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$ экспериментальному значению K_0 , что дает

$$G_1 = v_g \frac{K_0 - K_T}{x_0(1 - x_0)^4}, \quad (12)$$

где K_T — тепловая часть модуля объемного сжатия в точке (V_0, T_0) , $K_T = V \frac{\partial^2(F - E_x)}{\partial V^2}$, $x_0 = \frac{V_0}{v_g}$.

Чтобы определить константу G_2 , приравняем модельное давление $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$ в точке (V_0, T_0) к начальному давлению P_0 . Учитывая тепловое давление $P_t = -\frac{\partial(F - E_x)}{\partial V}$, из полученного равенства найдем

$$G_2 = v_g(P_t - P_0) + \frac{G_1}{5}(1 - x_0)^5. \quad (13)$$

Для того чтобы определить третью константу G_3 , заметим, что корень x_{0x} уравнения $P_x = -\frac{dE_x}{dV} = 0$ равен

$$x_{0x} = 1 - \left(5 \frac{G_2}{G_1}\right)^{1/5}. \quad (14)$$

Примем далее, что потенциальная энергия $E_x = E_x(V)$ имеет нулевое значение при величине удельного объема $V_{0x} = x_{0x}v_g$. Тогда, подставляя G_1 и G_2 в выражение (4), находим

$$G_3 = -\frac{G_1}{30}(1 - x_{0x})^6 - G_2x_{0x}. \quad (15)$$

Таким образом, если известны $\Theta_0, \gamma_0, V_0, K_0, v_g$, то формулы (12), (13) и (15) позволяют определить

G_1, G_2, G_3 и вместе с ними и функцию $F(V, T)$ (1), представляющую собой полуэмпирическое выражение для свободной энергии всесторонне сжатых изотропных твердых тел с аномальной сжимаемостью.

6. Заключение

Построены термические уравнения состояния в виде функции их переменных (объема и температуры) для плавленного кварца и поликристаллического γ -церия в области их аномальной сжимаемости. Показано, что результаты расчета объемно-температурных зависимостей теплофизических свойств этих твердых тел согласуются с соответствующими экспериментальными данными, взятыми из литературы. На этом основании обозначена область применимости модельных расчетов при всестороннем сжатии рассматриваемых материалов. Эта область составляет по давлению 0–4 и 0–1 ГПа, по температуре 200–800 и 300–420 К для кварцевого стекла и поликристаллического γ -церия соответственно. Представлен прогноз сжимаемости вдоль комнатных изотерм при растяжении кварцевого стекла до -3 ГПа и поликристаллического γ -церия до -1 ГПа.

Список литературы

- [1] P.W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **76**, 71 (1948).
- [2] Z. Zhao, E.F. Wang, H. Yan, Y. Kono, B. Wen, L. Bai, F. Shi, J. Zhang, C. Kenney-Benson, C. Park, Y. Wang, G. Shen. Nature Commun. **6**, 1 (2015).
- [3] Ф.Ф. Воронов, В.А. Гончарова, О.В. Стальгорова. ЖЭТФ **76**, 4, 1351 (1979).
- [4] Р.Г. Куряева, Н.В. Сурков. Геохимия **12**, 1140 (2012).
- [5] T.J. Holmquist, G.R. Johnson. J. Appl. Mech. **78**, 051 003 (2011).
- [6] А.М. Молодец, А.А. Голышев, А.С. Савиных, В.В. Ким. ЖЭТФ **149**, 2, 333 (2016).
- [7] C. Mead, R. Jeanloz. Phys. Rev. B **35**, 1, 236 (1987).
- [8] A. Yokoyama, M. Matsui, Y. Higo, Y. Kono, T. Irifune, K. Funakoshi. J. Appl. Phys. **107**, 123 530 (2010).
- [9] C.S. Zha, R.J. Hemley, H.K. Mao, T.S. Duffy, C. Meade. Phys. Rev. B **55**, 11, 13 105 (1994).
- [10] F. Decremps, D. Antonangeli, B. Amadon, G. Schmerber. Phys. Rev. B **80**, 132 103 (2009).
- [11] Y. Kono, A. Yamada, Y. Wang, T. Yu, T. Inoue. Rev. Sci. Instrum. **82**, 023 906 (2011).
- [12] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 294 с.
- [13] С.В. Немилов. Оптическое материаловедение. СПбГУ ИТМО, СПб (2011). 175 с.
- [14] M.J. Lipp, Y. Kono, Zs. Jenei, H. Cynn, C. Aracne-Ruddle, C. Park, C. Kenney-Benson, W.J. Evans. J. Phys.: Condens. Matter **25** 345 401 (2013).
- [15] F. Decremps, L. Belhadi, D.L. Farber, K.T. Moore, F. Occelli, M. Gauthier, A. Polian, D. Antonangeli, C.M. Aracne-Ruddle, B. Amadon. Phys. Rev. Lett. **106**, 065 701 (2011).