

УДК 536.71

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ САПФИРА, КРЕМНЕЗЕМА, ПЕРИКЛАЗА И РУТИЛА

© 2023 г. И. В. Ломоносов*

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

*E-mail: ivl143@fcp.ac.ru

Поступило в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принято к публикации 11.05.2023 г.

Разработаны уравнения состояния сапфира, кремнезема, периклаза и рутила, применимые в широкой области давлений и плотностей. Приводятся результаты сопоставления с имеющимися данными, полученными при высоких давлениях в ударно-волновых экспериментах для кристаллических и пористых образцов.

DOI: 10.31857/S004036442303016X

ВВЕДЕНИЕ

Сапфир Al_2O_3 , кремнезем SiO_2 , периклаз MgO и рутил TiO_2 относятся к основным породообразующим оксидам. Эти материалы входят в состав веществ, слагающих мантию и кору Земли, планет и различных объектов Солнечной системы. Исследования фундаментальных вопросов образования и эволюции планет, комет и астероидов требуют знания уравнений состояния (УРС) вещества при высоких давлениях [1–4]. Несомненно, сюда также следует отнести проблемы астероидной опасности и проведения прогностического моделирования соударений с Землей и другими космическими объектами. Сапфир и кварц, кроме того, широко применяются в практике ударно-волновых исследований как эталонные материалы для области высоких давлений [5–7].

Целью данной работы является построение УРС сапфира, кремнезема, периклаза и рутила для широкой области давлений и плотностей и описания, прежде всего, имеющихся ударно-волновых данных.

МОДЕЛЬ УРС

В настоящее время существует ряд эффективных подходов к построению УРС веществ для области высоких давлений [1, 2, 7]. Исходя из требований эффективного включения УРС в программы численного моделирования, небольшого числа коэффициентов и качества описания результатов ударно-волновых измерений, выбрана упрощенная модель [8], ранее апробированная для металлов, сплавов, горных пород и полимерных материалов.

В модели выполнено обобщение хорошо известного калорического УРС Ми–Грюнайзена на

случай произвольных энергий и пониженных плотностей в виде

$$p(V, E) = p_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)], \quad (1)$$

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma_c^{-2/3} (E - E_c(V))/E_a}. \quad (2)$$

Здесь давление p является функцией удельного объема V и удельной внутренней энергии E ; индекс c относится к упругой компоненте; $p_c(V) = -dE_c(V)/dV$, $\Gamma(V, E)$ – зависящий от удельного объема и внутренней энергии коэффициент Грюнайзена; $\gamma_c(V)$ соответствует случаю малых тепловых энергий (температур), значение γ_i характеризует состояние разогретого конденсированного вещества; $\sigma_c = V_{0c}/V$, V_{0c} – удельный объем при $p_c = 0$. Энергия ангармонизма E_a определяет тепловую энергию перехода от одного предельного случая к другому и находится из данных динамических экспериментов при высоких давлениях. Вид формулы (2) основан на упрощении аналогичной зависимости квазигармонической модели [9].

Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена описывается зависимостью [8]

$$\gamma_c(V) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \frac{1 + \sigma_m^2}{\sigma^2 + \sigma_m^2} \sigma, \quad (3)$$

где $\sigma = V_0/V$, V_0 и γ_0 – удельный объем и коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях, σ_m – подгоночная константа с типичными значениями для различных веществ в пределах 0.5–0.9 [8]. Такая форма записи $\gamma_c(V)$ удовлетворяет асимптотике $\gamma = 2/3$ в пределах сильного сжатия и малой

плотности, а также учитывает на основе данных по ударному сжатию пористых образцов характерные особенности поведения этого параметра.

Вклад упругой компоненты в области сжатий $\sigma_c \geq 1$ задается в виде ряда по степеням обратного межатомного расстояния $r_c^{-1} \sim \sigma_c^{1/3}$ [7]:

$$E_c(V) = 3V_{0c} \sum_{i=1,5} \frac{a_i}{i} (\sigma_c^{i/3} - 1), \quad (4)$$

что автоматически обеспечивает выполнение условия нормировки $E_c(V_{0c}) = 0$. Требование выполнения при $\sigma_c = 1$ условий для упругих давления, объемного модуля сжатия и его производной по давлению $P_c(V_{0c}) = 0$, $B_c = -V dp_c/dV = B_{0c}$ определяет ход “холодной” кривой при умеренных сжатиях и для выбранной формы записи (4) дает следующие уравнения:

$$\sum_{i=1,5} a_i = 0, \quad \sum_{i=1,5} a_i i/3 = B_{0c}, \quad \sum_{i=1,5} a_i (i/3)^2 = B_{0c}'. \quad (5)$$

Значения B_{0c} и B_{0c}' должны совместно с тепловыми членами обеспечить табличные значения изоэнтропического модуля объемного сжатия и его производной по давлению при нормальных условиях, что достигается соответствующей процедурой пересчета. Требование минимума среднеквадратичного отклонения давления от N расчетных значений P_c^{TFC} , полученных по модели Томаса–Ферми с поправками [10], в интервале $\sigma_c = 25\text{--}500$, добавленное к (5), приводит к задаче Лагранжа поиска минимума функционала от $x = \{a_i, \lambda, \mu, \nu\}$

$$\mathfrak{R}(x) = \sum_{n=1,N} \left[1 - \frac{P_c(a_i, \sigma_n)}{P_c^{TFC}(\sigma_n)} \right]^2 + \lambda \sum_{i=1,5} a_i + \mu \left(\sum_{i=1,5} a_i i/3 - B_{0c} \right) + \nu \left(\sum_{i=1,5} a_i (i/3)^2 - B_{0c}' \right). \quad (6)$$

Дифференцирование (8) по a_i, λ, μ, ν дает систему восьми линейных уравнений относительно восьми неизвестных, решение которой определяет искомые коэффициенты a_i .

В области разрежений ($\sigma_c < 1$) упругая компонента также задается в виде [7]

$$E_c(V) = \frac{B_{0c} V_{0c}}{m-n} \left(\frac{\sigma_c^m}{m} - \frac{\sigma_c^n}{n} \right) + E_{\text{sub}}, \quad (7)$$

где $E_{\text{sub}} = E_c(V \rightarrow \infty)$ – энергия сублимации.

Формулы (1)–(7) определяют термодинамические соотношения модели, процедура построения УРС описана в обзоре [8] и приведенных в нем ссылках.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОКСИДОВ

Фазовая диаграмма кремнезема SiO_2 представлена несколькими кристаллическими модификациями [11], из которых наиболее важной для области высоких давлений является фаза стишовита, образующаяся при давлении ударного сжатия выше 40 ГПа [12].

УРС данной фазы высокого давления кремнезема построено с учетом имеющихся для стишовита результатов статических [13] измерений и данных по сжатию до экстремальных давлений 2.7 ТПа в ударных волнах, индуцированных лазером [14, 15]. Основной массив ударно-волновых данных получен при исследовании исходных образцов кристаллического, плавленого и пористого кварца и кварцита. В серии работ отечественных исследователей [16–18] с применением взрывных генераторов высоких давлений изучена ударная адиабата кварца и кварцита до 650 ГПа, а в условиях сильных подземных взрывов до 2 ТПа [19]. Подробные прецизионные данные в области давлений от 90 ГПа до 1.6 ТПа получены на Z-машине [7, 20, 21]. Расширение исследованной области фазовой диаграммы в сторону пониженных относительно основной ударной адиабаты плотностей реализовано с помощью метода ударного сжатия пористого вещества. Данные работы выполнены отечественными исследователями для пористых образцов кварца [22, 23] и аэрогеля [24, 25]. Сопоставление рассчитанных с помощью разработанного УРС стишовита ударных адиабат различной начальной плотности с комплексом ударно-волновых данных показано на рис. 1 и демонстрирует

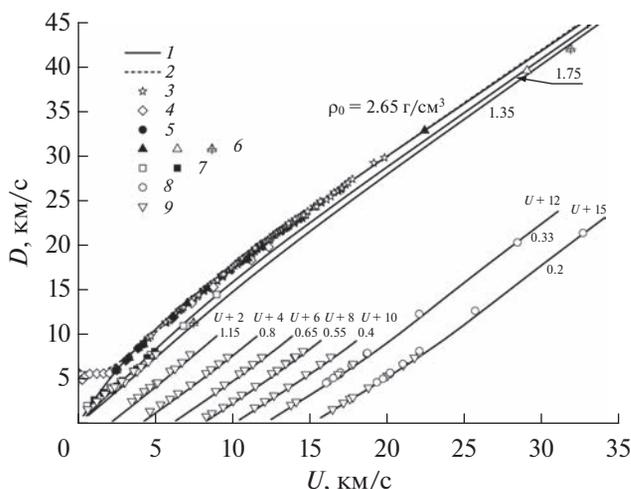


Рис. 1. Ударные адиабаты кристаллического, плавленого и пористого кварца и кварцита в переменных волновая–массовая скорость: числа на кривых – начальная плотность и смещение по оси абсцисс; результаты расчетов: 1 – данная работа, 2 – метод квантовой молекулярной динамики [21]; экспериментальные данные: 3 – [7, 20, 21], 4 – [18], 5 – [17], 6 – [19], 7 – [22], 8 – [24], 9 – [23].

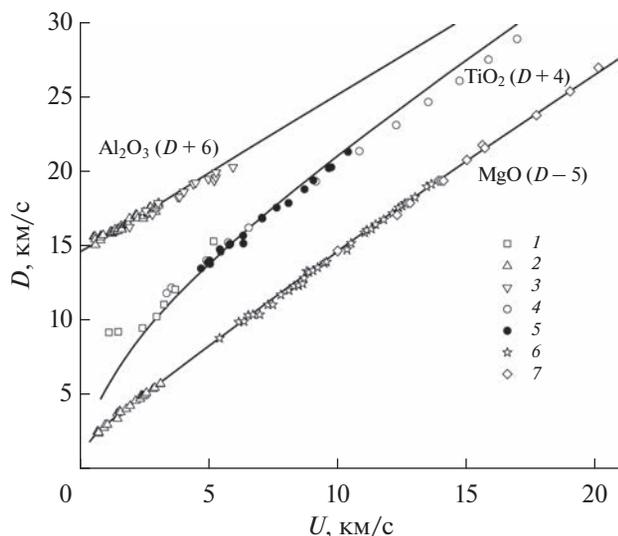


Рис. 2. Ударные адиабаты сапфира, рутила и периклаза в переменных волновая–массовая скорость: сплошные линии – расчетные ударные адиабаты, данная работа; 1 – экспериментальные данные [34], 2 – [29], 3 – [30], 5 – [33], 6 – [35], 7 – [36]; 4 – результаты расчета по методу квантовой молекулярной динамики [33].

высокую точность описания. Расчетные значения скорости звука в ударно-сжатом кварце хорошо согласуются с экспериментальными данными работ [26, 27]. Аналогичный результат получен при сравнении с данными по двукратному ударному сжатию и изоэнтропическому расширению кварцита [28].

Результаты построения УРС сапфира, рутила и периклаза показаны на рис. 2. Расчетная ударная адиабат сапфира хорошо согласуется с данными [29, 30], полученными для давлений до 340 ГПа. Рутил является структурным аналогом стишовита и при сжатии показывает аналогичное поведение [31], для него построено УРС фазы высокого давления с применением апробированной процедуры [32]. Данные по ударному сжатию рутила опубликованы для высоких давлений (до 860 ГПа), полученных на Z-машине и в лазерно-индуцированных ударных волнах [33]. Экспериментальные результаты по ударному сжатию кристаллического рутила [31, 33] хорошо описываются с помощью разработанного УРС, равно как и данные работ [19, 34], в которых исследованы ударные адиабаты пористого рутила. Ударное сжатие периклаза подробно исследовано с помощью традиционных метательных систем до давлений 120 ГПа [29], Z-машины до 1.1 ТПа [35] и в лазерных ударных волнах до 2.3 ТПа [36]. Сопоставление расчетной ударной адиабаты периклаза с перечисленными данными на рис. 2 показывает их согласие. Расчетная скорость звука на ударной адиабате периклаза также описывает данные экспериментов [36] в пределах их погрешности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны аналитические УРС сапфира, кремнезема, периклаза и рутила в калорической форме для широкой области давлений и плотностей. Выполнено сопоставление с наиболее важными данными экспериментов по ударному сжатию кристаллических и пористых образцов, изоэнтропическому расширению и измерениям скорости звука в ударно-сжатом веществе. Получено хорошее согласие расчетных зависимостей и данных экспериментов, что позволяет эффективно использовать полученные УРС при проведении численного моделирования высокоэнергетических процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 21-72-20023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966, 688 с.
2. Фортон В.Е. Уравнения состояния вещества от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2012. 492 с.
3. Фортон В.Е. Физика высоких плотностей энергии. М.: Физматлит, 2013. 505 с.
4. Фортон В.Е. Мощные ударные волны на земле и в космосе. М.: Физматлит, 2018. 416 с.
5. Николаев Д.Н., Кулиш М.И., Дудин С.В. и др. Ударная сжимаемость монокристаллического кремния в диапазоне давления 280–510 ГПа // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 860.
6. Минцев В.Б. Динамические методы в физике неидеальной плазмы. Начало // ТВТ. 2021. Т. 59. № 6. С. 885.
7. Knudson M.D., Desjarlais M.P. Adiabatic Release Measurements in α -Quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -Quartz as a Shock Standard in the Multimegabar Regime // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 184107.
8. Ломоносов И.В., Фортон В.Е. Широкодиапазонные полумпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
9. Корнер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 686.
10. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии: Препринт № 35. М.: ИПМ АН СССР, 1975.
11. Mineral Physics & Crystallography: A Handbook of Physical Constants / Ed. T.J. Ahrens. V. 2. Washington, DC: AGU, 1995. 354 p.
12. Wackerle J. Shock-wave Compression of Quartz // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 3. P. 922.
13. Panero W.R., Benedetti L.R., Jeanloz R. Equation of State of Stishovite and Interpretation of SiO_2 Shock

- Compression Data // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2003. V. 108. № B1. P. ECV 5–1.
14. Millot M., Dubrovinskaia N., Černok A. et al. Shock Compression of Stishovite and Melting of Silica at Planetary Interior Conditions // *Science*. 2015. V. 347. № 6220. P. 418.
 15. Schoelmerich M.O., Tschentscher T., Bhat S. et al. Evidence of Shock-compressed Stishovite above 300 GPa // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1.
 16. Ададуров Г.А., Дремин А.Н., Першин С.В. и др. Ударное сжатие кварца // ПМТФ. 1962. № 4. С. 91.
 17. Альтиулер Л.В., Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. Ударное сжатие периклаза и кварца и состав нижней мантии Земли // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1965. № 10. С. 1.
 18. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А. и др. Динамическая сжимаемость кварца и кварцита при высоких давлениях // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1971. № 1. С. 13.
 19. Трунин Р.Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // *УФН*. 1994. Т. 164. № 11. С. 1215.
 20. Knudson M.D., Desjarlais M.P. Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. № 22. P. 225501.
 21. Desjarlais M.P., Knudson M.D., Cochrane K.R. Extension of the Hugoniot and Analytical Release Model of α -Quartz to 0.2–3 TPa // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. № 3. P. 035903.
 22. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А. Сжатие пористого кварца сильными ударными волнами // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1971. № 2. С. 33.
 23. Симаков Г.В., Трунин Р.Ф. Сжатие сверхпористого кремнезема в ударных волнах // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1990. № 11. С. 72.
 24. Vildanov V.G., Gorshkov M.M., Slobodnjukov V.M., Rushkovan E.H. Shock Compression of Low Initial Density Quartz at Pressures up to 100 GPa // *Shock Compression of Condensed Matter – 1995* (AIP Conf. Proc. 370) / Eds. Schmidt S.C., Tao W.C. AIP, 1996. V. 370. P. 121.
 25. Грязнов В.К., Николаев Д.Н., Терновой В.Я. и др. Генерация неидеальной плазмы путем ударноволнового сжатия высокопористого SiO₂-аэрогеля // *Хим. физика*. 1998. Т. 17. № 2. С. 33.
 26. Павловский М.Н. Измерение скорости звука в ударно-сжатых кварците, доломите, ангидрите, хлоридом натрия, парафине, плексигласе, полиэтилене и фторопласте-4 // ПМТФ. 1976. № 5. С. 136.
 27. McCoy C.A., Gregor M.C., Polsin D.N. et al. Measurements of the Sound Velocity of Shock-Compressed Liquid Silica to 1100 GPa // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. № 23. P. 235901.
 28. Подурец М.А., Симаков Г.В., Трунин Р.Ф. О фазовом равновесии в ударно-сжатом кварце и о характере кинетики фазового перехода // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1976. № 7. С. 3.
 29. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. by Marsh S.P. Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
 30. Erskine D. High Pressure Hugoniot of Sapphire // *High-Pressure Science and Technology-1993* (AIP Conf. Proc. 309) / Eds. Schmidt S.C., Shaner J.W., Samara G.A., Ross M. AIP, 1994. V. 309. P. 141.
 31. Альтиулер Л.В., Подурец М.А., Симаков Г.В., Трунин Р.Ф. Высокоплотные формы флюорита и рутила // ФТТ. 1973. Т. 10. № 5. С. 1436.
 32. McQueen R.G., Marsh S.P., Fritz J.N. Hugoniot Equation of State of Twelve Rocks // *J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. № 20. P. 4999.
 33. Duwal S., McCoy C.A., Weck P.F. et al. High-Precision Equation of State Data for TiO₂: A Structural Analog of SiO₂ // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. № 2. P. 024105.
 34. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Подурец М.А. Ударное сжатие пористого рутила // *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1974. № 12. С. 13.
 35. Root S., Shulenburger L., Lemke R.W. et al. Shock Response and Phase Transitions of MgO at Planetary Impact Conditions // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. № 19. P. 198501.
 36. McCoy C.A., Marshall M.C., Polsin D.N. et al. Hugoniot, Sound Velocity, and Shock Temperature of MgO to 2300 GPa // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 100. № 1. P. 014106.