

В. Н. ЖАРКОВ, В. П. ТРУБИЦЫН, И. А. ЦАРЕВСКИЙ

НУЛЕВЫЕ ИЗОТЕРМЫ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ КОСМОХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком М. А. Садовским 17 IV 1973)

При изучении строения и эволюции Земли и планет необходимо знать сжимаемость составляющих их веществ (H, He, Ne, Ar, Fe, H₂O, CH₄, NH₃, H₂S, MgO, FeO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO и т. д.) в диапазоне давлений от нуля до давления порядка 100 Мбар, которые возможны в центре Юпитера.

Область от сотен килобар до десятков мегабар является наиболее важной для планетофизики. Имеющиеся в литературе данные по сжимаемости многих из указанных выше соединений в этой области давлений недостаточно точны. Осложняющим обстоятельством является то, что при высоких давлениях вещества переходят в новые модификации, которые нельзя заранее предсказать, основываясь только на результатах при более низких

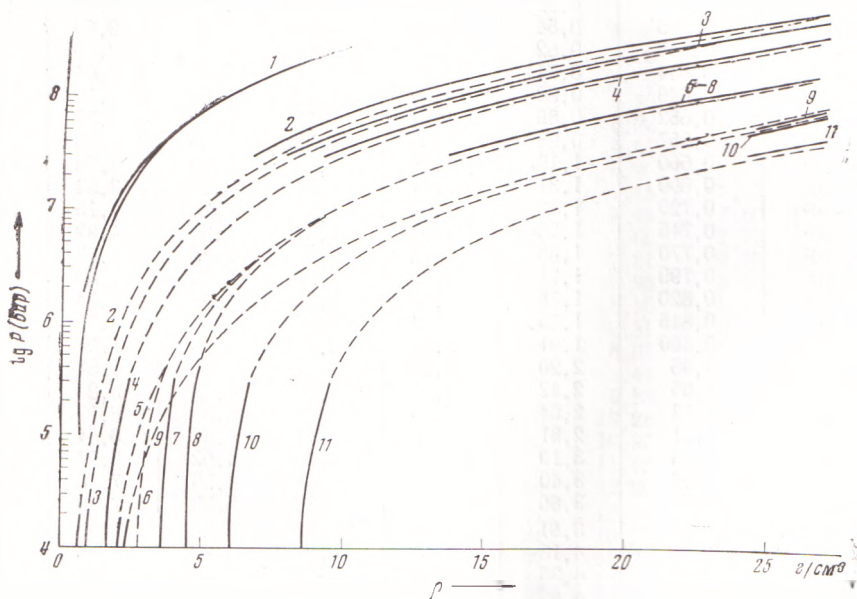


Рис. 1. Уравнения состояния космохимических соединений. 1 — H; 2 — CH₄; 3 — NH₃; 4 — H₂O (лед VII); 5 — Ne; 6 — H₂S; 7 — MgO, 8 — SiO₂ (стишовит); 9 — Ar; 10 — FeO; 11 — Fe

давлениях. При давлениях порядка $1 \cdot 10^9$ бар и выше свойства всех веществ унифицируются и их можно рассчитать по модели Томаса — Ферми — Дирака (ТФД). При относительно небольших давлениях нулевая изотерма веществ измеряется экспериментально.

В данной работе построены интерполяционные нулевые изотермы $\rho(P, T=0)$ фаз высокого давления для основных космохимических соединений. При низких давлениях использовались известные из литературы экспериментальные результаты. При сверхвысоких давлениях функции

$\rho(P)$ «сшивались» с соответствующими кривыми, рассчитанными по квантостатистической модели (к.с.м) ^(1, 2), которая обобщает модель ТФД путем учета квантовой поправки первого приближения и в отличие от последней дает правильное распределение электронной плотности как вблизи ядер, так и на периферии атомов.

Уравнения состояния соединений вычислялись в предположении аддитивности объемов элементов. При определении зависимости $\rho(P)$ водородных соединений H_2O , CH_4 , NH_3 и H_2S со стороны высоких давлений использовалось теоретически рассчитанное уравнение состояния металлического водорода ^(3, 4), имеющее несколько большую плотность, чем по к.с.м.

Предполагалось, что рассчитанная по к.с.м. функция $\rho(P)$ соответствует наиболее плотной фазе высокого давления для данного вещества. При низких давлениях путем анализа экспериментальных данных, где это возможно, также выделялась наиболее плотная фаза. Для ряда веществ эта фаза, очевидно, будет нестабильной или метастабильной.

Зависимость плотности

P , бар	H	He	CH_4	NH_3	H_2O	H_2S *	Ne
1	0,58	—	0,51	0,83	1,516	2,6	1,506
$1 \cdot 10^3$	0,617	0,32	0,54	0,86	1,57	2,64	1,60
$1 \cdot 10^4$	0,635	0,54	0,66	0,98	1,62	2,60	1,92
$2 \cdot 10^4$	0,640	0,62	0,74	1,06	1,67	2,90	2,07
$4 \cdot 10^4$	0,644	0,74	0,85	1,17	1,77	3,04	2,26
$6 \cdot 10^4$	0,648	0,82	0,94	1,26	1,86	3,16	2,41
$8 \cdot 10^4$	0,652	0,89	1,00	1,32	1,92	3,22	2,53
$1 \cdot 10^5$	0,657	0,95	1,06	1,38	1,99	3,33	2,63
$2 \cdot 10^5$	0,660	1,15	1,26	1,59	2,55	3,66	3,01
$3 \cdot 10^5$	0,690	1,31	1,41	1,74	2,43	3,94	3,31
$4 \cdot 10^5$	0,720	1,43	1,53	1,87	2,56	4,15	3,54
$5 \cdot 10^5$	0,745	1,53	1,63	1,97	2,68	4,32	3,76
$6 \cdot 10^5$	0,770	1,63	1,72	2,07	2,78	4,47	3,97
$7 \cdot 10^5$	0,790	1,71	1,80	2,16	2,88	4,60	4,13
$8 \cdot 10^5$	0,820	1,78	1,87	2,24	2,97	4,74	4,29
$9 \cdot 10^5$	0,845	1,85	1,94	2,33	3,06	4,85	4,48
$1 \cdot 10^6$	0,860	1,91	2,01	2,40	3,13	4,97	4,60
$1,5 \cdot 10^6$	0,95	2,20	2,28	2,72	3,46	5,54	5,24
$2 \cdot 10^6$	1,05	2,42	2,50	3,00	3,73	5,85	5,73
$2,5 \cdot 10^6$	1,13	2,64	2,70	3,22	3,98	6,19	6,14
$3 \cdot 10^6$	1,21	2,81	2,77	3,44	4,22	6,44	6,44
$4 \cdot 10^6$	1,33	3,10	3,17	3,79	4,62	6,97	6,97
$5 \cdot 10^6$	1,45	3,40	3,46	4,08	4,98	7,46	7,46
$6 \cdot 10^6$	1,57	3,66	3,72	4,36	5,38	7,89	7,89
$7 \cdot 10^6$	1,66	3,91	3,94	4,67	5,62	8,28	8,28
$8 \cdot 10^6$	1,75	4,13	4,13	4,95	5,87	8,65	8,65
$9 \cdot 10^6$	1,86	4,35	4,33	5,23	6,16	9,04	9,04
$1 \cdot 10^7$	1,93	4,55	4,50	5,48	6,37	9,40	9,40
$1,5 \cdot 10^7$	2,30	5,31	5,20	6,41	7,54	10,91	10,91
$2 \cdot 10^7$	2,65	6,18	5,85	7,20	8,52	12,36	12,36
$2,5 \cdot 10^7$	2,92	6,81	6,32	7,94	9,38	13,2	13,2
$3 \cdot 10^7$	3,18	7,44	7,03	8,57	10,13	14,4	14,4
$4 \cdot 10^7$	3,65	8,49	7,97	9,58	11,38	16,0	16,0
$5 \cdot 10^7$	4,12	9,48	8,79	10,50	12,45	17,4	17,4
$6 \cdot 10^7$	4,48	10,29	9,55	11,38	13,42	18,7	18,7
$7 \cdot 10^7$	4,84	11,10	10,26	12,03	14,3	19,1	19,1
$8 \cdot 10^7$	5,18	11,79	10,95	12,70	15,1	21,0	21,0
$9 \cdot 10^7$	5,55	12,48	11,58	13,4	15,7	22,1	22,1
$1 \cdot 10^8$	5,90	13,1	12,23	14,0	16,3	23,1	23,1
$1,5 \cdot 10^8$	7,22	16,0	14,7	16,8	19,8	26,8	26,8
$2 \cdot 10^8$	8,55	18,7	16,7	19,4	22,2	31,4	31,4

Примечание: Звездочкой отмечены вещества, уравнения состояния которых являются

Нулевая изотерма фазы высокого давления H_2O (лед VII) получена пересчетом экспериментальных данных (^{5, 6}) с поправкой на тепловое расширение с использованием при этом известных значений плотности ρ при давлениях 1 бар и 25 кбар (^{7, 8}). Так как для воды имеется наибольшее количество экспериментальных данных, то ее кривая $\rho(P)$ использовалась затем как калибровочная при определении нулевых изотерм плотных фаз CH_4 , NH_3 и H_2S . Кривые $\rho(P)$ для H_2S , FeS и CaO построены для предполагаемых нами, но еще экспериментально не найденных плотных фаз, которые пока можно рассматривать как гипотетические.

Для инертных газов в области низких давлений зависимость $\rho(P)$ рассчитывалась теоретически по потенциалам, определенным при давлениях, близких к нулевым, и по значениям статического сжатия.

Для MgO , FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe , Fe_2O_3 в области давлений ниже 1 Мбар использовались уравнения состояния, определенные методом потенциалов из статических и ударных экспериментов (^{9, 10}). При сравнении этих результатов с к.с.м. было обнаружено, что при $P > 1$ Мбар метод потенциалов

Таблица 1

(г/см³) от давления

Ar	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO *	Fe ₂ O ₃ *	FeO	FeS *	Fe
1,771	3,585	4,287	3,988	4,85	5,66	5,907	6,25	8,311
1,87	3,59	4,288	3,99	4,87	5,67	5,92	6,27	8,32
2,23	3,61	4,293	4,01	4,91	5,69	5,97	6,30	8,35
2,46	3,66	4,30	4,02	4,96	5,71	5,99	6,36	8,41
2,73	3,72	4,32	4,03	5,02	5,73	6,05	6,46	8,51
2,95	3,77	4,34	4,05	5,08	5,75	6,12	6,55	8,60
3,12	3,81	4,36	4,08	5,11	5,78	6,20	6,63	8,68
3,25	3,85	4,40	4,12	5,17	5,82	6,28	6,71	8,76
3,78	4,02	4,52	4,25	5,35	6,07	6,60	7,00	9,12
4,21	4,18	4,63	4,41	5,52	6,33	6,91	7,17	9,41
4,48	4,32	4,74	4,53	5,70	6,55	7,18	7,37	9,69
4,81	4,46	4,84	4,66	5,85	6,75	7,41	7,60	9,95
5,10	4,58	4,94	4,78	6,00	6,95	7,62	7,77	10,19
5,35	4,69	5,04	4,89	6,15	7,12	7,81	7,95	10,41
5,60	4,80	5,13	4,97	6,30	7,27	7,98	8,15	10,61
5,90	4,90	5,21	5,06	6,44	7,42	8,16	8,30	10,82
6,12	5,00	5,29	5,15	6,55	7,57	8,31	8,45	11,00
7,14	5,45	5,65	5,57	7,05	8,30	8,93	9,12	11,75
7,67	5,83	5,98	5,94	7,52	8,85	9,44	9,70	12,60
8,37	6,20	6,32	6,28	7,88	9,37	9,88	10,20	13,2
8,95	6,52	6,64	6,59	8,23	9,79	10,28	10,64	13,7
9,90	7,07	7,16	7,18	8,85	10,50	10,97	11,35	14,8
10,73	7,58	7,67	7,72	9,38	11,13	11,63	12,05	15,7
11,40	8,04	8,09	8,21	9,85	11,68	12,20	12,62	16,5
12,18	8,40	8,55	8,64	10,30	12,11	12,76	13,2	17,2
12,70	8,75	8,77	9,03	10,70	12,54	13,23	13,7	17,8
13,18	9,12	9,12	9,42	11,15	12,97	13,7	14,2	18,3
13,77	9,46	9,46	9,78	11,52	13,40	14,1	14,6	18,8
15,8	10,95	10,95	11,50	13,2	15,2	16,0	16,6	21,4
17,4	12,38	12,38	12,75	14,8	16,5	17,4	18,3	23,2
19,0	13,2	13,2	13,9	16,1	17,7	18,6	19,8	24,9
20,2	14,4	14,4	14,8	17,2	18,9	20,1	21,5	26,6
22,2	16,0	16,0	16,2	19,1	21,1	22,3	23,5	29,2
23,9	17,4	17,4	17,7	20,7	23,0	23,3	26,2	31,6
25,1	18,7	18,7	18,9	22,2	24,6	24,9	27,5	33,9
26,4	19,1	19,1	19,2	23,6	26,2	26,5	29,2	35,5
28,8	21,0	21,0	21,2	24,7	27,6	27,9	30,7	37,7
30,2	22,1	22,1	22,2	26,0	29,0	29,3	32,2	39,2
31,7	23,1	23,1	23,2	27,1	30,2	30,5	33,6	40,7
37,6	26,8	26,8	26,9	32,1	35,8	36,1	39,1	48,0
43,0	31,4	31,4	31,4	36,2	40,4	40,7	43,7	53,4

гипотетическим.

может завывать плотность вещества. Поэтому принятый в работе метод интерполяции исправляет уравнения состояния, определенные методом потенциалов при высоких давлениях.

Полученные интерполяционные кривые для зависимости плотности ρ от давления P при $T=0^\circ\text{K}$ представлены в табл. 1 и для некоторых веществ на рис. 1. Приведенные данные относятся только к фазам высокого давления, стабильным при $P>1$ Мбар для металлического водорода, $P>130$ кбар для железа, $P>25$ кбар для льда VII H_2O , $P>150$ кбар для SiO_2 (стишовита), выше десятков килобар для водородных соединений, выше сотен килобар для CaO и Fe_2O_3 .

Не исключена возможность фазовых переходов некоторых веществ в еще более плотные модификации. Основанием для этого утверждения служат недавнее указание ⁽¹¹⁾ о переходе стишовита SiO_2 в еще более плотную модификацию с плотностью $\rho=4,435$ г/см³, а также нерегулярности в поведении теоретических уравнений состояния некоторых элементов, приведенные в ⁽¹²⁾. Однако данный метод позволяет построить уравнения состояния этих новых модификаций, пользуясь кривыми, которые были получены ранее, и таким образом оценить некоторые характеристики этих новых модификаций такие, как модуль объемного сжатия, его производная по давлению и т. п., не дожидаясь данных эксперимента.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Киржниц, ЖЭТФ, 32, 115 (1957); Тр. Физ. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, 16, 3 (1961). ² Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина, ФТТ, 13, 2314 (1971). ³ В. П. Трубицын, Астр. журн., 48, № 2 (1971). ⁴ Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ, 61, 2429, (1971); 62, 1492 (1972). ⁵ М. Н. Rice, J. M. Walsh, J. Chem. Phys., 26, 824 (1957). ⁶ C. W. F. T. Pistorius, E. Rapoport, J. B. Clark, J. Chem. Phys., 48, 5509 (1968). ⁷ J. E. Bertie, L. D. Calvert, E. Whalley, Canad. J. Chem., 42, 1373 (1964). ⁸ B. Kamb, B. L. Davis, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 52, 1433 (1964). ⁹ В. Н. Жарков, В. А. Калинин, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, М., 1968. ¹⁰ В. Л. Паньков, Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и модели Земли, Кандидатская диссертация, ИФЗ АН СССР, 1972. ¹¹ В. Н. Герман, М. А. Подурец, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ, 64, 205 (1973). ¹² А. И. Воропинов, Г. М. Гандельман, В. Г. Подвальный, УФН, 100, 193 (1970).