Доклады Академии наук СССР
1975. Том 220, № 1

УДК 550.32

ГЕОФИЗИКА

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

ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком М. А. Садовским 6 V 1974)

1. Все термодинамические функции вещества можно получить, если известно его уравнение состояния $P=P(V, T)$ и теплоемкость $c=c(V, T)$. В приближении Дебая для твердых тел уравнение состояния имеет вид ([1])

$$P(V, T)=P(V, 0)+\gamma\frac{3kTN}{V}D\left(\frac{\theta}{T}\right), \tag{1}$$

где P — давление, V — объем, T — температура, k — постоянная Больцмана, N — полное число атомов, $D(\theta/T)$ — дебаевская функция, $\theta(V)$ — характеристическая температура, $\gamma(V)$ — параметр Грюнайзена.

Для сверхвысоких давлений $P>10^8$ бар нулевые изотермы $P(V, 0)$ вычислены в различных приближениях: Томаса — Ферми, Томаса — Ферми — Дирака и квантовостатистическим методом ([2]). При относительно меньших давлениях для многих веществ известны $P(V, 0)$ на основании статических ($P\leqslant 3\cdot 10^5$ бар) и ударных экспериментов ($P\leqslant 10^6$ бар). В промежуточной области $P(V, 0)$ получают путем интерполяции ([3]). Можно показать, что при $P>10^7$ бар результаты расчетов $P(V, 0)$ для сложных веществ в приближении аддитивности парциальных объемов практически совпадают с расчетами для среднего атомного номера $\bar{Z}$ и атомного веса $\bar{A}$.

Для таких термодинамических величин, как дебаевская температура θ, параметр Грюнайзена γ и коэффициент Пуассона σ в настоящее время для многих веществ имеется большая неопределенность в диапазоне давлений от кбар до Мбар, важном для геофизических и планетофизических применений. В работах ([4], [5]) сделана попытка получить некоторые из этих величин интерполяцией.

В настоящей работе предлагается интерполяционный способ получения всех термодинамических характеристик твердых тел путем «сшивания» экспериментальных данных при низких давлениях с термодинамическими расчетами в приближении Томаса — Ферми.

2. На рис. 1 для периклаза MgO и корунда Al_2O_3 приведены интерполяционные кривые для $\gamma(V)$, $\theta(V)$ и $\sigma(V)$, а также значения γ_1, θ_1 и σ_1, вычисленные для средних $\bar{Z}$ и $\bar{A}$ на основании работы ([6]) для элементов в приближении Томаса — Ферми. Кривые γ_2 и γ_3 получены при обработке экспериментальных данных соответственно в работах ([7]) и ([8]) для давлений $P\leqslant 10^6$ бар. Различие кривых γ_2 и γ_3 может характеризовать неопределенность имеющихся данных для $\gamma(V)$ при $P<10^6$ бар и их экстраполяций, например, по кривой γ_3.

Значение $x=V/V_0=\rho_0/\rho$ (V_0 и ρ_0 — соответственно объем и плотность при $P=1$ бар) порядка 10^{-2} соответствуют давлениям $P\sim 10^{10}$ бар, где приближение Томаса — Ферми должно быть достаточно точным. Поэтому кривая γ_3 и простая линейная экстраполяция кривой γ_2 в этой области не могут быть удовлетворительными. Точечными кривыми указаны возможные «сшивки» $\gamma(V)$ с γ_2 и γ_3 по ([7], [8]), если бы какая-либо из них оказалась более точной для $P<10^6$ бар. Согласованность интерполяционных кри-

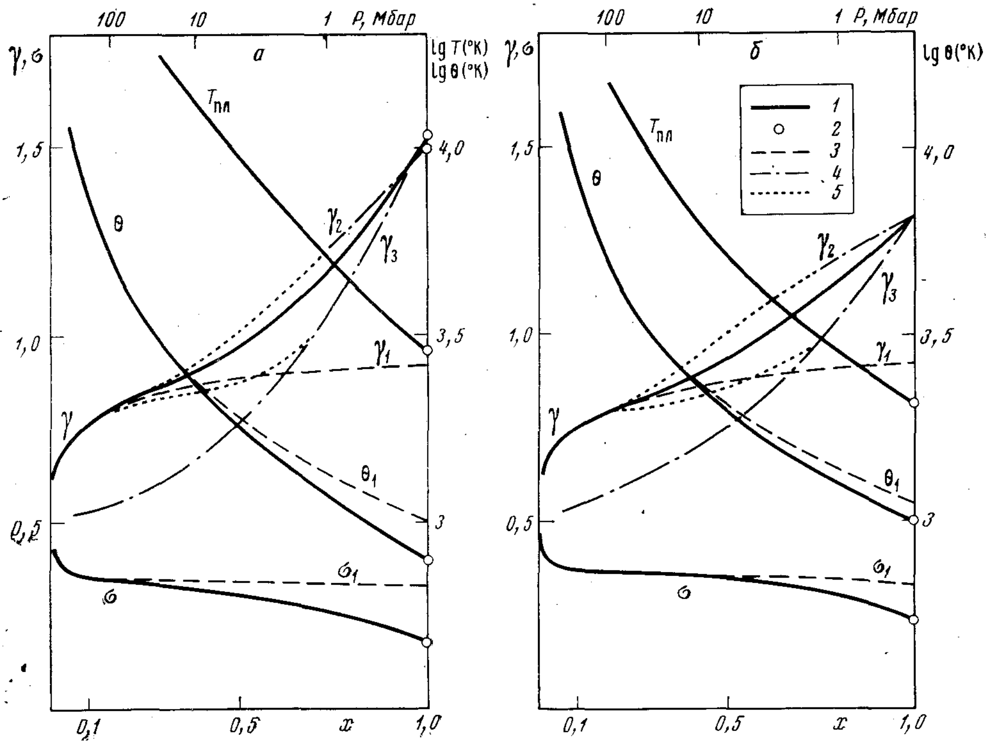

Рис. 1. Термодинамические характеристики для периклаза MgO (*а*) и корунда Al_2O_3 (*б*). *1* – интерполяционные значения, *2* – экспериментальные данные при $P=1$ бар, *3* – по модели Томаса – Ферми. *4* – экспериментальные данные ([7], [8]), *5* – экстраполяция данных ([7], [8]). $x=V/V_0$ – относительный объем

вых $\theta(V)$ и $\gamma(V)$ проверяется соотношением $\gamma=-d\ln\theta/d\ln x$. На рис. 1 приводятся кривые плавления $T(V)$, рассчитанные по формуле Линдемана ([1]) и интерполяционным кривым для дебаевских температур $\theta(V)$, показанных на рисунках.

3. Используемые в литературе приближенные формулы для теоретического расчета $\gamma(V)$ не дают хорошего согласия с экспериментом ([1]). В работе ([9]) получено выражение для $\gamma(V)$, обобщающее формулу Слейтера путем учета зависимости коэффициента Пуассона от объема $\sigma=\sigma(V)$:

$$\gamma=\gamma_S+\Delta\gamma, \qquad \gamma_S=-\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\frac{dK}{dP}, \tag{2}$$

где K – модуль сжатия.

Чтобы упростить выражение для $\Delta\gamma$, полученное в ([9]), разложим его в ряд по $(1-2\sigma)/(1-\sigma)$:

$$\Delta\gamma=\frac{1{,}5}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}\frac{d\sigma}{d\ln x}, \tag{3}$$

где опущены члены, дающие ошибку порядка 1%.

Интерполяционные $\gamma(x)$ хорошо согласуются с $\gamma(x)$, вычисленными по (2), (3) используя известные $K(P)$ ([3]) и «сшитые» $\sigma(x)$. Например, при $P=1$ бар имеем для MgO: $\gamma_S=2{,}14$; $\Delta\gamma=-0{,}64$; $\gamma_{эксп}=1{,}5$; для Al_2O_3: $\gamma_S=1{,}83$; $\Delta\gamma=-0{,}6$; $\gamma_{эксп}=1{,}3$. Экспериментальные данные взяты из работы ([10]). Параметр Грюнайзена, рассчитанный по обобщенной формуле Слейтера (2), (3), можно рассматривать как низкочастотный, акустический параметр Грюнайзена. Параметр Грюнайзена, рассчитанный по средней квадратичной частоте ([11]), можно рассматривать как высокочастотный параметр Грюнайзена. Так как низкие частоты «мягче», чем высокие, при $P<10^6$ бар, то при низких давлениях параметр Грюнайзена должен располагаться между низкочастотным и высокочастотным $\gamma(V)$. При высоких давлениях $P>10^7$ бар жесткость частот, по-видимому, нивелируется. Высокочастотные $\gamma(V)$ на рис. 1 не показаны. В области $x\leqslant 1$ это $\gamma(V)$ расположилось бы выше γ_2. С другой стороны, поскольку $\gamma_3(V)$ на рис. 1 идет ниже $\gamma(V)$, рассчитанного по обобщенной формуле Слейтера, то можно полагать, что $\gamma_3(V)$ дает значения параметра Грюнайзена меньшие, чем истинные.

Следует особо подчеркнуть, что величины, полученные интерполяционным способом, являются лишь осредненными, сглаженными. В некоторых диапазонах P и T возможны отклонения от них, в частности вблизи фазовых переходов ряд термодинамических величин будет иметь аномальный ход.

4. Зная $\theta(V)$ в дебаевском приближении, легко найдем $c(V, T)=c_D(\theta/T)$ и коэффициент теплового расширения твердых тел $\alpha(V, T)=\gamma c/KV$ во всем диапазоне давлений для температур ниже $T_{пл}$.

В кристаллах со сложной решеткой, например молекулярного типа, колебания групп атомов как целых и внутригрупповые колебания могут существенно различаться и характеризоваться своими специальными параметрами Грюнайзена. В этом случае полное эффективное γ зависит от способа осреднения и является функцией температуры. В частности, решеточное γ, дающее основной вклад в тепловое давление, не совпадает с термодинамическим параметром Грюнайзена. При высоких давлениях каждое γ нужно независимо интерполировать к одному γ, соответствующему атомной решетке по Томасу — Ферми.

Полученные интерполяционные характеристики γ, θ и σ оказываются самосогласованными и для других окислов, и для ионных кристаллов, а также для металлов и геофизических минералов. Интерполяционный способ позволяет весьма просто получить все термодинамические характеристики для многих твердых тел во всем диапазоне давлений от 1 бар до 10^9 бар практически с такой же точностью, с какой они известны в настоящее время для немногих веществ. Причем часто для выполнения интерполяционной процедуры, используя корректировку по известным родственным веществам, достаточно знать только одну экспериментальную точку при $P=1$ бар.

Точность предлагаемого интерполяционного способа в области давлений $P\sim10^3-10^7$ бар, важной для физики Земли, очевидно, будет расти по мере накопления экспериментальных данных со стороны низких давлений и уточнения томас-фермиевских расчетов спектра колебаний решетки путем учета квантовых поправок, например, в приближении квантово-статистической модели. Это позволит понизить давления, при которых сшиваются $\gamma(V)$ и $\theta(V)$, со стороны высоких давлений от $\sim10^9$ до 10^7-10^8 бар.

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

Поступило
24 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *В. Н. Жарков, В. А. Калинин*, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, «Наука», 1968. [2] *Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина*, ФТТ, т. 13, 2314 (1971). [3] *В. Н. Жарков, В. П. Трубицын, И. А. Царевский*, ДАН, т. 214, № 3 (1974). [4] *В. П. Трубицын*, ФТТ, т. 8, 862 (1966); т. 8, 3241 (1966). [5] *В. П. Трубицын*, Астрон. журн., т. 48, 390 (1971). [6] *В. П. Копышев*, ДАН, т. 161, № 5 (1965). [7] *В. Л. Паньков, В. А. Калинин*, Физика Земли, № 3 (1974). [8] *Л. В. Альтшулер, И. И. Шарипджанов*, Физика Земли, № 3, 11 (1971). [9] *В. Н. Жарков*, Изв. АН СССР, сер. геофизика, № 10, 1417 (1960). [10] *O. L. Anderson, E. Schreiber et al.*, Rev. Geophys., v. 6, 491 (1968). [11] *В. Н. Жарков*, ДАН, т. 154, № 2, 302 (1964).