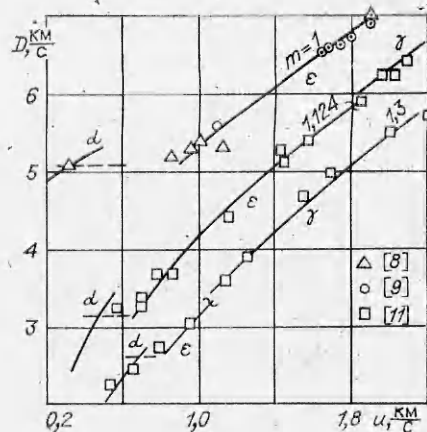


Р и с. 2



Р и с. 3

Проведенное обсуждение уравнений состояния показывает, что они могут быть использованы для анализа и численного моделирования фазовых переходов в волнах напряжений в широкой области изменения начальных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков А. В., Корнеев А. П., Симоненко В. Г. Численное моделирование фазовых переходов в ударных волнах.— Изв. АН СССР. МТТ, 1984, № 4.
2. Жданов В. А., Жуков А. В. Термодинамически полные уравнения состояния металлов (твердая фаза).— ПМТФ, 1978, № 5.
3. Джонсон П., Стейн Б., Дэвис Р. Температурная зависимость фазового перехода в железе при сжатии его ударными волнами.— В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965.
4. Bundy F. P. Pressure-temperature phase diagram of iron to 200 kbar, 900°C.— J. Appl. Phys., 1965, v. 36, N 2.
5. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении.— М.: Наука, 1979.
6. Giles P. M., Longenbach M. H., Marder A. R. High-pressure $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ martensitic transformation in iron.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, N 11.
7. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ.— М.: Мир, 1972.
8. Альтшулер Л. В., Чекин Б. С. Метрология высоких импульсных давлений.— В кн.: Докл. I Всесоюз. симпозиум по импульсным давлениям. М.: ВНИИФТРИ, 1974, т. 1.
9. Мак-Куин Р., Марш С. Уравнения состояния девятнадцати металлических элементов по ударно-волновым измерениям до 2 Мбар.— В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1975.
10. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ.— Л.: Химия, 1977.
11. Мак-Куин Р., Марш С., Тейлор Дж. и др. Уравнение состояния твердых тел по результатам исследований ударных волн.— В кн.: Высокоскоростные ударные явления. М.: Мир, 1979.

Поступила 6/III 1985 г.

УДК 539.21

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ БАРИЯ

А. А. Вааль, Д. Е. Чернов

(Томск)

Большая группа ионных кристаллов, имеющих при нормальных условиях структуру типа NaCl, представлена щелочно-галогенидными соединениями и шестнадцатью кристаллами халькогенидов щелочно-земельных металлов (окислами, сульфидами, селенидами, теллуридами). Анализ существующих экспериментальных данных

по сжатию ионных кристаллов показывает, что большинство из них под действием давления испытывают фазовый переход первого рода от структуры типа NaCl (фаза В1) к структуре CsCl (фаза В2). Многие теоретические работы по уравнениям состояния и фазовым переходам ионных соединений посвящены щелочно-галогидным кристаллам. Подобные теоретические расчеты для халькогенидов проведены лишь для оксидов [1—3]. Несомненный интерес представляет дальнейшее теоретическое исследование уравнений состояния статического и динамического сжатия халькогенидов щелочно-земельных металлов. Оно позволит установить общие закономерности поведения халькогенидов и проанализировать специфику их межчастичного взаимодействия в области высоких давлений.

В данной работе на основе предложенной в [1] функции энергии связи проводится расчет давлений фазовых переходов типа В1—В2, уравнений состояний гидростатического сжатия и ударных адиабат халькогенидов бария BaS, BaSe, BaTe в фазах В1 и В2.

Ударная адиабата $P_H(V)$ рассчитывается по формуле [4]

$$(1) \quad P_H(V) = \frac{P_x(V) + \gamma(V)[E_0 - U(V)]/V}{1 + \gamma(V)[V - V_0]/2V}$$

где $U(V)$, $P_x(V)$ — энергия и давление на нулевой изотерме; $\gamma(V)$ — коэффициент Грюнайзена; V_0 , E_0 — объем и внутренняя энергия свободного кристалла. Для расчета давлений фазовых переходов халькогенидов бария от структуры NaCl к структуре CsCl необходимо получить термодинамические потенциалы Гиббса Φ обеих фаз как функции давления. При температуре абсолютного нуля в пренебрежении энергии нулевых колебаний потенциал

$$(2) \quad \Phi = U(V) + P_x(V)V.$$

Зависимость объема кристалла от давления на нулевой изотерме определяется уравнением

$$(3) \quad P_x(V) = -dU(V)/dV_x$$

которое совместно с (2) позволяет найти давление P_n и скачок объема $\Delta V = (V_1 - V_2)/V_0$ в точке фазового перехода (V_1 , V_2 — объемы кристалла при P_n соответственно в фазах В1 и В2).

Согласно [1], функция энергии связи кристалла, образованного частицами разных сортов с учетом парных и тройных взаимодействий, имеет вид

$$(4) \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'l'' \\ kk'}} \varphi_{kk'}(r^{ll'kk'}) + \frac{1}{6} \sum_{\substack{l'l'' \\ kk'k''}} \Psi_{kk'k''}(r^{ll'kk'}, r^{l''lk''}, r^{l''l'k''k''}).$$

Здесь $r^{ll'kk'}$ — расстояние между частицами сорта k и k' , находящимися в элементарных ячейках l и l' ; φ , Ψ — соответственно потенциалы парных и трехчастичных взаимодействий. Парные взаимодействия аппроксимируются потенциалами Борна — Майера

$$\varphi(r) = \frac{e_k e_{k'}}{r} + A_{kk'} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{c_{kk'}}{r^6} - \frac{d_{kk'}}{r^8}$$

где e_k , $e_{k'}$ — заряды ионов сорта k и k' (в дальнейшем через $k = 1$ и 2 обозначаем соответственно положительный и отрицательный ионы); $c_{kk'}$, $d_{kk'}$ — константы диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий, значения которых для халькогенидов бария взяты из [5]; $A_{kk'}$, ρ — параметры. Для аппроксимации тройных взаимодействий применялись потенциалы вида [1]

$$\Psi_{kk'k''} = B_{kk'k''} \exp\left(-\frac{r^{ll'kk'} + r^{l''lk''} + r^{l''l'k''k''}}{3\rho}\right)$$

($B_{kk'k''}$ — параметры). При суммировании по кристаллической решетке потенциалов φ ввиду резкого уменьшения с увеличением расстояния между ионами энергии, связанной с силами отталкивания, в соответствующих членах (4) учитывались взаимодействия ближайших соседей. По тем же соображениям при суммировании тройных взаимодействий учитывались

Т а б л и ц а 1

Кристалл	10^{-16} Дж		10^{11} ρ, М	P_n , ГПа		ΔV, %	
	A_{12}	$-(B_{112} + B_{221})/2$		Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
BaS	5,158	0,5208	3,895	6,4	6,5	13,3	13,7
BaSe	4,723	0,2032	4,074	5,5	6,0	13,5	13,9
BaTe	4,545	0,0750	4,288	5,2	—	12,2	—

триплеты, конфигурация которых представляет собой равнобедренный прямоугольный треугольник для фазы В1 и равнобедренный треугольник для фазы В2. Две стороны треугольников равны кратчайшему расстоянию между ионами в соответствующей фазе. С учетом этого для определения трех неизвестных параметров модели сил связи A_{12} , ρ , $(B_{112} + B_{221})/2$ использовались экспериментальные характеристики свободных халькогенидов бария: энергии связи, постоянные решеток и модули объемного сжатия [6, 7]. В табл. 1 приведены параметры модели сил связи, а также давления перехода и скачки объема, рассчитанные при температуре абсолютного нуля. Рассчитанные уравнения состояния гидростатического сжатия как функции относительного сжатия V/V_0 совместно с имеющимися экспериментальными данными (○ — из [6], ● — из [8]; 1 — BaTe, 2 — BaSe, 3 — BaS) представлены на рис. 1. Как видно из табл. 1 и рис. 1, предложенная модель сил связи позволяет в хорошем согласии с опытом, так же как и в случае окислов [1], описать поведение BaS и BaSe в области низких и высоких давлений. В теллуриде бария наш расчет предсказывает фазовый переход типа В1 — В2 при давлении $P_n = 5,2$ ГПа, при этом скачок объема составляет 12,2%.

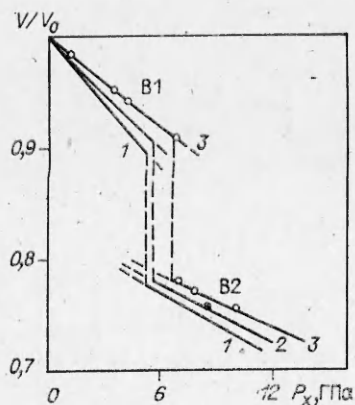
Для расчета ударных адиабат коэффициенты Грюнайтзена $\gamma(V)$ вычислялись по формуле Зубарева — Ващенко [9]. На рис. 2 показаны зависимости от давления коэффициентов Грюнайтзена (1 — BaS, 2 — BaTe, 3 — BaSe). Для всех исследуемых кристаллов γ убывают с ростом давления в обеих фазах, за исключением точки фазового перехода, где они скачком возрастают. Экспериментальные данные о $\gamma(V)$ халькогенидов бария нам неизвестны. Отметим, что аналогичный характер в поведении γ под действием давления установлен экспериментально для ряда щелочно-галогидных кристаллов [10]. На рис. 3 представлены полученные ударные адиабаты (1 — BaS, 2 — BaSe, 3 — BaTe) в фазах В1 и В2. Экспериментальные данные по ударному сжатию халькогенидов бария в литературе отсутствуют. Хорошее согласие с опытом рассчитанных $P_x(V)$, а также результаты, полученные ранее для окислов [1], позволяют надеяться на то, что ударные адиабаты данной работы правильно описывают действительное поведение халькогенидов бария в условиях ударного сжатия.

Ударные адиабаты рассматриваемых кристаллов позволили рассчитать соотношения между скоростью ударной волны D и массовой скоростью вещества u . Для расчета использованы следующие из законов сохранения соотношения

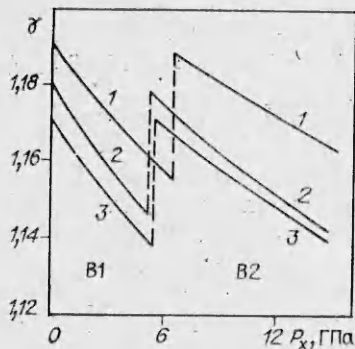
$$D(v) = v_0 \sqrt{P_H(v)/(v_0 - v)_x}$$

$$u(v) = \sqrt{P_H(v)(v_0 - v)_x}$$

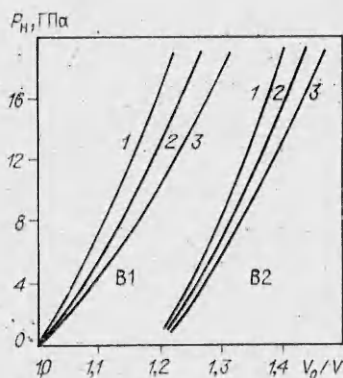
в которых $P_H(v)$ и v (удельный объем) взяты из наших расчетов. Связь между D и u интерполировалась функцией вида $D = a + bu + cu^2$:



Р и с. 1



Р и с. 2



Р и с. 3

Т а б л и ц а 2

Кристалл	Фаза В1			Фаза В2		
	<i>a</i> , км/с	<i>b</i>	<i>c</i> , (км/с) ⁻¹	<i>a</i> , км/с	<i>b</i>	<i>c</i> , (км/с) ⁻¹
BaS	3,789	1,005	0,017	1,178	2,882	-0,381
BaSe	3,050	1,291	0,006	1,362	2,211	-0,171
BaTe	2,709	1,300	0,000	1,004	2,755	-0,576

В табл. 2 приведены параметры a , b , c , найденные из рассчитанных скоростей D и u по методу наименьших квадратов для фаз В1 и В2. Как видно из табл. 2, связь между D и u для халькогенидов бария в отличие от оксидов [1] может интерполироваться в широком интервале скоростей функцией вида $D = a + bu$ только для фазы В1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вааль А. А., Жуков А. В., Конусов В. Ф. Ударные адиабаты оксидов щелочно-земельных металлов.— ПМТФ, 1980, № 3.
2. Вааль А. А., Конусов В. Ф. Полиморфные превращения в оксидах щелочно-земельных металлов.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 4.
3. Cohen A. J., Gordon R. G. Modified electron gas study of the stability, elastic properties and high-pressure behaviour of MgO and CaO crystals.— Phys. Rev. B.: Solid State, 1976, v. 14, N 10.
4. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
5. Agarwal G. G., Sharma O. P. et al. Analysis of crystal binding of alkali and alkaline earth chalcogenides.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, N 10.
6. Yamaoka S., Shinomura O. et al. Pressure-induced phase transformation in BaS.— Solid State Communications, 1980, v. 33, N 1.
7. Thakur K. P. Properties of 2 : 2 chalcogenide crystals with sodium chloride structure.— Aust. J. Phys., 1977, v. 30, N 3.
8. Grzybowski T. A., Rouff A. L. High-pressure phase transition in BaSe.— Phys. Rev. B., 1983, v. 27, N 10.
9. Ващенко В. Я., Зубарев В. Н. О коэффициенте Грюнайзена.— ФТТ, 1963, т. 5, вып. 3.
10. Boehler R., Ramakrishnan J. Experimental results on the pressure dependence of the Grüneisen parameter: a review.— J. Geophysical Res., 1980, v. 85, N B12.

Поступила 14/II 1985 г.