

УДК 532.593

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С УЧЕТОМ ИСПАРЕНИЯ, ДИССОЦИАЦИИ И ИОНИЗАЦИИ

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru  
Саровский физико-технический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 607186 Саров  
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва

На основе предложенной ранее модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для смеси построено широкодиапазонное полуэмпирическое уравнение состояния диоксида кремния с учетом испарения, диссоциации и ионизации. В пределе низких плотностей оно переходит в уравнение состояния смеси идеальных газов ионов и электронов по Саха. Дано описание модели и упрощающих расчеты предположений, использованных при построении уравнения состояния. Приведены значения определяющих параметров. Представлено сравнение результатов модельных расчетов с данными опытов по ударному сжатию сплошных и пористых образцов кварца, изоэнтропической разгрузке и др.

Ключевые слова: диоксид кремния, уравнение состояния, плотность, давление, температура, ударное сжатие, изоэнтропическая разгрузка, испарение, диссоциация, ионизация.

DOI 10.15372/FGV20160410

### ВВЕДЕНИЕ

Широкодиапазонное уравнение состояния (УРС) диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  требуется при решении задач, связанных с моделированием воздействия взрыва на силикатные среды, высокоскоростного соударения и др. В подобных процессах могут происходить ударно-волновое плавление исходно твердого кварца (кристаллического или аморфного), испарение жидкости, диссоциация и ионизация вещества.

Широкодиапазонные УРС конструируются различными модельными способами, имеющими полуэмпирический характер. Модели содержат свободные параметры, которые подбираются на основе описания экспериментальных данных. Среди подобных моделей более привлекательны те, которые при сравнительной простоте и малом числе подгоночных констант воспроизводят большой набор данных и имеют правильное асимптотическое поведение в предельных ситуациях, где применимы теоретические методы расчета УРС (например, модель Саха при малой плотности). Относительно широкодиапазонные полуэмпирические УРС диоксида кремния конструировались в работах [1–3].

Одними из основных данных, используемых при построении УРС при высоких давлениях ( $P \approx 1$  ТПа), являются результаты ударно-волновых экспериментов со сплошными образцами исходного  $\alpha$ -кварца (и кварцита), имеющими начальную плотность  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>. При разработке УРС [1–3] в качестве таких данных использованы результаты работы [4]. Позже эти данные были пересмотрены и в обновленном виде приведены, например, в справочнике [5]. Корректировка оказалась существенной: в диапазоне  $P \approx 300 \div 600$  ГПа значения плотности  $\rho$  уменьшились на  $\approx 5 \div 7$  %. Относительно недавно подробное изучение ударной сжимаемости кварца ( $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>) при  $P \approx 100 \div 1\,500$  ГПа выполнено в [6] (таблица данных представлена в [7]) и [8]. Результаты [6, 7] являются более точными по сравнению с [8] и в целом согласуются с данными [5]. В связи с этим представляется необходимой корректировка УРС [1–3] при высоком давлении по данным [5–7].

В настоящей работе построен обновленный вариант УРС [2]. УРС основывается на модифицированной модели Ван-дер-Ваальса (ВдВ) для химически и ионизационно реагирующих смесей [9–13]. Модификация модели ВдВ расширяет ее применимость в область высокой плотности. При построении модельного УРС

вещество рассматривается как смесь молекулярных компонентов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{O}_2$ , атомарных компонентов  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$ , ионов  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ , ...,  $\text{Si}^{14+}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ , ...,  $\text{O}^{8+}$  и электронов  $e$ . УРС отражает испарение, диссоциацию и ионизацию вещества (равновесные концентрации перечисленных выше компонентов зависят от термодинамических параметров). Учитывается только термическая ионизация, характерная для вещества в газообразном состоянии, но не «ионизация давлением». При малой плотности УРС переходит в УРС Саха. В использованном упрощенном подходе твердое и жидкое состояния вещества не различаются и описываются осредненно в однофазном приближении. В области сравнительно низких значений давления ( $P < 100$  ГПа) и температуры  $T$  (сотни и первые тысячи градусов Кельвина) часть модельных параметров УРС [2] подбирали исходя из воспроизведения экспериментальных данных по ударному сжатию плавленого кварца плотностью  $\rho_0 = 2.204$  г/см<sup>3</sup>. В настоящей работе в аналогичных условиях УРС ориентирован на описание результатов ударно-волнового эксперимента с образцами плотностью  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>.

Ниже представлены основные определяющие модельные выражения для смеси (подробности модифицированной модели ВдВ см. в [9–13]) и упрощающие предположения, использованные при построении УРС диоксида кремния.

### МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ВдВ ДЛЯ СМЕСИ

Модельное выражение для свободной энергии  $F$  многокомпонентной смеси имеет следующую параметрическую (с использованием промежуточной переменной  $P^{rep}$ ) форму представления:

$$F = E^{rep}(P^{rep}, T, \{N\}) + E^{att}(V, T, \{N\}) - kT \sum_{i=1}^{n_f} N_i \ln \left( \frac{eNT^{5/2} \sigma_i(T) r_i}{N_i P^{rep}} \right) + \sum_{i=1}^{n_f} N_i \varepsilon_{0,i}, \quad (1)$$

$$V = V_C(P^{rep}, T, \{N\}) + \frac{NkT}{P^{rep}}, \quad (2)$$

где

$$E^{rep} =$$

$$= - \int_0^{P^{rep}} \left( \frac{\partial V_C(P^{rep}, T, \{N\})}{\partial P^{rep}} \right)_{T, \{N\}} dP^{rep}, \quad (3)$$

$$E^{att} = - \int_{\infty}^V P^{att}(V, T, \{N\})_{T, \{N\}} dV. \quad (4)$$

Здесь  $e = 2.718 \dots$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $i$  — номер сорта частицы,  $n_f$  — полное количество сортов частиц (число рассматриваемых компонентов) в смеси,  $\{N\}$  — состав смеси (совокупность всех значений числа частиц  $N_i$ , содержащихся в рассматриваемом

объеме  $V$ ),  $N = \sum_{i=1}^{n_f} N_i$  — полное число

частиц,  $r_i = k^{5/2} (m_i / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$  ( $\hbar$  — постоянная Планка,  $m_i$  — масса  $i$ -й частицы),  $\varepsilon_{0,i}$  — энергия индивидуальной  $i$ -й частицы в разреженном ( $V \rightarrow \infty$ ) состоянии вещества при  $T = 0$  К,  $\sigma_i(T)$  — внутренняя статистическая сумма (с отсчетом энергии относительно  $\varepsilon_{0,i}$ ) индивидуальной  $i$ -й частицы,  $P^{att}(V, T, \{N\})$  ( $\leq 0$ ) — «давление притяжения» (эмпирическая функция),  $P^{rep}$  ( $\geq 0$ ) — «давление отталкивания» (полное давление равно их сумме, см. далее (5)). В исходной модели ВдВ для индивидуальной (однокомпонентной) жидкости  $P^{att} = -a(N_0/V)^2$ , где  $N_0 = \text{const}$ ,  $a$  — постоянная притяжения,  $V_C(P^{rep}, T, \{N\})$  — коволюм («собственный» объем частиц, эмпирическая функция). В модели ВдВ  $V_C = \text{const}$ . В модифицированной модели ВдВ основной причиной изменения коволюма считается давление  $P^{rep}$  (с увеличением  $P^{rep}$  величина  $V_C$  уменьшается). Благодаря этой зависимости модель применима при повышенной плотности вещества (в частности, реализуемой при ударном сжатии). Дополнительно учтена возможная зависимость  $V_C$  от  $T$  и  $\{N\}$ . Интегралы (3), (4) берутся при  $T = \text{const}$  и всех  $N_i = \text{const}$ .

Наиболее удобными переменными модели (1), (2) являются величины  $P^{rep}$ ,  $T$ ,  $N_i$ . Модель конкретизируется функциями и параметрами  $V_C(P^{rep}, T, \{N\})$ ,  $P^{att}(V, T, \{N\})$ ,  $\sigma_i(T)$ ,  $\varepsilon_{0,i}$ . Если они определены, то сначала по заданным значениям  $P^{rep}$ ,  $T$ ,  $N_i$  по формуле (2) находится  $V$ , после чего по формуле (1) определяется  $F$ . Реализация этой процедуры позволяет осуществить переход к обычным для  $F$  переменным  $V$ ,  $T$ ,  $\{N\}$ .

Из (1), (2) следует выражение для давления

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\{N\}} = P^{rep} + P^{att}(V, T, \{N\}). \quad (5)$$

Совместно уравнения (2), (5) определяют термическую связь величин  $P, V, T, \{N\}$ . Для индивидуальной жидкости в случае  $V_C = \text{const}$  и  $P^{att} = -a(N_0/V)^2$  уравнения (2), (5) записываются в виде  $V = V_C + N_0kT/P^{rep}$ ,  $P = P^{rep} - a(N_0/V)^2$ . Подстановка полученной из первого уравнения величины  $P^{rep}$  во второе дает термическое УРС ВдВ:  $P = N_0kT/(V - V_C) - a(N_0/V)^2$ .

Для энтропии  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\{N\}}$  и химических потенциалов  $\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{V,T,j \neq i}$  ( $j \neq i$  означает, что производная вычисляется при всех  $N_i = \text{const}$ , за исключением  $j = i$  из (1), (2) следуют выражения

$$S = -\int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_C}{\partial T}\right)_{P^{rep},\{N\}} dP^{rep} + \int_{-\infty}^V \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial T}\right)_{V,\{N\}} dV + k \sum_{i=1}^{n_f} N_i \ln \frac{NT^{5/2}\sigma_i(T)r_i}{N_i P^{rep}} + k \sum_{i=1}^{n_f} N_i \frac{d \ln(T^{5/2}\sigma_i(T)r_i)}{d \ln T}, \quad (6)$$

$$\mu_j = \varphi_j(P^{rep}, T, \{N\}) - \xi_j(V, T, \{N\}) - kT \ln(N/N_j) + kT \ln(P^{rep}) + \psi_j(T) + \varepsilon_{0,j}, \quad (7)$$

где

$$\varphi_j = \int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_C}{\partial N_j}\right)_{P^{rep},T,j \neq i} dP^{rep}, \quad (8)$$

$$\xi_j = \int_{-\infty}^V \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial N_j}\right)_{V,T,j \neq i} dV, \quad (9)$$

$$\psi_j = -kT \ln(T^{5/2}\sigma_j(T)r_j). \quad (10)$$

По переменным  $P^{rep}, T, N_i$  значения  $P$  (5),  $S$  (6),  $\mu_j$  (7), внутренней энергии  $E = F + TS$  и т. д. рассчитываются, как и в случае  $F$ , с использованием величины  $V$ , определяемой по этим переменным из (2).

В пределе  $V \rightarrow \infty, T = \text{const}$  (тогда  $P^{att} \rightarrow 0, P^{rep} \rightarrow P, V_C \ll V, P = NkT/V$ ) формула (1) переходит в выражение для  $F$  смеси идеальных газов, определяемое статистической термодинамикой (сумма двух последних слагаемых в (1) с учетом связи  $P^{rep} = P = NkT/V$ ). Из условия этого перехода выбраны константы интегрирования в (3), (4).

В состоянии термодинамического равновесия состав смеси  $\{N\}$  зависит от двух термодинамических переменных. Уравнения для определения равновесных значений  $N_i$  (равновесного состава  $\{N\}$ ) могут быть получены из условия минимума  $F$  при  $V = \text{const}, T = \text{const}$  с привлечением уравнений баланса (массы и электронейтральности). Они имеют вид

$$\sum_r \nu_{nr} \mu_r = \sum_s \nu_{ns} \mu_s, \quad (11)$$

где  $n$  — номер реакции (например,  $\text{SiO}_2 = \text{SiO} + 0.5\text{O}_2$  или  $\text{Si} = \text{Si}^+ + e$ ),  $r$  — индекс исходных продуктов реакции ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{Si}$ ),  $s$  — индекс конечных продуктов ( $\text{SiO}, \text{O}_2$  или  $\text{Si}^+, e$ ),  $\nu_{nr}, \nu_{ns}$  — стехиометрические коэффициенты. Подстановка выражений (7)–(10) в (11) приводит к следующей системе уравнений для равновесных концентраций  $n_r = N_r/N, n_s = N_s/N$ :

$$\prod_s n_s^{\nu_{ns}} / \prod_r n_r^{\nu_{nr}} = (P^{rep})^{(\sum_r \nu_{nr} - \sum_s \nu_{ns})} \times \exp \frac{\Delta\varphi_n + \Delta\psi_n - \Delta\xi_n + \Delta\varepsilon_{0,n}}{kT}, \quad (12)$$

где

$$\Delta\varphi_n(P^{rep}, T, \{N\}) = \sum_r \nu_{nr} \varphi_r - \sum_s \nu_{ns} \varphi_s, \quad (13)$$

$$\Delta\xi_n(V, T, \{N\}) = \sum_r \nu_{nr} \xi_r - \sum_s \nu_{ns} \xi_s, \quad (14)$$

$$\Delta\psi_n(T) = \sum_r \nu_{nr} \psi_r - \sum_s \nu_{ns} \psi_s, \quad (15)$$

$$\Delta\varepsilon_{0,n} = \sum_r \nu_{nr} \varepsilon_{0,r} - \sum_s \nu_{ns} \varepsilon_{0,s}. \quad (16)$$

Здесь  $\varphi$  находят по формуле (8),  $\xi$  — (9),  $\psi$  — (10). Независимыми переменными в уравнениях (12) являются  $P^{rep}$ ,  $T$ . Входящая в (14) величина  $V$  определяется по формуле (2).

Для смеси, элементный состав которой содержит  $n_p$  частиц (для диоксида кремния  $n_p = 3$  — атомы Si, O и электроны  $e$ ), система (12) содержит  $n_f - n_p$  независимых уравнений. Число неизвестных в ней (все  $N_i$  и  $N$ ) равно  $n_f + 1$ . При определении равновесного состава  $\{N\}$  на основе уравнений (12) к ним добавляются уравнение

$$N = \sum_{i=1}^{n_f} N_i \quad (17)$$

и уравнения баланса (число которых равно  $n_p$ )

$$\sum_{i=1}^{n_f} n_{ip} N_i = N_{0,p}. \quad (18)$$

Здесь  $n_{ip}$  — число  $p$ -х элементных частиц в частице  $i$ -го сорта (например,  $n_{\text{SiO}_2, \text{O}} = 2$  — два атома O в молекуле  $\text{SiO}_2$ ,  $n_{\text{Si}^+, e} = -1$  — минус один электрон в ионе  $\text{Si}^+$  и т. д.),  $N_{0,p} = \text{const}_p$  — заданное количество тяжелых элементных частиц (в данном случае Si и O) в смеси фиксированной массы (например, в 1 г; тогда  $F$ ,  $V$ ,  $V_C$  в (1), (2) и другие экстенсивные величины являются удельными),  $N_{0,e} = 0$  — условие электронейтральности.

В пределе  $V \rightarrow \infty$ ,  $T = \text{const}$  в уравнениях (12)  $\Delta\varphi_n = 0$ ,  $\Delta\xi_n = 0$  и с учетом связи  $P^{rep} = P = NkT/V$  они переходят в уравнения, определяющие равновесный состав смеси идеальных газов [14, 15] (когда диссоциация завершена и существенна только ионизация, они представляют собой уравнения Саха).

### КОНКРЕТИЗАЦИЯ МОДЕЛИ УРС ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И МОДЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

При построении УРС диоксида кремния на основе модели (1), (2) для коволюма смеси использовалось выражение

$$V_C = \sum_m \left( v_{C,m}(P^{rep}, T) \sum_{j=0}^{z_m} N_{j,m} \right). \quad (19)$$

Здесь компонент сорта  $i$  обозначается двойным индексом — массы  $m$  и заряда  $j$ ;  $v_{C,m}$  — коволюм (эмпирическая функция) нейтрального  $m$ -компонента в расчете на одну частицу.

Внутреннее суммирование в (19) по  $j$  проводится по всем ионам, характеризуемым  $m = \text{const}$  ( $j = 0$  — нейтральные атом или молекула,  $z_m$  — максимальная кратность иона массой  $m$ , рассматриваемая при расчетах). Внешнее суммирование в (19) проводится по всем нейтральным частицам массой  $m$ . При записи коволюма в виде (19) функции  $\Delta\varphi_n$  (13) равны

$$\Delta\varphi_n = \int_0^{P^{rep}} \left( \sum_{k(\neq e)} \nu_{(0,k),k} v_{C,k}(P^{rep}, T) - \sum_{l(\neq e)} \nu_{(0,l),l} v_{C,l}(P^{rep}, T) \right) dP^{rep}, \quad (20)$$

где  $k, l$  — индексы массы частиц в левой и правой частях уравнений равновесия (11); учтено, что  $\nu_{(j,k)} = \nu_{(0,k)}$ ,  $\nu_{(j,l)} = \nu_{(0,l)}$  для произвольного  $j$ . Они не зависят от  $\{N\}$  (только от  $P^{rep}$  и  $T$ ), что упрощает уравнения (12).

Притяжение смеси представлялось выражением

$$P^{att} = -a(T) \left( \frac{1}{V} \sum_{p=1}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_f} n_{ip} N_i \right)^d, \quad (21)$$

где  $a(T)$  — эмпирическая функция температуры,  $d = \text{const}$  ( $\approx 2$ ). Поскольку в реакциях (11) сохраняется количество элементных частиц  $\left( \sum_r \nu_{nr} n_{rp} = \sum_s \nu_{ns} n_{sp} \right)$ , при записи притяжения в виде (21) в уравнениях (12)  $\Delta\xi_n = 0$  и эти уравнения упрощаются (их решение теперь не требует привлечения уравнения (2) для  $V$ ). С учетом (18) в выражении (21) двойная сумма равна постоянной величине, что приводит к независимости  $P^{att}$  от  $\{N\}$ .

При коволюме (19) и притяжении (21) уравнения (12) в переменных  $P^{rep}$ ,  $T$  аналогичны уравнениям для равновесных концентраций в смеси идеальных газов в переменных  $P$ ,  $T$ . Совместно с (17), (18) они решаются численно методом последовательных приближений (при заданных  $P^{rep}$ ,  $T$ ). Здесь для этого применялся метод, предложенный в [15] для идеально-газовых смесей. После расчета равновесных значений  $N_i(P^{rep}, T)$  описанным выше способом находятся величины  $V$ ,  $F$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $E$  смеси при ее термодинамическом равновесии. В результате устанавливается УРС, определяющие связи которого могут быть представлены в

Таблица 1

Параметры молекулярных частиц

Компонент	$H_0$ , кДж/моль	$g_0$	$\theta_{rot}$ , К	$p$	$\theta_{vib}$ , К	$\theta_{vib,2}$ , К	$\theta_{vib,3}$ , К
SiO <sub>2</sub>	−320.7	1	0.3	2	1 381	547	1 942
SiO	−100.0	1	1.0	1	1 787	—	—
Si <sub>2</sub>	561.3	3	0.3	2	735	—	—
O <sub>2</sub>	0	3	2.1	2	2 230	—	—

различном виде, например функциями  $P(\rho, T)$ ,  $E(\rho, T)$ ,  $S(\rho, T)$ . Они, как и подобные связи для многокомпонентной смеси идеальных газов, не являются аналитическими.

В статсуммах  $\sigma_i(T)$ , входящих в (1), учитывалось только основное электронное состояние частиц (со статвесом  $g_{0,i}$ ). Для атомов, ионов и электронов  $\sigma(T) = g_{0,i}$ . Колебания и вращение молекул описывались моделью жесткий ротатор — гармонический осциллятор [16]. Для них (опуская нижний индекс  $i$ )

$$\sigma = g_0 \sigma_{rot} \sigma_{vib}, \quad (22)$$

где  $\sigma_{rot}$ ,  $\sigma_{vib}$  — вращательная и колебательная статсуммы. Квантовые эффекты вращения не учитывались,  $\sigma_{rot}$  определялась квазиклассическим выражением

$$\sigma_{rot} = \frac{T}{p\theta_{rot}}, \quad (23)$$

где  $\theta_{rot}$  — характеристическая вращательная температура,  $p$  — параметр симметрии молекулы. Для двухатомных молекул колебательная статсумма гармонического осциллятора равна

$$\sigma_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-\theta_{vib}/T)}, \quad (24)$$

где  $\theta_{vib}$  — характеристическая колебательная температура. Для трехатомных линейных молекул (к ним относится молекула SiO<sub>2</sub> [17]) величина  $\sigma_{vib}$  определяется произведением четырех выражений вида (24), два из которых одинаковые ( $\sigma_{vib}$  определяется тремя частотами  $\theta_{vib,1}$ ,  $\theta_{vib,2}$ ,  $\theta_{vib,3}$ ).

Использованные (приняты на основе данных [17–20]) для рассматриваемых в УРС компонентов значения  $\varepsilon_0$  в (1) и параметры в формулах (22)–(24) содержатся в табл. 1 и 2. В них вместо  $\varepsilon_0$  приводится характеристика  $H_0 = N_A \varepsilon_0$  (где  $N_A$  — число Авогадро), представляющая собой молярную энтальпию компонента

Таблица 2

Параметры атомов, ионов и электронов

Компонент	$H_0$ , кДж/моль	$g_0$
Si	445.7	9
Si <sup>+</sup>	1 232	6
Si <sup>2+</sup>	2 808	1
Si <sup>3+</sup>	6 038	2
Si <sup>4+</sup>	10 392	1
Si <sup>5+</sup>	26 496	6
Si <sup>6+</sup>	46 276	9
Si <sup>7+</sup>	70 049	4
Si <sup>8+</sup>	99 320	9
Si <sup>9+</sup>	133 181	6
Si <sup>10+</sup>	171 893	1
Si <sup>11+</sup>	217 839	2
Si <sup>12+</sup>	268 317	1
Si <sup>13+</sup>	503 417	2
Si <sup>14+</sup>	761 239	1
O	246.8	9
O <sup>+</sup>	1 560	4
O <sup>2+</sup>	4 947	9
O <sup>3+</sup>	10 245	6
O <sup>4+</sup>	17 711	1
O <sup>5+</sup>	28 696	2
O <sup>6+</sup>	42 017	1
O <sup>7+</sup>	113 321	2
O <sup>8+</sup>	197 364	1
e	0	2

Таблица 3

Параметры коволюмных функций компонентов

Параметр	SiO <sub>2</sub>	SiO	O <sub>2</sub>	Si
$V_{00}$ , см <sup>3</sup> /г	0.36364	0.31250	0.67659	0.42553
$A$	20.8264	13.8585	0.67483	7.09858
$\alpha$	3.79770	4.66926	7.74795	5.38997
$P_1^{rep}$ , ГПа	41.6529	62.3631	39.8147	28.3943
$A_1$	$1.46257 \cdot 10^7$	$7.91415 \cdot 10^9$	$-2.66899 \cdot 10^{11}$	-10.8144
$N_1$	6.14511	6.80575	10.1072	2.31347
$B_1$	0.87188	0.40943	0.87637	0.81869
$M_1$	0.29000	0.16500	0.27300	0.28000
$P_2^{rep}$ , ГПа	1457.85	291.028	404.895	354.929
$A_2$	-52.2324	-41.6921	-41.0708	-38.3890
$N_2$	0.71165	0.67882	0.68064	0.66577
$B_2$	31.5000	31.4900	31.5500	31.4500
$M_2$	0.60000	0.60000	0.60000	0.60000

при  $V \rightarrow \infty$  и  $T = 0$  К. Для молекулы SiO<sub>2</sub> (см. табл. 1)  $\theta_{vib} = \theta_{vib,1}$ . В ее характеристику  $\sigma_{vib}$  входят два одинаковых сомножителя, определяемых частотой  $\theta_{vib,2}$  (см. табл. 1).

Конкретизация выражения (19) требует задания коволюмов  $v_{C,m}(P^{rep}, T)$  для компонентов SiO<sub>2</sub>, SiO, Si<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Si, O. Зависимость  $v_{C,m}$  от  $T$  не учитывалась. Коволум названных компонентов  $V_C(P^{rep})$  (в расчете на 1 г) при относительно небольших давлениях  $0 < P^{rep} < P_1^{rep}$  ( $P_1^{rep} = \text{const}$ ) представлялся функцией

$$V_C = V_{00} \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{P^{rep}}{A} \right), \quad (25)$$

где  $V_{00}$ ,  $A$ ,  $\alpha = \text{const}$ . В интервале  $P_1^{rep} < P^{rep} < P_2^{rep}$  ( $P_2^{rep} = \text{const}$ ) он задавался в виде

$$V_C = \frac{A_1}{(P^{rep})N_1} + \frac{B_1}{(P^{rep})M_1}, \quad (26)$$

где  $A_1$ ,  $N_1$ ,  $B_1$ ,  $M_1 = \text{const}$ . При  $P^{rep} > P_2^{rep}$  для него использовалась формула, аналогичная (26),

$$V_C = \frac{A_2}{(P^{rep})N_2} + \frac{B_2}{(P^{rep})M_2}, \quad (27)$$

где  $A_2$ ,  $N_2$ ,  $B_2$ ,  $M_2 = \text{const}$ . Выражения (25) и (26) «сшивались» между собой по значениям

функций и их первых производных при  $P^{rep} = P_1^{rep}$ . Аналогичная процедура реализована для выражений (26) и (27) при  $P^{rep} = P_2^{rep}$ . Функции (25)–(27) удобны тем, что с ними интеграл (3) вычисляется аналитически. И использованные для компонентов SiO<sub>2</sub>, SiO, O<sub>2</sub>, Si значения параметров в (25)–(27) приведены в табл. 3. В модельном УРС полагается, что коволюмная функция  $V_C(P^{rep})$  для компонента Si<sub>2</sub> такая же, как и для Si, а для O она совпадает с O<sub>2</sub> (в расчете на 1 г вещества компонента в обоих случаях).

Притяжение (21) представлено формулой

$$P^{att}(V, T) = A \frac{\gamma \exp(-\lambda T) + 1}{\gamma + 1} \left( \frac{V_{00}}{V} \right)^d \quad (28)$$

с константами  $A = 20.8264$ ,  $\gamma = 3$ ,  $\lambda = 0.00026$ ,  $V_{00} = 0.36364$  см<sup>3</sup>/г,  $d = 1.65320$  ( $P^{att}$  — ГПа,  $V$  — см<sup>3</sup>/г). При этом интеграл (4) вычислялся аналитически.

Параметры коволюмов компонентов SiO<sub>2</sub>, SiO, O<sub>2</sub>, Si в (25)–(27) выбирали исходя из возможности оптимального описания экспериментальной ударной адиабаты кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>. При этом для Si и O<sub>2</sub> учитывались имеющиеся данные по их ударной сжимаемости в конденсированном состоянии. При выборе коволюма SiO<sub>2</sub> и параметров притяжения в (28) привлекались данные по плотности,

сжимаемости и испарению кварца. Ковольномная зависимость компонента SiO была полностью эмпирической.

Так же как и в УРС ВдВ, в рассматриваемом УРС относительно низкотемпературные изотермы (при температуре меньше критического значения  $T_{cr}$ ) в некотором интервале  $V$  ведут себя немонотонно. Это позволяет с привлечением правила площадей Максвелла определить положение модельной кривой испарения. Значения  $T_{cr}$ ,  $P_{cr}$  и  $\rho_{cr}$  в критической точке фазового перехода жидкость — газ находятся из условий  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ .

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Далее приведены (в том числе) результаты модельного описания экспериментальных данных по ударному сжатию сплошного ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ) и исходно пористого кварца (в обоих случаях  $P_0 \approx 0.1 \text{ МПа}$ ,  $T_0 \approx 293 \text{ К}$ ). Расчетные ударные зависимости  $P(\rho)$  определялись в результате решения уравнения [14]

$$E = E_0 + P \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (29)$$

Здесь  $E$ ,  $P$ ,  $\rho$  — характеристики УРС. Влиянием начальной плотности пористых образцов на начальную энергию  $E_0$  пренебрегали [14]. Она принималась равной расчетному значению  $E = -14.73 \text{ кДж/г}$ , соответствующему  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ,  $P_0 = 0.1 \text{ МПа}$  ( $T_0 = 293 \text{ К}$ ).

На рис. 1 представлены данные [5–7] по ударному сжатию кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ , описанные с помощью УРС [2] и УРС настоящей работы. В последнем случае согласие с рассматриваемым экспериментом значительно лучше. На рис. 1 показаны также данные [5] по ударному сжатию пористого кварца плотностью  $\rho_0 = 1.35, 1.75 \text{ г/см}^3$ . Эти опыты являются «относительными», их интерпретация (результат по сжимаемости кварца) зависит от используемого в расчетах методом отражения УРС алюминия, образец («экран») которого примыкал к исследуемому образцу пористого кварца (в каждом из опытов измеряются волновые скорости  $D$  в обоих образцах). УРС Al при  $P \geq 1 \text{ ТПа}$  известно не вполне определенно. Поэтому, наряду с данными по ударному сжатию пористого кварца

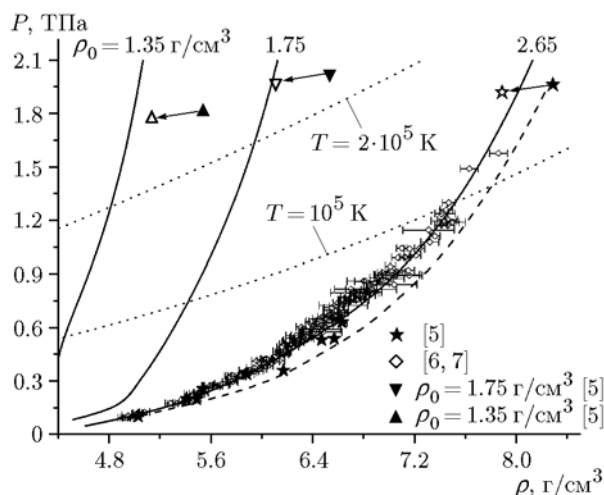


Рис. 1. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии сплошного ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ) и пористого ( $\rho_0 = 1.35, 1.75 \text{ г/см}^3$ ) кварца:

значки — данные экспериментов, стрелками указано перемещение данных [5] при использовании для интерпретации опытов УРС Al [9, 10]; расчет по УРС настоящей работы: сплошные линии — ударные адиабаты, пунктирные — изотермы; штриховая линия — расчетная ударная адиабата по УРС [2] ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ )

в интерпретации [5], где использовалось относительно «мягкое» УРС Al, на рис. 1 приведены также данные, полученные с применением относительно «жесткого» УРС Al [9, 10] (его ударная адиабата приведена в [13]). Аналогичный расчет был выполнен для относительного опыта [5] с кварцем плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ , в котором достигнуто  $P \approx 2 \text{ ТПа}$  (см. рис. 1). Расчетное определение параметров сжимаемости проведено при измеренных в образцах кварца значениях  $D = 37.59, 36.70, 32.54 \text{ км/с}$  (соответствуют опытам при  $\rho_0 = 1.35, 1.75, 2.65 \text{ г/см}^3$ ). При этом измеренные в алюминии ( $\rho_0 = 2.71 \text{ г/см}^3$ ) значения  $D$  составляли  $42.17, 39.73, 33.00 \text{ км/с}$ . Полученные параметры сжимаемости кварца представлены на рис. 1. Аналогичные расчеты были выполнены с применением УРС Al [21]. В случаях  $\rho_0 = 1.35, 1.75, 2.65 \text{ г/см}^3$  они дают соответственно следующие значения  $\rho$  [ $\text{г/см}^3$ ] и  $P$  [ $\text{ТПа}$ ]:  $5.08$  и  $1.76, 6.08$  и  $1.97, 7.93$  и  $1.92$ . Эти данные практически не отличаются от результатов, полученных с помощью УРС [9, 10]. Те и другие расположены левее данных [5]. Как видно из рис. 1, УРС настоящей работы лучше соответ-

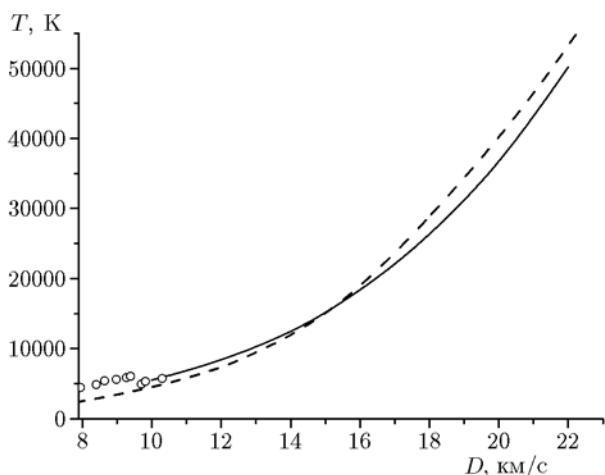


Рис. 2. Зависимость температуры от волновой скорости при ударном сжатии кварца ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ):

кружки — эксперимент [22], сплошная линия — аппроксимация [24] данных [23], штриховая линия — расчет

ствует данным, основанным на УРС Al [9, 10] и [21].

На рис. 2 показаны экспериментальная и расчетная зависимости температуры от скорости ударной волны при ударном сжатии кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ . Согласно [22] кварц плавится при  $P \approx 110 \text{ ГПа}$ , чему соответствует  $D \approx 9.5 \text{ км/с}$ . Как видно из рис. 2, при этом и превышающих его значениях  $D$  расчет довольно хорошо соответствует эксперименту.

На рис. 3 представлены ударные адиабаты кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$  при более высоком по сравнению с рис. 1 давлении. Кроме данных [5–7], на нем также приведены данные относительных опытов, основанные на результатах работ [25] (при  $P \approx 3 \text{ ТПа}$ ) и [26] (при  $P \approx 6 \text{ ТПа}$ ). В этих работах в качестве вещества экрана использовалось железо ( $\rho_0 = 7.85 \text{ г/см}^3$ ). В опыте [25] измерения в железе и кварце дали  $D = 33.47$  и  $38.87 \text{ км/с}$ , в опыте [26] —  $D = 45.90$  и  $55.98 \text{ км/с}$ . При определении значений  $\rho$  и  $P$  в кварце в [25] применялось УРС Fe из работы [27]. По данным [25] (с использованием вышеприведенных значений  $D$ ) были также определены значения  $\rho$  и  $P$  в кварце с применением УРС Fe из работ [28] и [29]: в первом случае они равны  $9.50 \text{ г/см}^3$ ,  $2.88 \text{ ТПа}$ , во втором —  $10.62 \text{ г/см}^3$ ,  $3.00 \text{ ТПа}$ . УРС Fe [28] и [29] применялись также для ин-

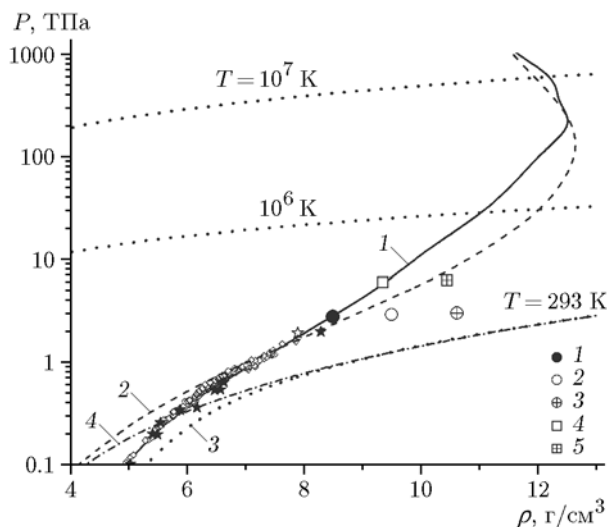


Рис. 3. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии кварца ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ):

значки — результаты эксперимента: 1–3 — опыт [25] при его интерпретации с применением УРС Fe из работ [27–29] соответственно; 4, 5 — опыт [26] при его интерпретации с применением УРС Fe из работ [28, 29] соответственно, остальные значки аналогичны обозначениям экспериментальных данных на рис. 1; линии 1, 3 — расчетная ударная адиабата и изотерма  $T = 293 \text{ К}$  согласно УРС настоящей работы, линии 2, 4 — аналогичные зависимости по УРС ТФПК; пунктирные линии — изотермы, рассчитанные по УРС настоящей работы

терпретации опыта [26], получены значения  $\rho$ ,  $P$  в кварце  $9.35 \text{ г/см}^3$ ,  $5.95 \text{ ТПа}$  и  $10.45 \text{ г/см}^3$ ,  $6.20 \text{ ТПа}$  соответственно. У автора настоящей работы отсутствует возможность расчета на основе УРС Fe [27], вследствие чего интерпретация опыта [26] по сжатию кварца с его помощью не выполнена. При этом, судя по соотношению значений плотности, в точках, соответствующих положению кружков 1, 2 на рис. 3 (при  $P \approx 3 \text{ ТПа}$ ), значение  $\rho$ , полученное с привлечением УРС Fe [27], было бы меньше определенного с применением УРС Fe [28] (квадрат 4 на рис. 3). Из рис. 3 видно, что значения  $\rho$  как при  $P \approx 3 \text{ ТПа}$ , так и при  $P \approx 6 \text{ ТПа}$ , определенные с применением УРС Fe [27–29], значительно (до  $\approx 20 \%$ ) различаются между собой. Вследствие этого на основе имеющихся данных опытов затруднительно определить реальное положение ударной адиабаты кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$  в интервале  $P \approx 3 \div 6 \text{ ТПа}$  и, соответственно, тенденцию ее поведения при более высоком давлении. Приведенная на рис. 3 расчетная ударная адиабата УРС настоящей



работы имеет относительно крутой ход. Для сравнения на рис. 3 нанесена ударная зависимость, рассчитанная с помощью модели ТФПК [30, 31]. Максимальное отличие между двумя этими адиабатами при высоком давлении составляет  $\approx 10\%$  по плотности. Модельные изотермы  $T = 293$  К на рис. 3, соответствующие настоящему УРС и модели ТФПК, практически совпадают друг с другом при  $P > 0.8$  ТПа.

На рис. 4 показаны экспериментальные данные по ударному сжатию кварца плотностью  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup> при более низком по сравнению с рис. 1 давлении. Там же приведены результаты опытов по ударному сжатию кварца из исходного состояния с  $P \approx 56.1$  ГПа, реализованного в первой ударной волне (двукратное ударное сжатие). Экспериментальная ударная адиабата (в целом плавная) имеет относительно пологий участок при  $P \approx 20 \div 40$  ГПа. Можно отметить, что приблизительно так же ведет себя показанная на рис. 5 экспериментальная ударная зависимость плавленного (аморфного) кварца плотностью  $\rho_0 = 2.204$  г/см<sup>3</sup>. Присутствие пологого участка обычно связывают либо с неравновесным фазовым переходом  $\alpha$ -кварца в стишовит, либо со специфической уплотнения стекла (наблюдаемая в экспериментах аморфизация  $\alpha$ -кварца начинается

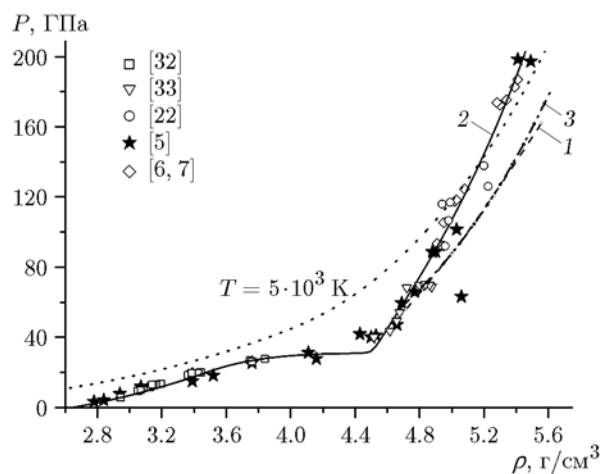


Рис. 4. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии кварца:

значки — экспериментальные данные по ударному сжатию при  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>; линия 1 — эксперимент [34] (аппроксимация данных) по двукратному ударному сжатию при исходном давлении 56.1 ГПа; расчет настоящей работы: 2 — основная ударная адиабата, 3 — вторичная адиабата, пунктирная линия — изотерма

при  $P \approx 15 \div 20$  ГПа) и его возможным разложением (см. [13] и ссылки там). В рассматриваемом УРС эта особенность (как и аналогичная на рис. 5 для плавленного кварца) является следствием диссоциации  $\text{SiO}_2$  на  $\text{SiO}$  и  $0.5\text{O}_2$  (модельный суммарный коволок  $\text{SiO} + 0.5\text{O}_2$  меньше коволокма  $\text{SiO}_2$ , из-за чего разложение сопровождается уплотнением смеси). Как видно из рис. 4, расчетные зависимости довольно хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Можно отметить, что согласно настоящему УРС сжатие вещества плотностью  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup> при  $P \approx 26 \div 38$  ГПа осуществляется системой волн. Ударная адиабата, полученная в результате решения уравнения (29), не отражает этой особенности.

На рис. 5 и 6 приведено описание модельным УРС экспериментальных данных по ударному сжатию плавленного кварца плотностью  $\rho_0 = 2.204$  г/см<sup>3</sup> при сравнительно низких и высоких давлениях соответственно. На рис. 6 также представлены данные для стишовита плотностью  $\rho_0 = 4.29$  г/см<sup>3</sup>. При расчете ударных адиабат этих модификаций кварца в уравнении (29) пренебрегали отличием их начальных энергий  $E_0$  от значения  $E_0$  при  $\rho_0 = 2.65$  г/см<sup>3</sup>. Результаты опытов удовлетворительно воспроизводятся модельным УРС, за исключением данных для плавленного кварца при  $P \approx 10$  ГПа (см. рис. 5) (из-за неприменимо-

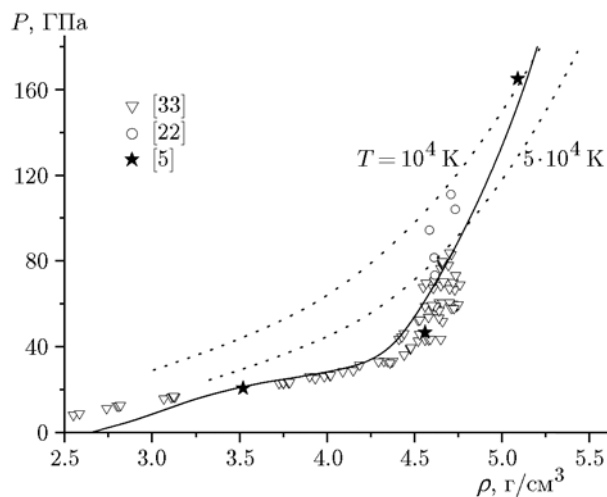


Рис. 5. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии плавленного кварца ( $\rho_0 = 2.204$  г/см<sup>3</sup>):

значки — данные экспериментов; расчетные зависимости: сплошная линия — ударная адиабата, пунктирные линии — изотермы

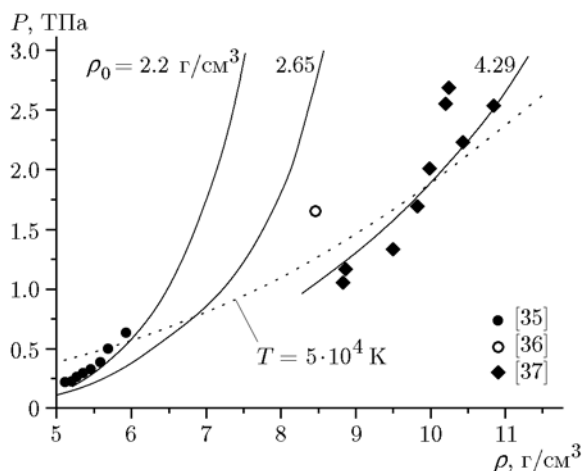


Рис. 6. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии плавленого кварца (●, ○,  $\rho_0 = 2.204 \text{ г/см}^3$ ) и стишовита (◆,  $\rho_0 = 4.29 \text{ г/см}^3$ ):

точки — эксперимент, сплошные линии — расчетные ударные адиабаты, пунктирная линия — расчетная изотерма

сти в данном случае приближения  $E_0 = \text{const}$ ) и результата [36] при  $P \approx 1.7 \text{ ТПа}$  (см. рис. 6).

На рис. 7 показано описание модельным УРС результатов ударно-волновых экспериментов при  $\rho_0 = 0.19 \div 1.6 \text{ г/см}^3$ . В целом расчетные кривые воспроизводят данные опы-

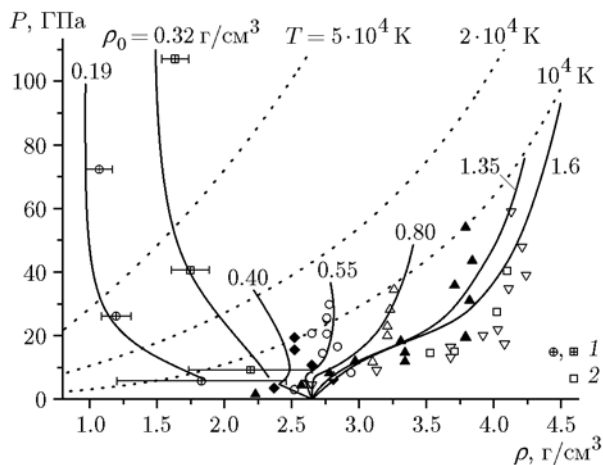


Рис. 7. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии пористого кварца начальной плотности  $\rho_0 = 0.19 \div 1.6 \text{ г/см}^3$ :

значки: 1 — эксперимент [38], 2 — [39], остальные — [5]; сплошные линии — модельные ударные адиабаты, указанные возле них значения  $\rho_0$  соответствуют эксперименту, пунктирные линии — расчетные изотермы

тов на уровне их погрешности (при  $\rho_0 = 0.4 \div 1.6 \text{ г/см}^3$  она составляет  $\approx 10 \%$  по  $\rho$ ). Однако в случае  $\rho_0 \approx 1.35, 1.6 \text{ г/см}^3$  в интервале  $P \approx 10 \div 30 \text{ ГПа}$  наблюдается систематическое занижение расчетной плотности по сравнению с экспериментальной, что является следствием завышения коэффициента Грюнайзена  $\gamma = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_\rho$  в этой области состояний в модельном УРС.

На рис. 8 приведены данные, соответствующие  $\rho_0 = 0.04, 0.11, 0.20 \text{ г/см}^3$ . Расчетная плотность ударно-сжатого вещества несколько больше экспериментальной в случае  $\rho_0 = 0.04 \text{ г/см}^3$  и меньше ее при  $\rho_0 = 0.11 \text{ г/см}^3$ .

На рис. 9 дано сравнение расчетных зависимостей с экспериментальными результатами по ударному сжатию при  $\rho_0 = 0.008, 0.06, 0.128 \text{ г/см}^3$ . Приведена также кривая равновесия жидкость — газ согласно УРС [24], при построении которого использовались полученные в [24] экспериментальные значения температуры на кривой равновесия (см. далее рис. 11). УРС настоящей работы в области испарения также строилось с привлечением данных [24]. Его кривая равновесия жидкость — газ близка к аналогичной кривой УРС [24]. Расчетные критические значения  $T_{cr}, P_{cr}$  и  $\rho_{cr}$  согласно УРС настоящей работы равны  $5203 \text{ К}, 0.146 \text{ ГПа}, 0.517 \text{ г/см}^3$ , согласно УРС [24] —  $5130 \text{ К}, 0.13 \text{ ГПа}, 0.508 \text{ г/см}^3$ . При

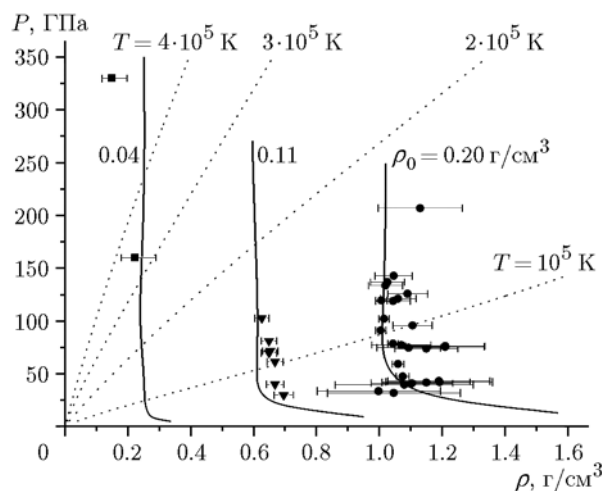


Рис. 8. Зависимость давления от плотности при ударном сжатии пористого кварца начальной плотности  $\rho_0 = 0.04$  [40],  $0.11$  [41],  $0.2 \text{ г/см}^3$  [41] (обозначения аналогичны рис. 7)

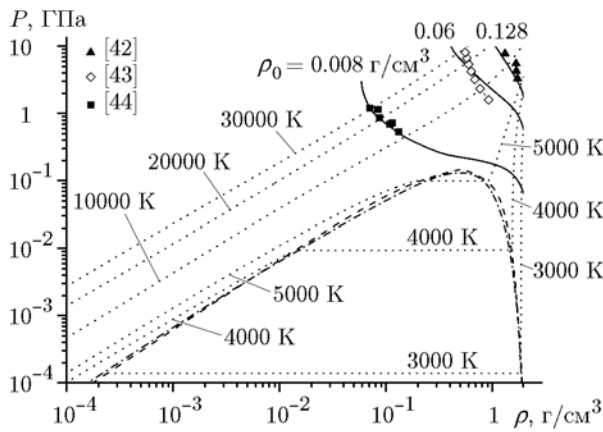


Рис. 9. Зависимость давления от плотности вдоль ударных адиабат при  $\rho_0 = 0.008, 0.06, 0.128 \text{ г/см}^3$ , кривые равновесия жидкость — газ и изотермы:

значки — эксперименты по ударному сжатию; сплошные линии — модельные ударные адиабаты, пунктирные линии — модельные изотермы, штрихпунктирная и штриховая линии — кривые равновесия жидкость — газ согласно УРС [24] и настоящей работы

$P = 0.1013 \text{ МПа}$  (атмосферное давление) температура испарения кварца в рассматриваемом УРС составляет  $2940 \text{ К}$ .

На рис. 10 представлено описание результатов опытов [7] по изоэнтропической разгрузке кварца из шести исходных состояний, достигнутых ударным сжатием образцов плотностью  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ . Расчет изоэнтроп проводился из исходных состояний, характеризующихся давлением  $P_H$  и массовой скоростью  $U_H$ , которым соответствуют экспериментальные [7] значения волновой скорости  $D = 15.27, 15.69, 18.69, 21.70, 22.29, 25.16 \text{ км/с}$ . При определении зависимости  $U(P)$  вдоль изоэнтроп использовалось соотношение Римана [14]:

$$U(P) = U_H(P_H) + \int_P^{P_H} \frac{dP}{C\rho},$$

где  $U_H(P_H)$  — массовая скорость в исходном состоянии,  $C = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S}$  — скорость звука.

Расчетные изоэнтропы близки к экспериментальным данным.

В [24] получены данные относительно температуры на кривой равновесия жидкость — газ, которая реализована в опытах по изоэнтропической разгрузке из исходных состояний

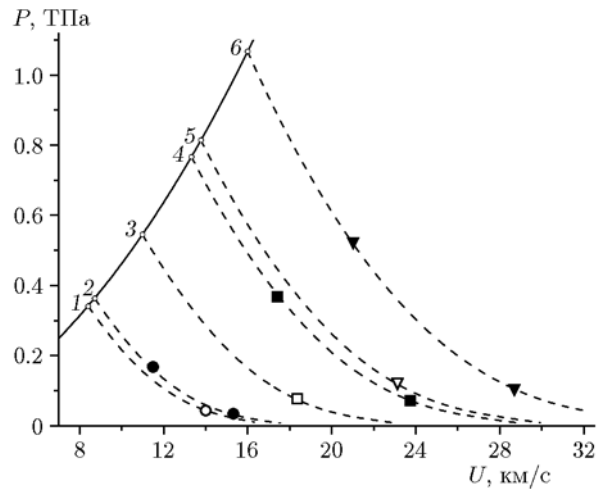


Рис. 10. Зависимость давления от массовой скорости при ударном сжатии кварца ( $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ ) и изоэнтропической разгрузке из шести исходных состояний на ударной адиабате:

значки — экспериментальные данные по разгрузке [7]; расчет по УРС настоящей работы: сплошная линия — ударная адиабата, штриховые линии — изоэнтропы разгрузки

(с давлением  $P_H$ ), достигаемых ударным сжатием кварца  $\rho_0 = 2.65 \text{ г/см}^3$ . На рис. 11 дано их описание. Согласно рассматриваемому УРС значения давления  $P_H$ , изоэнтропическая разгрузка из которых до  $P = 0.1 \text{ МПа}$  соответству-

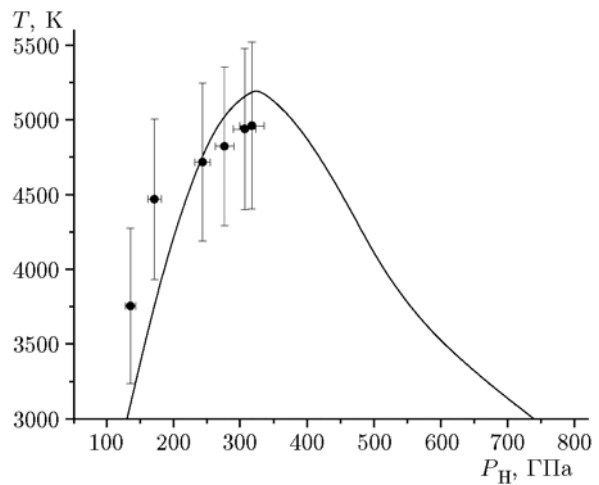


Рис. 11. Зависимость температуры на кривой равновесия жидкость — газ от исходного ударного давления:

кружки — эксперимент [24], линия — расчет по УРС настоящей работы

ет началу испарения вещества, 50%-му испарению и полному испарению, составляют 127, 286, 773 ГПа. По результатам работы [3] эти значения равны 95, 380, 1 650 ГПа, по [24] —  $75 \pm 5$ ,  $258 \pm 25$ ,  $715 \pm 100$  ГПа. В рассматриваемом здесь УРС первая характеристика ближе к результату [3], две вторые — к параметрам [24].

Рис. 12 и 13 демонстрируют поведение расчетной доли компонентов согласно УРС настоящей работы при различных значениях термодинамических параметров. На рис. 12 показаны зависимости концентраций  $\alpha_i = N_i/N_{0,\text{SiO}_2}$  ( $N_{0,\text{SiO}_2} = \text{const}$  — исходное число молекул) компонентов  $i = \text{SiO}_2, \text{SiO}, \text{O}_2, \text{Si}, \text{O}, e$  от температуры при  $P = 0.1$  МПа ( $\alpha_{\text{Si}_2} \approx 0$ ). Плотность в рассматриваемых условиях мала ( $\rho < 2 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, см. рис. 9), и смесь близка к идеальной. Для сравнения на рис. 12 приведены аналогичные зависимости, заимствованные из [3] (они рассчитаны с помощью УРС идеально-газовой смеси [45] без учета электронов). Обе модели показывают близкие результаты при  $T \approx 3000 \div 6000$  К. В конденсированном состоянии при  $P = 0.1$  МПа в диапазоне  $T \approx 293 \div 2000$  К  $\alpha_{\text{SiO}_2} \approx 1$ , для остальных компонентов  $\alpha_i \approx 0$ ; при  $T = 2940$  К  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 0.88$ ,  $\alpha_{\text{SiO}} = 0.12$ ,  $\alpha_{\text{O}_2} = 0.06$ , для прочих компонентов  $\alpha_i \approx 0$ . На рис. 13 изображены модельные зависимости от плотности суммы концентраций нейтральных компонен-

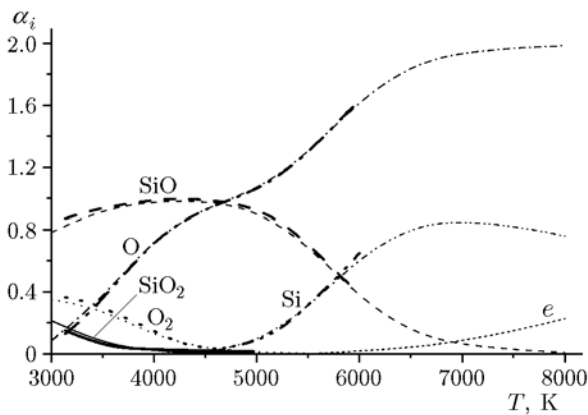


Рис. 12. Расчетные зависимости концентрации компонентов от температуры при  $p = 0.1$  МПа:

толстые линии — модель [45], тонкие — УРС настоящей работы

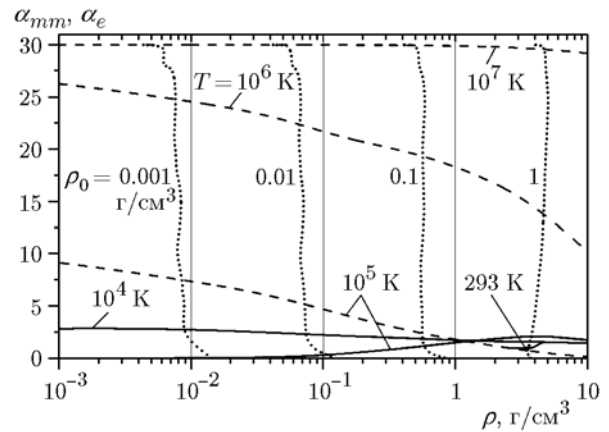


Рис. 13. Модельные зависимости суммы концентраций нейтральных компонентов  $\alpha_{mm}$  вдоль изотерм  $T = 293, 10^4, 10^5$  К (сплошные линии), концентрации электронов  $\alpha_e$  вдоль изотерм  $T = 10^5, 10^6, 10^7$  К (штриховые линии) и вдоль ударных адиабат образцов исходной плотности  $\rho_0 = 0.001, 0.01, 0.1, 1$  г/см<sup>3</sup> (пунктирные линии) от плотности

тов  $\alpha_{mm} = \sum_m \alpha_m$  ( $m = \text{SiO}_2, \text{SiO}, \text{Si}_2, \text{O}_2,$

$\text{Si}, \text{O}$ ) вдоль изотерм  $T = 293, 10^4, 10^5$  К, концентрации электронов  $\alpha_e = N_e/N_{0,\text{SiO}_2}$  вдоль изотерм  $T = 10^5, 10^6, 10^7$  К и вдоль ударных адиабат  $\rho_0 = 0.001, 0.01, 0.1, 1$  г/см<sup>3</sup>. В исходном состоянии при нормальных условиях  $\alpha_{mm} = 1$ ,  $\alpha_e = 0$ , максимально возможное значение  $\alpha_{mm} = 3$  (диссоциация молекулы  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Si}$  и два  $\text{O}$ ) при полной ионизации  $\alpha_e = 30$ . В рассматриваемом на рис. 13 диапазоне плотности имеем  $\alpha_e \approx 0$  на изотермах  $T = 293, 10^4$  К,  $\alpha_{mm} \approx 0$  на изотермах  $T = 10^6, 10^7$  К. Вдоль изотерм с увеличением плотности значение  $\alpha_e$  уменьшается. Из-за этого при увеличении исходной плотности  $\rho_0$  интенсивность ионизации при ударном сжатии понижается, что проявляется как уменьшение максимально реализуемой вдоль ударной адиабаты плотности  $\rho_{\text{max}}$  от значения  $\rho_{\text{max}} \approx 8\rho_0$  при  $\rho_0 = 0.001$  г/см<sup>3</sup> до значения  $\rho_{\text{max}} \approx 5\rho_0$  при  $\rho_0 = 1$  г/см<sup>3</sup>. Такому поведению  $\rho_{\text{max}}$  соответствует увеличение среднего минимального значения коэффициента Грюнрайзена  $\bar{\gamma}_{\text{min}} = 2/(\rho_{\text{max}}/\rho_0 - 1)$  от  $\approx 0.3$  до  $\approx 0.5$ . На ударных адиабатах, соответствующих произвольному  $\rho_0$ , при завершении ионизации ( $\alpha_e = 30$ )  $\rho = 4\rho_0$ ,  $\gamma = 2/3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса построено широкодиапазонное полуэмпирическое уравнение состояния диоксида кремния с учетом испарения, диссоциации и ионизации. Конкретизирующие уравнение состояния значения свободных параметров подобраны исходя, по возможности, из наилучшего описания совокупности имеющихся экспериментальных данных. Как правило, результаты модельных расчетов согласуются с имеющимися данными опытов на уровне их погрешности. В использованном подходе равновесные концентрации компонентов определяются численно. Ввиду этого форма уравнения не является аналитической, что затрудняет его непосредственное использование в расчетах взрывных гидродинамических процессов. С помощью построенного уравнения состояния, однако, можно рассчитать широкодиапазонные таблицы термодинамических величин, которые после их аппроксимации тем или иным способом (например, сплайнами) могут быть использованы в различных приложениях.

Автор выражает благодарность Л. Ф. Гударенко и В. В. Хрусталеву за предоставление результатов ряда расчетов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kerley G.** Equations of state for composite materials // Kerley Publ. Services Rep. No. KPS99-4, 1999.
2. **Zhernokletov M. V., Lebedeva T. S., Medvedev A. B., Mochalov M. A., Shuykin A. N., Fortov V. E.** Thermodynamic parameters and equation of state of low-density SiO<sub>2</sub> aerogel // Shock Compression of Condensed Matter — 2001 / M. D. Furnish, N. N. Thadhai, Y. Horie (Eds). — N. Y.: Amer. Inst. of Physics, 2002. — P. 763–766.
3. **Melosh H. J.** A hydrocode equation of state for SiO<sub>2</sub> // Meteoritics & Planetary Sci. — 2007. — V. 42. — P. 2079–2097.
4. **Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Подурец М. А., Моисеев Б. Н., Попов Л. В.** Динамическая сжимаемость кварцита при высоких давлениях // Изв. АН СССР. Физика Земли. — 1971. — N 1. — С. 13–20.
5. **Экспериментальные** данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ: справочник / под ред. Р. Ф. Трунина. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
6. **Knudson M. D., Desjarlais M. P.** Shock compression of quartz to 1.6 TPa: redefining a pressure standard // Phys. Rev. Lett. — 2009. — V. 103. — 225501.
7. **Knudson M. D., Desjarlais M. P.** Adiabatic release measurements in  $\alpha$ -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of  $\alpha$ -quartz as a shock standard in the multimegabar regime // Phys. Rev. B. — 2013. — V. 88. — 184107.
8. **Hicks D. G., Boehly T. R.** Shock compression of quartz in the high-pressure fluid regime // Phys. Plasmas. — 2005. — V. 12. — 082702.
9. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теорет. и прикл. физика. — 1992. — Вып. 1. — С. 12–19.
10. **Копышев В. П., Медведев А. В.** Thermodynamic model of dense and heated matter // Sov. Technol. Rev. Section B. Therm. Phys. Rev. — 1993. — V. 5. — P. 37–93.
11. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталева В. В.** Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 87–99.
12. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 116–126.
13. **Медведев А. Б., Трунин Р. Ф.** Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // Успехи физ. наук. — 2012. — Т. 182, вып. 8. — С. 829–846.
14. **Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
15. **Рождественский И. Б., Шевелев В. П., Олевинский К. К.** Расчет состава и термодинамических функций произвольных реагирующих газовых систем // Свойства газов при высоких температурах. — М.: Наука, 1967. — С. 14–21.
16. **Ландау Л. Д., Лифшиц И. М.** Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
17. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник** / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978–1982. — Т. 1–4.
18. **Радциг А. А., Смирнов Б. М.** Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1980.
19. **Радциг А. А., Смирнов Б. М.** Параметры атомов и атомных ионов: справочник. — М.: Энергоиздат, 1986.
20. **Ландау Л. Д., Лифшиц И. М.** Квантовая механика. — М.: Наука, 1963.
21. **Гордеев Д. Г., Гударенко Л. Ф., Каякин А. А., Куделькин В. Г.** Модель уравнения состояния металлов с эффективным учетом ионизации. Уравнения состояния Ta, W, Al, Be //

- Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 106–120.
22. **Lyzenga G. A., Ahrense T. J., Mitchell A. C.** Shock temperature of  $\text{SiO}_2$  and their geophysical implications // *J. Geophys. Res.* — 1983. — V. 88, N 3. — P. 2431–2444.
  23. **Hicks D. G., Boehly T. R., Eggert J. H., Miller J. E., Celliers P. M., Collins G. W.** Dissociation of liquid silica at high pressures and temperatures // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97, N 2. — 025502.
  24. **Kraus R. G., Stewart S. T., Swift D. C., Bolme C. A., Smith R. F., Hamel S., Hammel B. D., Spaulding D. K., Hicks D. G., Eggert J. H., Collins G. W.** Shock vaporization of silica and the thermodynamics of planetary impact events // *J. Geophys. Res.* — 2012. — V. 117. — E09009.
  25. **Ragan C. E., III.** Shock-wave experiments at threefold compression // *Phys. Rev. A.* — 1984. — V. 29, N 3. — P. 1391–1402.
  26. **Аврорин Е. Н., Водолага Б. К., Волошин Н. П., Коваленко Г. В., Куропатенко В. Ф., Симоненко В. А., Черноволюк В. Т.** Экспериментальное изучение оболочечных эффектов на ударных адиабатах конденсированных веществ // *ЖЭТФ.* — 1987. — Т. 93, вып. 2(8). — С. 613–626.
  27. **Kerley G. I.** Multiphase equation of state for iron. — Sandia National Laboratories, 1993. — Rep. SAND93-0027.
  28. **Медведев А. Б.** Широкодиапазонное многофазное уравнение состояния железа // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 91–108.
  29. **Глушак Б. Л., Гударенко Л. Ф., Стяжкин Ю. М.** Полуэмпирическое уравнение состояния металлов с переменной теплоемкостью ядер и электронов // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Мат. моделирование физ. процесов.* — 1991. — Вып. 2. — С. 57–61.
  30. **Копышев В. П.** О термодинамике ядер одноатомного вещества // *Численные методы механики сплошных сред.* — Новосибирск, 1977. — Т. 8, № 6. — С. 54–67.
  31. **Калиткин Н. Н.** Модель атома Томаса — Ферми с квантовыми и обменными поправками // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* — 1960. — Т. 38, вып. 5. — С. 1534–1540.
  32. **Wackerle J.** Shock-wave compression of quartz // *J. Appl. Phys.* — 1962. — V. 33, N 3. — P. 922–937.
  33. **LASL Shock Hugoniot Data / S. P. Marsh (Ed.).** — Berkeley; Los Angeles; London: Univ. California Press, 1980.
  34. **Борщевский А. О., Горшков М. М., Тарасов А. М.** Ударная адиабата двукратного сжатия кварцита при давлениях 550–1500 Кбар // *Физика Земли.* — 1998. — № 4. — С. 28–32.
  35. **Qi T., Millot M., Kraus R., Root S., Hamel S.** Optical and transport properties of dense liquid silica // *Phys. Plasmas.* — 2015. — V. 22. — 062706.
  36. **Ragan C. E., III.** Shock compression measurements at 1 to 7 TPa // *Phys. Rev. A.* — 1982. — V. 25, N 6. — P. 3360–3375.
  37. **Millot M., Dubrovinskaia N., Černok A., Blaha S., Dubrovinsky L., Broun D. G., Celliers P. M., Collins G. W., Eggert J. H., Jeanloz R.** Shock compression of stishovite and melting of silica at planetary interior conditions // *Science.* — 2015. — V. 347, N 6220. — P. 418–420.
  38. **Vildanov V. G., Gorshkov M. M., Slobodnjukov V. M., Rushkovan E. N.** Shock compression of low initial density quartz at pressures up to 100 GPa // *Shock Compression of Condensed Matter — 1995, Seattle, Washington, August 13–18, 1996.* — P. 121–124. — (Proc. Amer. Phys. Soc. Topical Group).
  39. **Compendium of Shock Wave Data / M. Van Thiel (Ed.).** — Livermore, California: Univ. of California, 1977. — V. 3.
  40. **Drake R. P., Carroll J. J., III., Smith T. B., Keiter P., Glendinning S. G., Hurricane O., Estabrook K., Ryutov D. D., Remington B. A., Wallace R. J., Eli M., McCray R.** Laser experiments to simulate supernova remnants // *Phys. Plasmas.* — 2005. — V. 12, N 5. — P. 2142–2148.
  41. **Knudson M. D., Lemke R. W.** Shock response of low-density silica aerogel in the multi-Mbar regime // *J. Appl. Phys.* — 2013. — V. 114. — 053510.
  42. **Holmes N. C., See E. F.** Shock compression of lowdensity microcellular materials // *Shock Compression of Condensed Matter — 1991.* — Elsevier Sci. Publ. B. V., 1992. — P. 91–94.
  43. **Holmes N. C.** Shock compression of low — density foams // *High-Pressure Science and Technology — 1993.* — N. Y.: Amer. Inst. of Phys., 1994. — P. 153–156.
  44. **Nikolaev D. N., Fortov V. E., Filimonov A. S., Kvitov S. V., Ternovoi V. Ya.**  $\text{SiO}_2$ -aerogel plazma properties in energy range up to 65 kJ/g // *Shock Wave of Condensed Matter — 1999.* — N. Y.: Amer. Inst. of Phys., 2000. — P. 121–124.
  45. **Roine A.** Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Version 5. — Outokumpu Research Oy, Finland, 2002.

*Поступила в редакцию 20/VII 2015 г.,  
в окончательном варианте — 25/I 2016 г.*