Уравнения состояния конденсированной фазы: обзор

Бабаян Игорь

Термическое и калорическое УС

$$f(P,\ V,\ T) = 0$$

$$U = U(T, V)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Некоторые соотношения:

Также dH, dF, dG….

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$$

Модуль сжатия (иногда B_0)

$$K_T = V\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial V^2}\right)_{TT} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

P - V => P - V - T Equation - of - state

'Pointwise' adjustment for T

'Global' adjustment for T

Isochoric: $P(V,T) = P(V,T_0) + \Delta P_{th}(V,T)$

Isobaric: $V(P,T) = V(P,T_0) \exp \int_{T_0}^{T} \alpha(P,T)dT$

Lattice dynamics

$P_{th} = - \partial F_{vib}/\partial V$

Thermodynamics

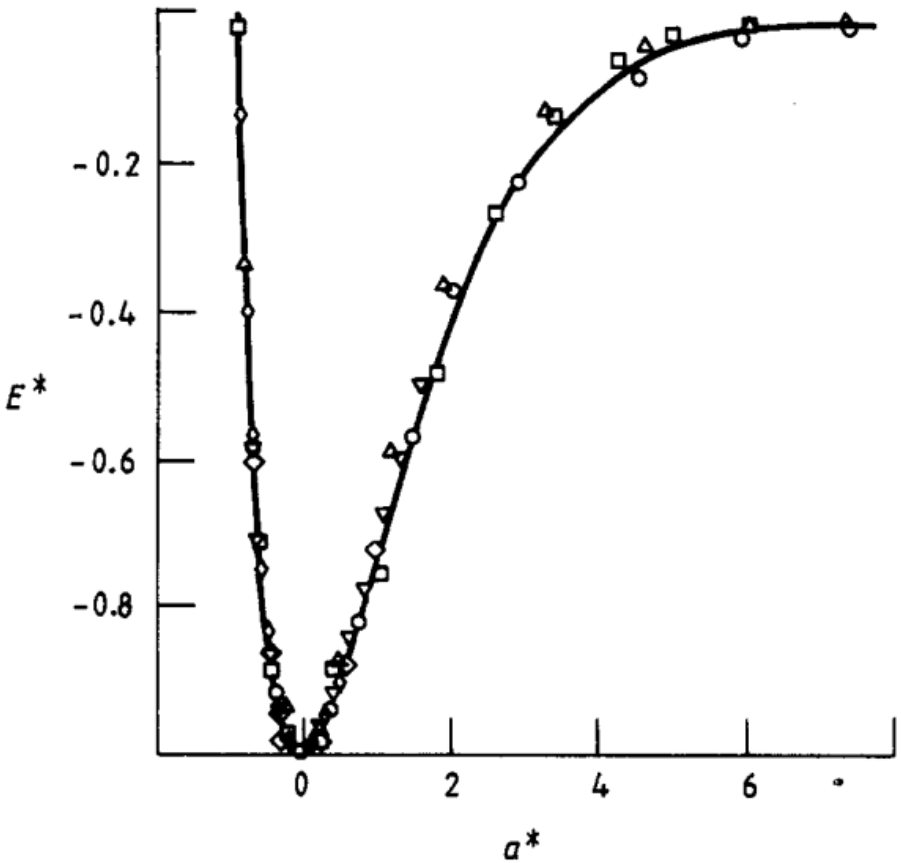
$\Delta P_{th} = \int_{T_0}^{T} [\alpha K_T]_V \, dT$

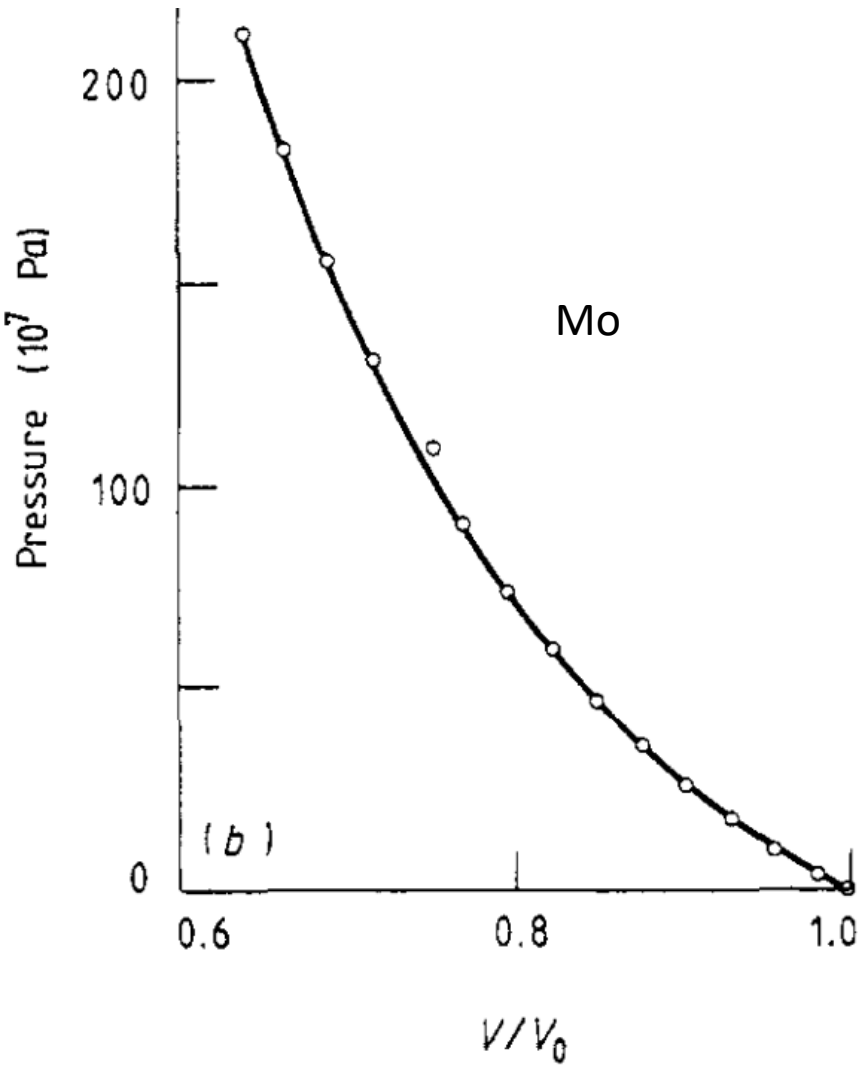
'Hot' finite strain isotherms:

$P(V,T) = \sum C_n(T) X_n(\varepsilon)$; $2\varepsilon = 1 - [V(T,P_0)/V]^{2/3}$

$C_n(T) = C_n [K_T(T,P_0), K_T'(T,P_0)]$

Изотермические P-V: УС Виньета





$$P = [3B_0(1-x)/x^2]\exp[\eta(1-x)].$$

$$\eta = \tfrac{3}{2}(B_0' - 1)$$

$$x = (V/V_0)^{1/3}$$

Изотермические P-V: УС Мурнагана

Теория конечных деформаций: вместо закона Гука используется предположение о том, что недеформированные и деформированные конфигурации существенно различаются

$K=K_0+K_0'P$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{K_0 + K_0' P}.$$

$$P(V) = \frac{K_0}{K_0'}\left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{K_0'} - 1\right)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{K_0 V}{K_0'}\left(\frac{(V_0/V)^{K_0'}}{K_0' - 1} + 1\right) -$$

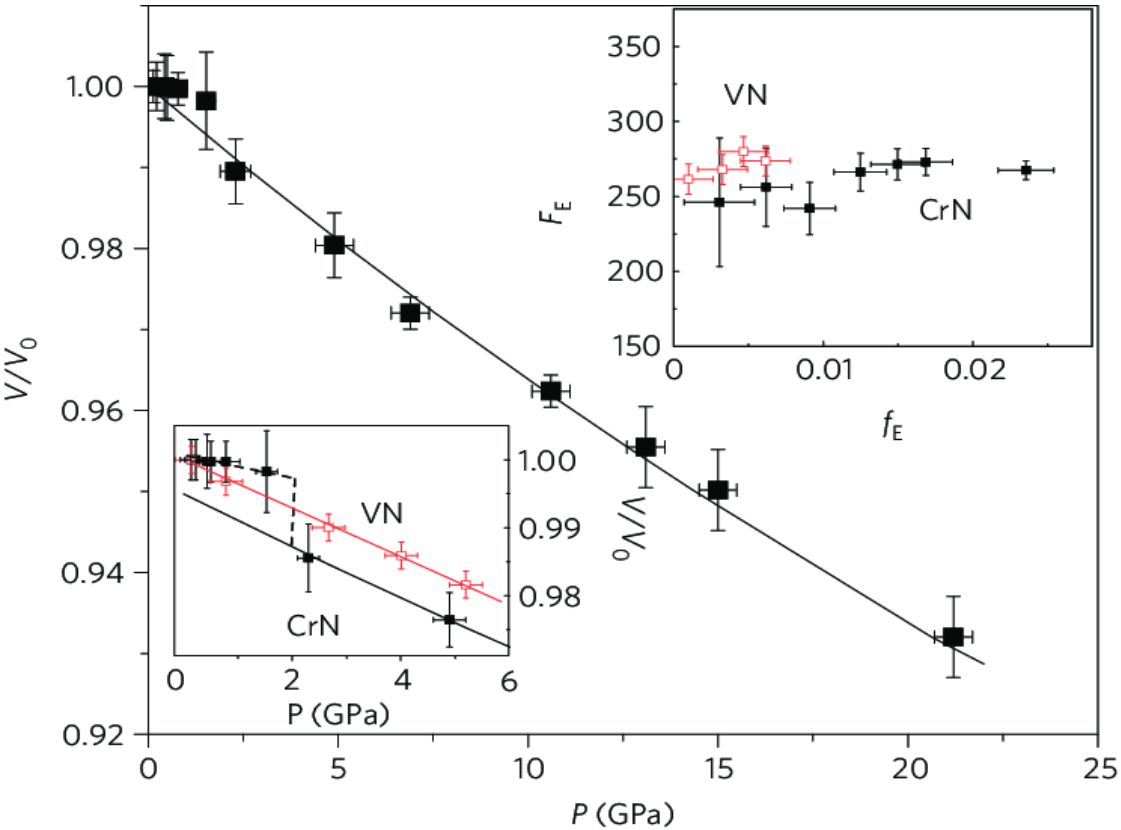
материал	K_0	K_0'
NaF	46,5	5,28
NaCl	24,0	5,39
NaBr	19,9	5,46
NaI	15,1	5,59
MgO	156	4,7
Кальцит	75,27	4,63
Магнезит	124,73	3,08
Карбид кремния	248	4,0

Изотермические P-V: УС Бёрча-Мурнагана

$$F = a + bf + cf^2 + df^3 + \ldots$$

$$\frac{V_0}{V} = (1+2f)^{3/2}$$

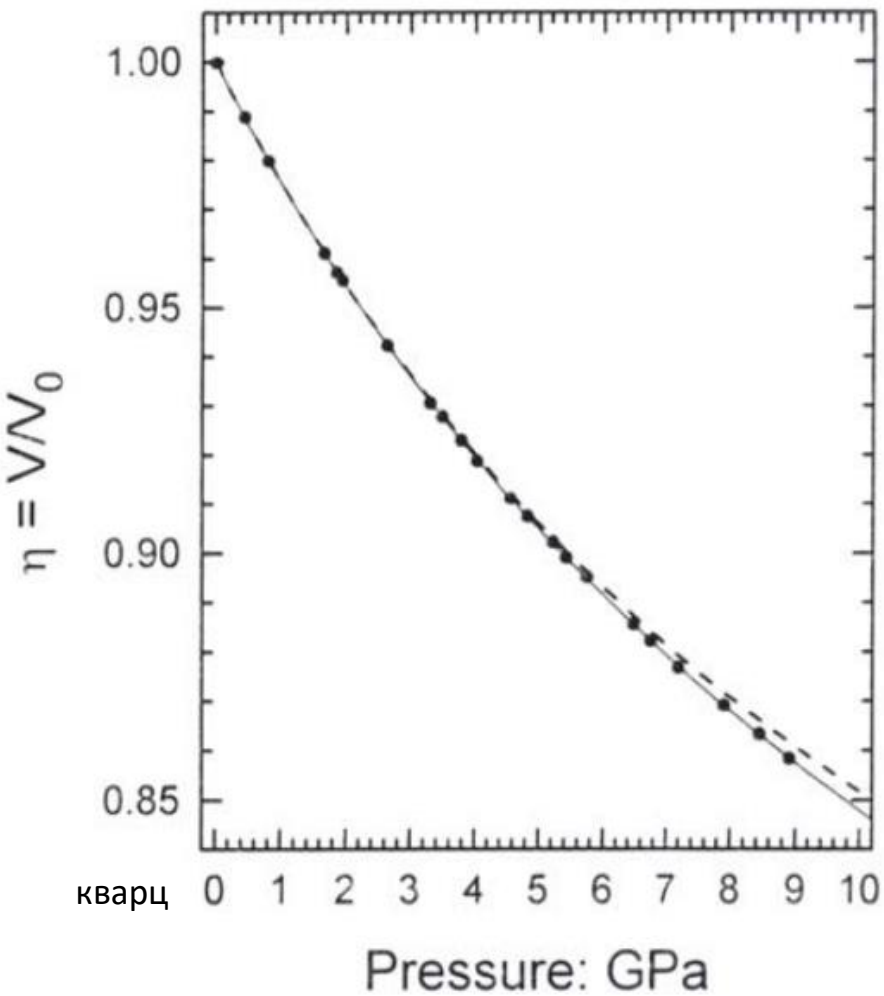
БМ второго порядка: $$P = 3K_0 f(1+2f)^{5/2} = \frac{3K_0}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]$$



Изотермические P-V: УС Бёрча-Мурнагана

БМ третьего порядка: $$P = \frac{3K_0}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\left\{1 - \xi\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}$$

$$\xi = \frac{3}{4}(4 - K_0')$$



$$E(V) = \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2\left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\}$$

УС Бёрча-Мурнагана и учет температуры

Строят изотерму при высоких температурах, подбирают V_T, K_T, K_T'

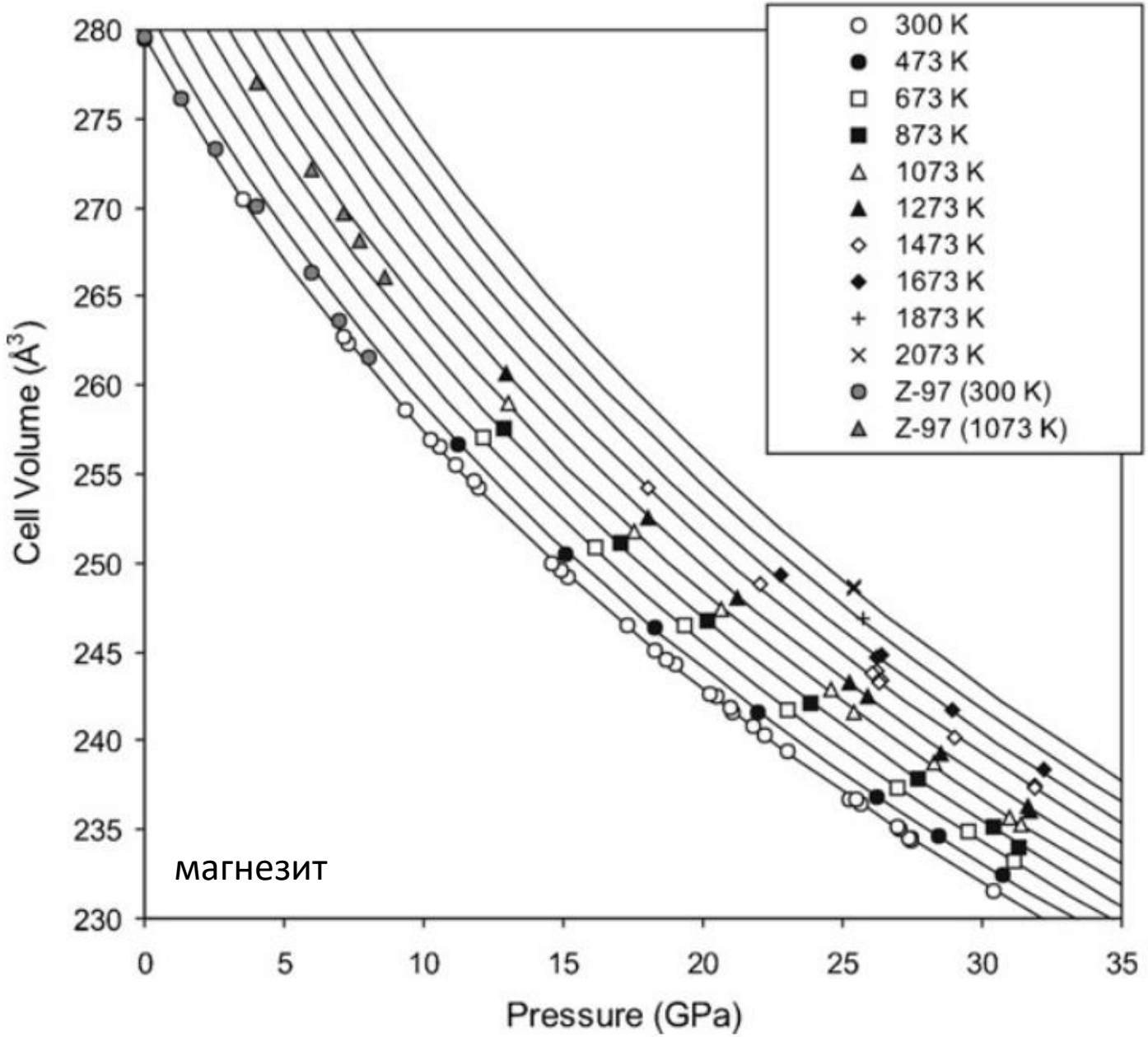
Представляют

K' обычно предполагают независящей от температуры

$$K_0(T) = K_0(T_0) + (T - T_0)\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_P \qquad V_0(T) = V_0(T_0)\exp\int_{T_0}^{T}\alpha(T)dT$$

$$P = \frac{3K_0}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\left\{1 - \xi\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}$$

Пример


300 K
473 K
673 K
873 K
1073 K
1273 K
1473 K
1673 K
1873 K
2073 K
Z-97 (300 K)
Z-97 (1073 K)
Cell Volume (Å^3)
Pressure (GPa)
280
275
270
265
260
255
250
245
240
235
230
0
5
10
15
20
25
30
35
магнезит

Термодинамические расчеты ΔPth

$$\Delta P_{\text{th}} = P_{\text{th}}(V,T) - P_{\text{th}}(V,T_0) = \int_{T_0}^{T} [\alpha K_T]_V \, \mathrm{d}T$$

В простейшем случае $\Delta P_{\text{th}} = \alpha K_T \Delta T$

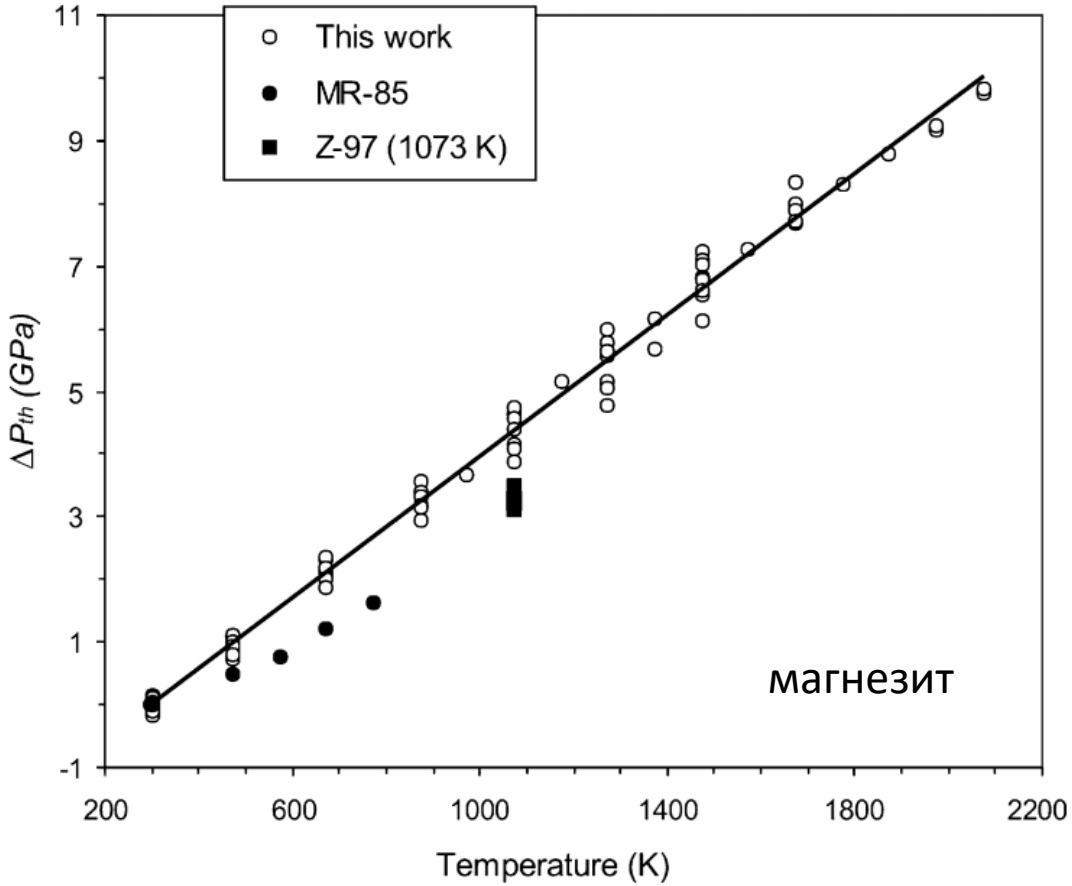
На самом деле αK_T зависит от температуры и давления!

$$\Delta P_{\text{th}} = \int_{T_0}^{T} [\alpha K_T](P_O,T)\mathrm{d}T + \overline{(\partial K_T/\partial T)_V}\left\{-\ln(V/V_0)(T-T_0) + \int_{T_0}^{T}\int_{T_0}^{T} \alpha \, \mathrm{d}T\mathrm{d}T\right\}$$

Расчеты ΔPth из кристаллической решетки

Основано на модели Дебая: $$E_{th} = \frac{9nR}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3}{\exp\xi - 1}d\xi$$ X=θ/T

$$\Delta P_{th} = \frac{\gamma(V)}{V}\Delta E_{th}[\theta(V), T]$$ $$\theta = \theta_0 \exp\left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{q}\right)$$ $$\gamma = \gamma_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^q$$ - Параметр Грюнайзена

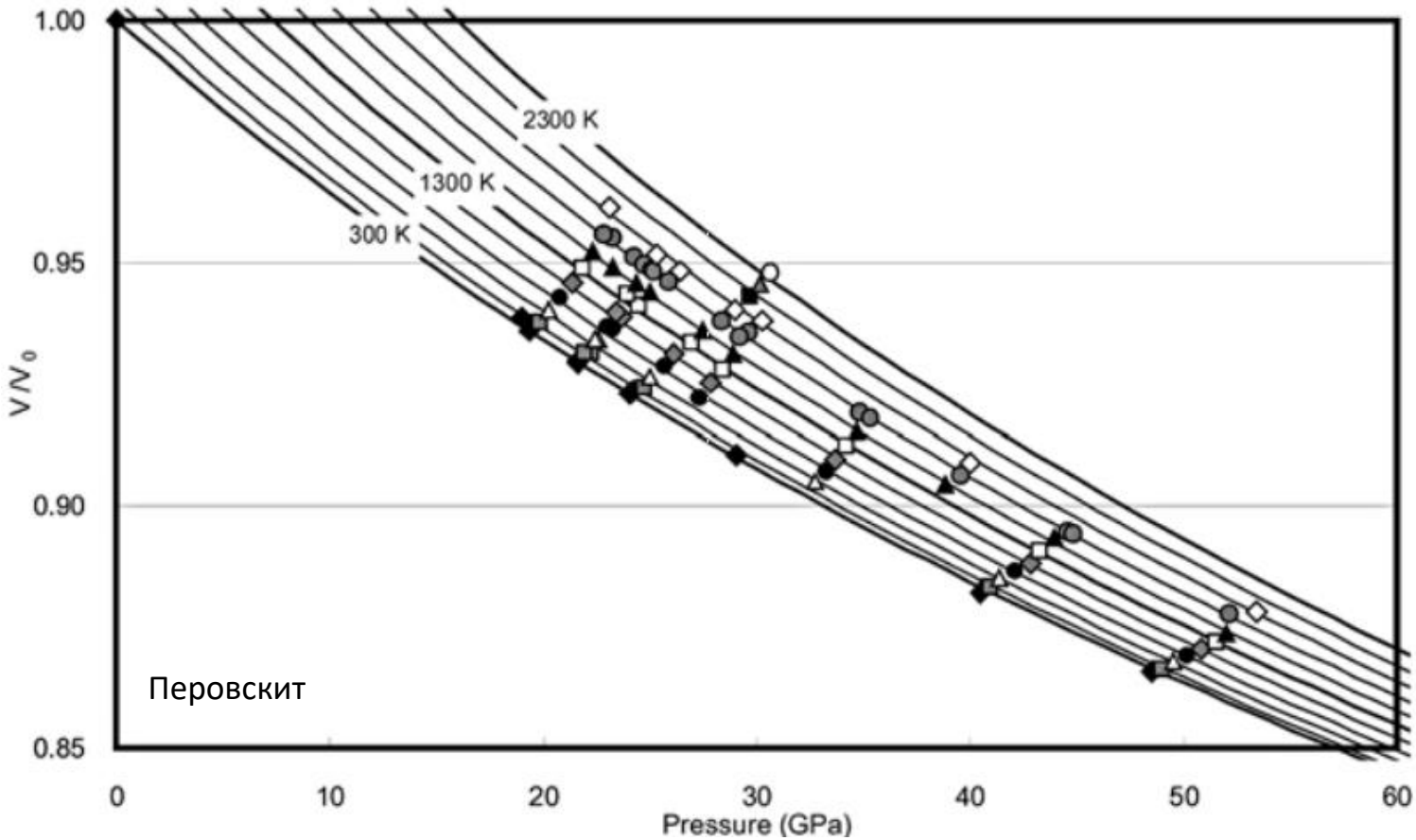


В этой работе: подобранные параметры q = -1,14, γ_0=0.98, θ_0=430К

Пример

В этой работе: θ_0=1030 из калориметрии

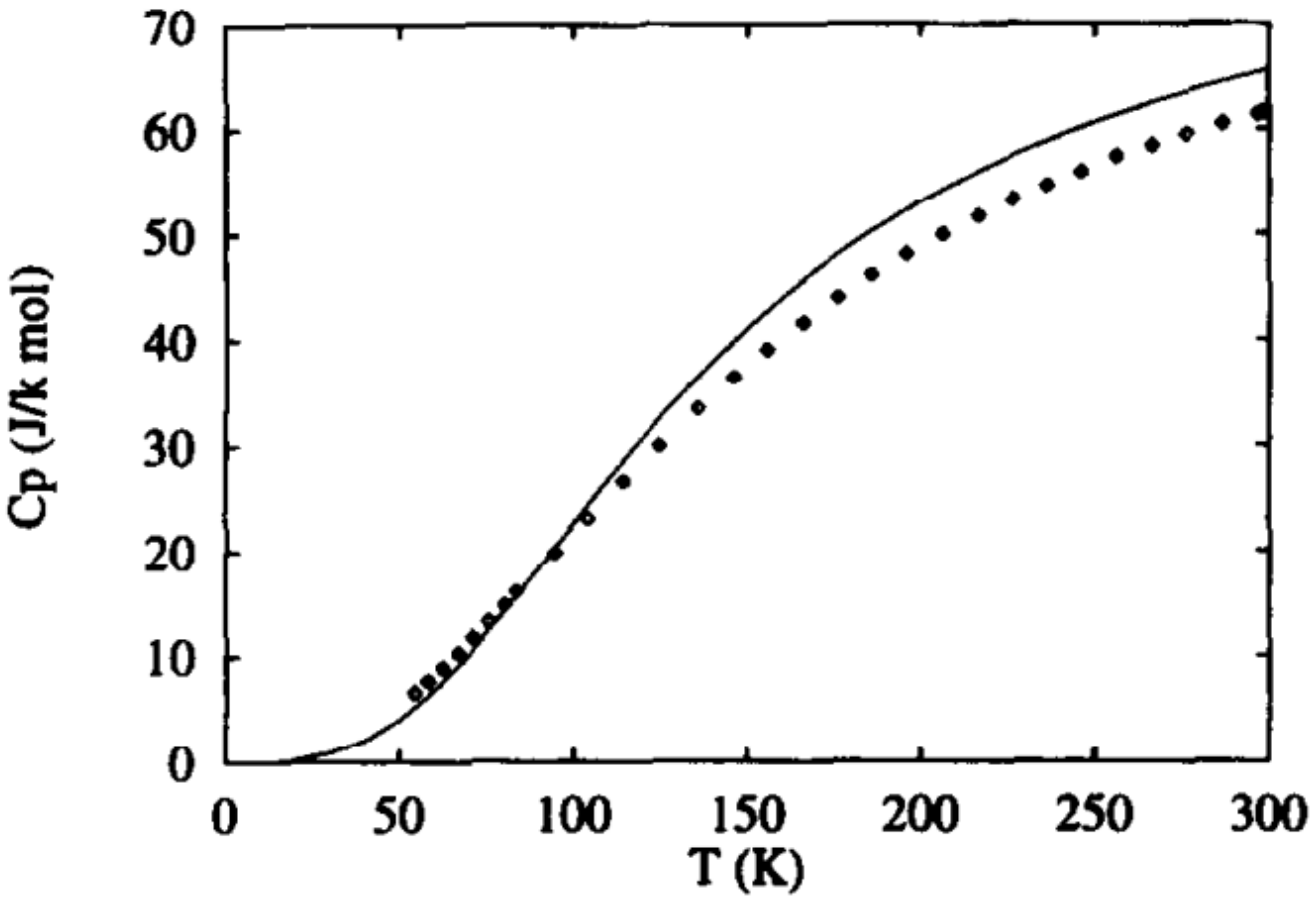
Подобранные параметры:
q = 1.7, γ_0=2,6



Дебай-Грюнайзен и расчеты теплоемкости

$$\Delta P_{th} = \frac{\gamma(V)}{V}\Delta E_{th}[\theta(V), T]$$

$$\alpha K_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma\frac{C_{v,vib}}{V} \qquad C_{p,vib} = C_{v,vib} + TV\alpha^2 K_T = C_{v,vib}(1+\alpha\gamma T)$$



MgF_2

И еще один способ

$$F = U_0 + E_0(V) + F_{th}(V,T) - F_{th}(V,T_0) + F_e(V,T) - F_e(V,T_0) + F_{anh}(V,T) - F_{anh}(V,T_0)$$

$$F_{th}(V,T) = m_1 \mathrm{R}T \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_1}{T}\right) + m_2 \mathrm{R}T \ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta_2}{T}\right) - \frac{3}{2} n\mathrm{R}e_0 x^g T^2 - \frac{3}{2} n\mathrm{R}a_0 x^m T^2.$$

m_i- статистический вес i осциллятора, e_0- электронный вклад в энергию, a_0- вклад в энергию от ангармонизма, $m = (\partial \ln a/\partial \ln V)_T$, $g = (\partial \ln x/\partial \ln V)_T$

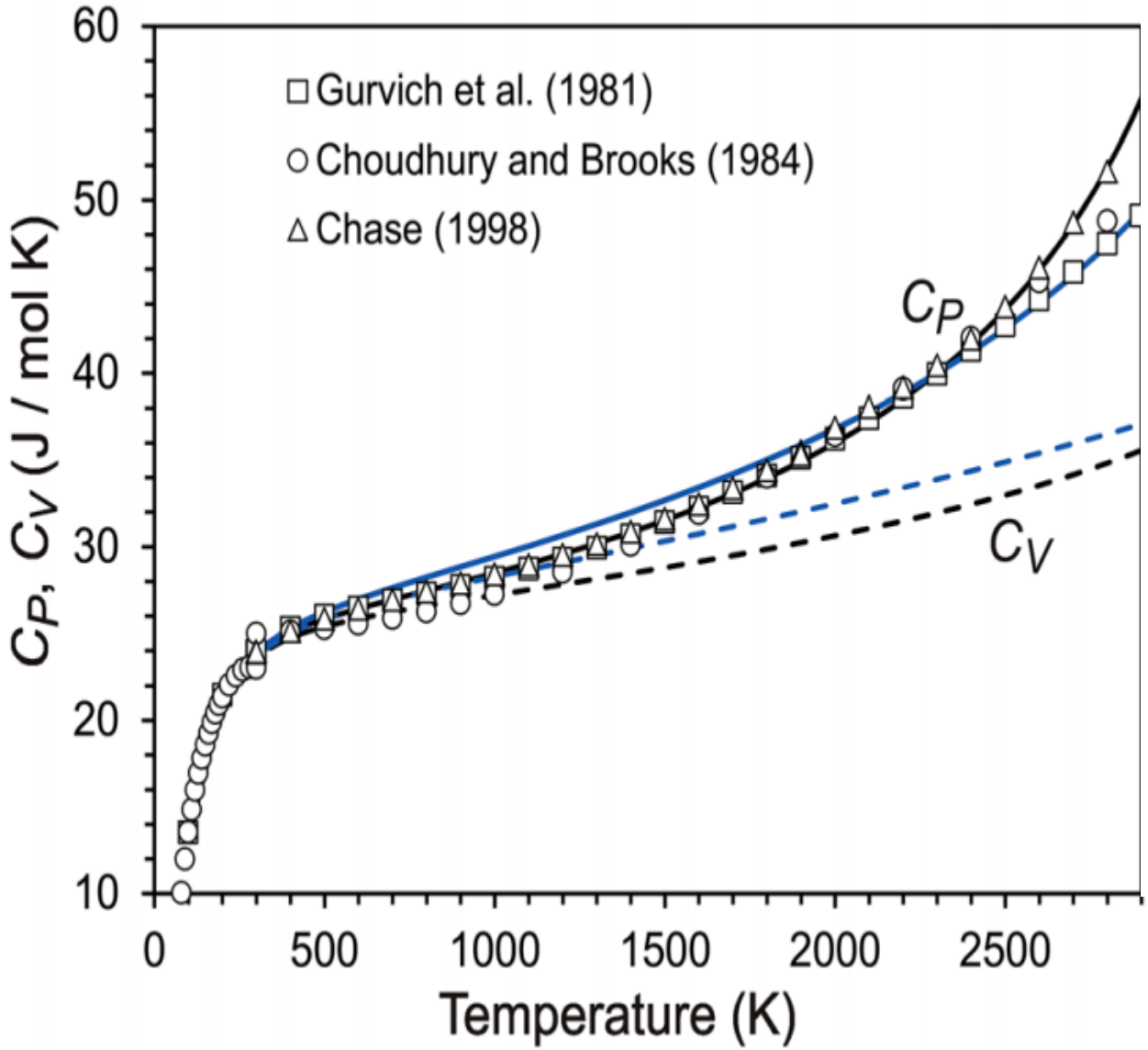
Если $\theta_1=\theta_2$, то

$$E_{th} = F_{th} + TS = 3n\mathrm{R}\left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1}\right] + \frac{3}{2} n\mathrm{R}e_0 x^g T^2 + \frac{3}{2} n\mathrm{R}a_0 x^m T^2.$$

$$C_V = 3n\mathrm{R}\left[\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2}\right] + 3n\mathrm{R}e_0 x^g T + 3n\mathrm{R}a_0 x^m T$$

K. Litasov et al. J. Appl. Phys. 2013

И еще один способ



Parameters	Mo-1	Mo-2
V_0, cm^3/mol	9.376	9.376
K_{T0}, GPa	260	260.0
K'_T	4.21	4.21
k	2	2
Θ_{E10}, K	366	414
$m_{E1} = m_{E2}$	1.5	1.5
Θ_{E20}, K	208	191
γ_0	1.644	1.64
γ_∞	0.358	3.20
β	0.323	0.51
$a_0 \times 10^6$, K^{-1}	0	62
M	0.195	3.26
$e_0 \times 10^6$, K^{-1}	90	74.1
g	5.6	2.256

K. Litasov et al. J. Appl. Phys. 2013

Спасибо за внимание!

Table 1. Model parameters for the equations of state of NaCl-B2, Solid Ne, Au, and Pt

Parameters	NaCl-B2*	Ne*	Au†	Pt‡
V_0, Å^3	41.35	88.967	67.850(4)	60.38(1)
K_{0T}, GPa (Vinet)	26.86(2.90)	1.16(14)	167	277
K'_{0T} (Vinet)	5.25(26)	8.23(31)	6.00(2)	5.08(2)
K_{0T}, GPa (B-M)	30.69(2.90)	1.43(14)	167	277
K'_{0T} (B-M)	4.33(26)	8.02(31)	5.77(2)	4.95(2)
θ_0, K	290	75.1	170	230
γ_0,	1.70	2.05	2.97(3)	2.72(3)
q_0	0.5(3)	0.6(3)	0.6(3)	0.5(5)

EOS	Chemical potential
Murnaghan (Gibbs)	$\mu^{Mur}(T,p) = \mu(T,p_0) + V_0\left(\frac{K_0+K_0'p_0}{K_0'-1}\right)\left[\left(\frac{K_0+K_0'p}{K_0+K_0'p_0}\right)^{\left(\frac{K_0'-1}{K_0'}\right)} - 1\right]$
Murnaghan (Helmholtz)	$\mu^{Mur}(T,V) = \mu(T,V_0) + \frac{K_0}{K_0'}\left(V\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-K_0'} + K_0'(V-V_0) - V\right)/(1-K_0')$
Birch–Murnaghan	$\mu^{B-M}(T,V) = \mu(T,V_0) - \frac{9}{2}K_0V_0\left[\frac{1}{8}(K_0'-4)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2} + \left(\frac{7}{4}-\frac{3}{8}K_0'\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{4}{3}} + \left(2-\frac{3}{8}K_0'\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} + \left(\frac{49}{12}-\frac{5}{6}K_0'\right)\right]$
Vinet	$\mu^{Vin}(T,V) = \mu(T,V_0) + 9K_0V_0\left[-\frac{2}{3(K_0'-1)}\exp\left[\frac{3}{2}(K_0'-1)\left(1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\right]\left(1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right) + \frac{4}{9(K_0'-1)^2}\exp\left[\frac{3}{2}(K_0'-1)\left(1-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right)\right] - \frac{4}{9(K_0'-1)^2}\right]$

$$[\alpha K_T](V,T) = [\alpha K_T][V(P_0,T),T] - \int_{V(P_0,T)}^{V} (\partial K_T/\partial T)_V \, d\ln V =$$

$$= [\alpha K_T][V(P_0,T),T] - \overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \ln[V/V(P_0,T)] = [\alpha K_T](P_0,T) -$$

$$\overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \ln[V_0/V(P_0,T)] - \overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \ln(V/V_0)$$

Подставляем

$$\Delta P_{th} = \int_{T_0}^{T} [\alpha K_T](P_0,T)\,dT - \overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \int_{T_0}^{T} \ln[V_0/V(P_0,T)]\,dT - \overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \ln(V/V_0)(T - T_0)$$

$$\ln[V(P_0,T)/V_0] = \int_{T_0}^{T} \alpha\,dT$$

$$\Delta P_{th} = \int_{T_0}^{T} [\alpha K_T](P_O,T)\,dT + \overline{(\partial K_T/\partial T)_V} \left\{ -\ln(V/V_0)(T - T_0) + \int_{T_0}^{T} \int_{T_0}^{T} \alpha\,dT\,dT \right\}$$