

# УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

**Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.**

*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,  
e-mail: sokolovats@crust.irk.ru, dor@crust.irk.ru*

## Введение

Слоистые минералы, такие как тальк, серпентин, слюды, хлориты и другие, являются распространенными минералами метаморфизма высоких давлений. Они имеют чрезвычайно высокие различия в физических свойствах по разным кристаллографическим осям, что связано с их сильной структурной анизотропией. Например, для графита измерена сжимаемость по осям  $a$  и  $c$ , которая различается более, чем на порядок. Модуль сжатия по оси  $c$  составляет 35.7 ГПа, по оси  $a$  – 1250 ГПа [Hanfland et al., 1989]. Для флогопита модуль сжатия по оси  $c$  составляет 25 ГПа, по оси  $a$  – 123 ГПа [Comody et al., 2004]. Очень сильная анизотропия имеется в тепловом расширении графита [Новикова, 1974]. В докладе [Соколова и др., 2012] было показано, что термодинамика алмаза может быть очень хорошо описана уравнением состояния, в котором комнатная изотерма задана уравнением В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001], тепловая часть определена приближением Эйнштейна с двумя характеристическими температурами, имеющими одинаковую зависимость от объема, но термодинамика графита оказалась неудачной. Уравнение состояния из [Dorogokupets et al., 2012] прекрасно описывает термодинамику металлов, оксидов и кубических соединений, однако оно не позволяет определить термодинамические свойства графита в широкой области температур и давлений. Поэтому нужен новый подход к разработке уравнений состояния, которые позволят количественно описать термодинамику слоистых минералов. Мы расширим формализм из [Dorogokupets et al., 2012] путем введения двух параметров Грюнейзена, которые имеют разную зависимость от объема. Кроме того, для минералов не применимо понятие давление при бесконечном сжатии, поэтому заменим уравнение на комнатной изотерме из [Holzapfel, 2001] на более универсальное уравнение, предложенное в работе [Kunc et al., 2003], которое позволяет изменять сжимаемость минералов индивидуально без введения членов высокого порядка. Мы апробируем предложенное уравнение состояния на примере графита.

## Термодинамическая модель

Свободную энергию Гельмгольца минералов запишем в классическом виде:

$$F = U_r + E_r(V) + F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_r) + F_{anh}(V, T) - F_{anh}(V, T_r), \quad (1)$$

где  $U_r$  – отсчетная энергия,  $E_r(V)$  – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме  $T_r$ , которая зависит только от объема  $V$ ;  $F_{th}(V, T)$  – тепловая часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры;  $F_{anh}(V, T)$  – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который зависит от  $V$  и  $T$ .

Давление на комнатной изотерме определим из уравнения [Kunc et al., 2003]:

$$P_r(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta (1 - X)], \quad (2)$$

где  $X = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $\eta = 3K'/2 - k + 1/2$ ,  $k$  – дополнительный параметр, который может быть подгоночным.

Запишем тепловую часть свободной энергии Гельмгольца в виде:

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

где  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  – характеристические температуры, которые зависят от объема,  $x = V/V_0$ ,  $n$  равно числу атомов в химической формуле соединения,  $m_1 + m_2 = 3n$ ,  $a_0$  определяет вклад

внутренней ангармоничности в свободную энергию,  $m$  – подгоночный параметр,  $R$  – газовая постоянная.

Дифференцируя (1)-(3) по объему при постоянной температуре и по температуре при постоянном объеме, получаем все необходимые термодинамические функции в явном виде (детали см. в [Dorogokupets et al., 2012]). При дифференцировании по объему появились две

функции:  $\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}\right)_T$  и  $q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T$ , объемную зависимость которых примем в

простейшем виде  $\gamma = \gamma_0 x^q$ . Ранее мы принимали, что в уравнении (3) характеристические температуры имеют одну и ту же зависимость от объема. Здесь же будем рассчитывать объемную зависимость характеристических температур индивидуально для каждой из них, т.е. введем два параметра Грюнейзена:  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , которые получаются дифференцированием характеристических температур  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ . Процедура одновременной оптимизации термохимических, дилатометрических и рентгеновских данных приведена в [Dorogokupets, Oganov, 2007].

### Уравнение состояния графита

Все ссылки на первичные термохимические, рентгеновские, дилатометрические данные для графита можно найти в обстоятельном обзоре [Day, 2012]. Мы провели одновременную оптимизацию этих данных и получили следующие параметры для уравнения состояния графита:  $V_0 = 5.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $K_0 = 36 \text{ GPa}$  [Blakslee et al., 1970],  $K' = 8.5$ ,  $k = 5$ ,  $m_1 = 0.956$ ,  $m_2 = 2.044$ ,  $\Theta_{10} = 461 \text{ K}$ ,  $\Theta_{20} = 1704 \text{ K}$ ,  $\gamma_{10} = 0.736$ ,  $\gamma_{20} = -0.049$ ,  $q_1 = 0.22$ ,  $q_2 = 0.105$ ,  $a_0 = 15.6\text{E-}6 \text{ 1/K}$ ,  $m = -0.078$ . Сравнение рассчитанных и экспериментальных термодинамических функций графита показаны на рис. 1, из которого видно, что рассчитанные термодинамические функции прекрасно согласуются со справочными данными, прямыми экспериментальными измерениями и теоретическим расчетом.

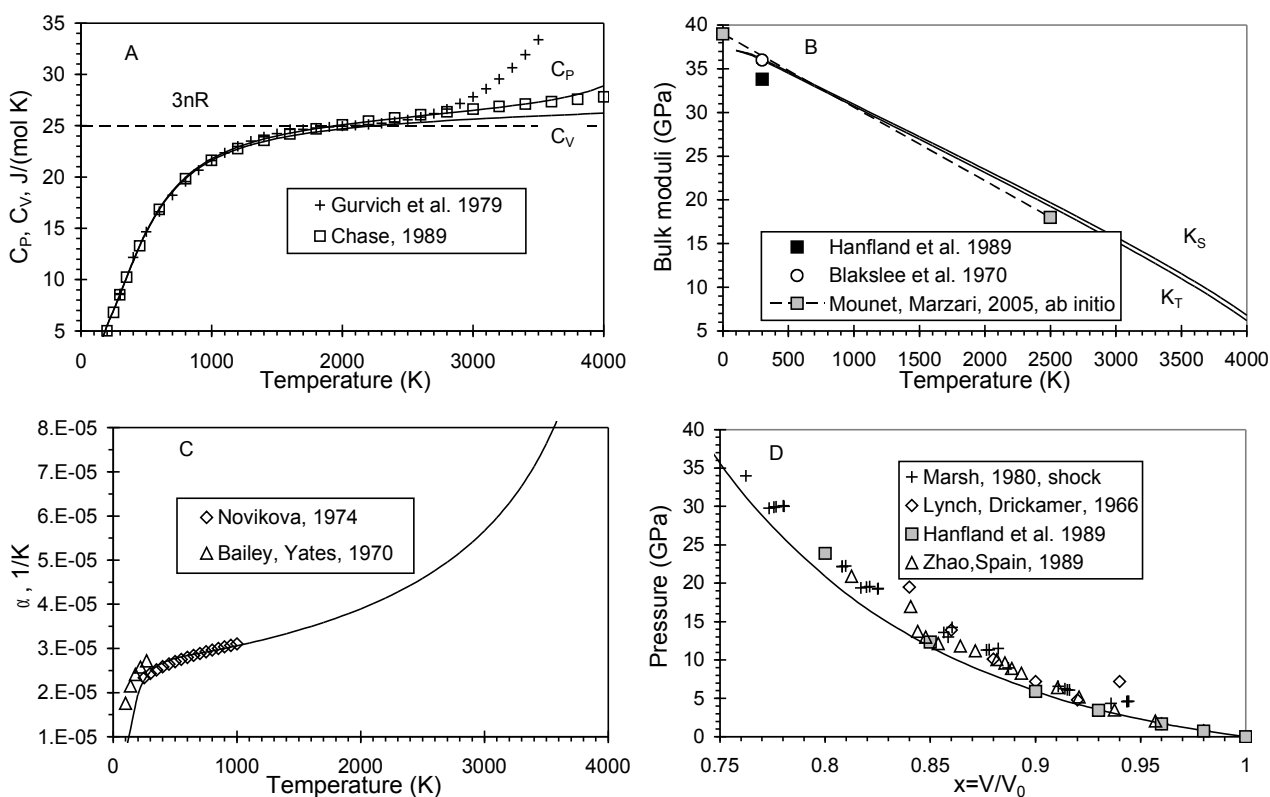


Рис. 1. Линии – наш расчет. А. Изобарная и изохорная теплоемкость графита. В. Адиабатический и изотермический модули сжатия. С. Коэффициент объемного теплового расширения. Д. Рассчитанная комнатная изотерма, экспериментальные измерения и ударно-волновые данные.

В табл. 1 приведены рассчитанные термодинамические функции графита. Они табулированы по температуре при давлениях 0, 10 и 20 GPa. В таблице приведены рассчитанные коэффициент объемного теплового расширения ( $\alpha$ ), энтропия ( $S$ ), теплоемкость при постоянном давлении ( $C_p$ ) и постоянном объеме ( $C_v$ ), изотермический ( $K_T$ ) и адиабатический ( $K_S$ ) модули сжатия, термодинамический параметр Грюнейзена ( $\gamma_{th} = \alpha VK_T / C_V = \alpha VK_S / C_P$ ) и приращение энергии Гиббса от стандартных условий до заданной температуры и давления, которое при прочих равных условиях совпадает с приращением энергии Гиббса из известной термодинамической базы данных [Holland, Powell, 2011].

Таблица 1.

Термодинамические функции графита

$P$ GPa	$T$ K	$x=V/V_0$	$\alpha E-6$ K <sup>-1</sup>	$S$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_p$	$C_v$	$K_T$ GPa	$K_S$	$\gamma_{th}$	$\Delta G$ kJ mol <sup>-1</sup>
0	298.15	1	24.68	5.72	8.53	8.49	36.00	36.15	0.554	0.000
0	500	1.0054	27.76	11.64	14.67	14.59	34.50	34.66	0.350	-1.750
0	1000	1.0202	30.64	24.51	21.77	21.61	30.69	30.91	0.235	-10.954
0	2000	1.056	39.27	40.90	25.09	24.69	22.96	23.33	0.204	-44.414
0	3000	1.1072	58.71	51.35	26.53	25.64	14.69	15.20	0.197	-90.844
0	4000	1.2155	185.09	59.29	30.02	26.21	4.31	4.94	0.196	-146.283
10	298.15	0.8616	8.78	5.05	8.26	8.25	108.32	108.46	0.526	48.591
10	500	0.8633	9.87	10.88	14.58	14.56	107.07	107.25	0.332	46.989
10	1000	0.8676	10.18	23.71	21.68	21.63	103.93	104.17	0.225	38.176
10	2000	0.8767	10.60	39.98	24.81	24.71	97.76	98.16	0.195	5.574
10	3000	0.8862	11.12	50.25	25.82	25.66	91.66	92.23	0.187	-39.857
10	4000	0.8964	11.72	57.78	26.48	26.25	85.63	86.35	0.182	-94.038
20	298.15	0.8013	5.72	4.74	8.13	8.12	171.43	171.58	0.513	92.518
20	500	0.8023	6.50	10.54	14.54	14.53	170.23	170.41	0.324	90.983
20	1000	0.805	6.68	23.35	21.67	21.64	167.21	167.45	0.220	82.349
20	2000	0.8104	6.82	39.61	24.78	24.72	161.25	161.67	0.191	50.114
20	3000	0.8161	6.98	49.86	25.77	25.67	155.39	155.98	0.183	5.066
20	4000	0.8218	7.16	57.37	26.40	26.27	149.58	150.34	0.178	-48.715

### Дискуссия и заключение

Обратим внимание на то, что параметр  $k$  в уравнении (2) влияет не только на давление, но и на коэффициент теплового расширения. У нас  $k = 5$ , что соответствует семейству уравнений В. Хольцапфеля [Holzapfel, 2001] без учета предела давления при бесконечном сжатии, в результате мы получили очень высокое значение коэффициента теплового расширения при температуре 4000 К и нулевом давлении (см. табл. 1). Если  $k = 2$  (это уравнение П.Вине [Vinet et al., 1987]), тогда  $\alpha = 215 \cdot 10^{-6}$  К, что еще выше, чем в предыдущем случае. С ростом  $k$  коэффициент теплового расширения снижается, однако с ростом давления поведение  $\alpha$  остается в таких же пределах, которые приведены в табл. 1. Эти вопросы и линия равновесия алмаз–графит будут обсуждаться в докладе.

**Благодарности.** Авторы чрезвычайно признательны Полякову В.Б. (ИЭМ РАН) за плодотворную дискуссию по термодинамике слоистых веществ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 12-05-00758-а).

## Литература

Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. –292 с.

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Данилов Б.С. Уравнения состояния и линия равновесия алмаз-графит // Тезисы докладов ЕСЭМПГ-2012, 17-18 апреля 2012. Москва, ГЕОХИ РАН. С. 85.

Comodi P., Fumagalli P., Montagnoli M., Zanazzi P.F. A single-crystal study on the pressure behavior of phlogopite and petrological implications // *Am. Miner.* 2004. V. 89. P. 647-653.

Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J., Spence G.B., Weng T. Elastic constants of compression annealed pyrolytic graphite // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 3373-3382.

Day H.W. A revised diamond-graphite transition curve // *Am. Miner.* 2012. V. 97. P. 52-62.

Dorogokupets P.I., Oganov A.R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shockwave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 024115.

Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D., 2012. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasihydrostatic conditions // *Geodynamics & Tectonophysics.* 2012. V. 3. No. 2. P. XXX–XXX. doi:10.5800/GT20123X00XX.

Hanfland M., Beister H., Syassen R. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 12598-12603.

Holland T.J.B., Powell R. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids // *J. Metamorphic Geology.* 2011. V. 29. P. 333-383

Holzappel W.B. Equations of state for solids under strong compression // *Z. Kristallogr.*, 2001. V. 216. P. 473-488.

Kunc K., Loa I., Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 094107.

Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.*, 1987. V. 92. P. 9319-9325.