

## МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ ДЛЯ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ КОДОВ

А. В. Острик<sup>а</sup>, М. А. Ахметова<sup>б</sup>, Д. Н. Николаев<sup>в</sup>

Федеральный центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка,  
Российская Федерация

<sup>а</sup> ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1648-8990>, ✉ [ostrik@ficp.ac.ru](mailto:ostrik@ficp.ac.ru)

<sup>б</sup> ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0037-279X>, [ms.akhm0@mail.ru](mailto:ms.akhm0@mail.ru)

<sup>в</sup> ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0133-549X>, [nik@ficp.ac.ru](mailto:nik@ficp.ac.ru)

*Аннотация:* в работе предлагается метод построения малопараметрических уравнений состояния (УРС) поликристаллических веществ в области сжатия. В качестве примера реализации этого метода строятся УРС диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Диоксид кремния относится к группе породообразующих материалов коры и мантии Земли, а также других планет. Построение УРС рассматриваемого оксида при высоких давлениях требуется для исследований формирования и эволюции космических тел, в частности, при прогнозировании последствий их столкновения.

Диоксид кремния служит также в качестве эталонного материала в ударно-волновых экспериментах, проводимых методом отражения. Корректность метода отражения предполагает наличие широкодиапазонных УРС материала-эталона. Особенностью вещества SiO<sub>2</sub> является ярко выраженный полиморфизм, что обуславливает необходимость учета полиморфных переходов (ПП) при построении его УРС.

Уравнения состояния каждой из полиморфных форм (ПФ) строятся с помощью термодинамически согласованных соотношений на основе степенных потенциалов. При численной реализации полиморфного УРС используется предварительно рассчитанная фазовая диаграмма. Предлагается метод расчета ударной адиабаты (УА) с учетом полиморфизма. Приводится сравнение расчетной по полиморфному УРС ударной адиабаты с данными, полученными в результате ударно-волновых экспериментов.

*Ключевые слова:* поликристаллические вещества, диоксид кремния, высокие давления, полиморфизм, малопараметрические уравнения состояния, термодинамические соотношения, степенные потенциалы, ударно-волновые эксперименты.

*Благодарности:* работа выполнена в рамках государственного задания № FFSG-2024-0001.

*Для цитирования:* Острик А. В., Ахметова М. А., Николаев Д. Н. Малопараметрические уравнения состояния поликристаллических тел для газодинамических кодов. *Успехи кибернетики*. 2025;6(4):77–86.

*Поступила в редакцию:* 16.10.2025.

*В окончательном варианте:* 11.11.2025.

## LOW-PARAMETRIC EQUATIONS OF STATE FOR POLYCRYSTALLINE BODIES USED IN CFD APPLICATIONS

A. V. Ostriк<sup>а</sup>, M. A. Akhmetova<sup>б</sup>, D. N. Nikolaev<sup>в</sup>

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of  
Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

<sup>а</sup> ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1648-8990>, ✉ [ostrik@ficp.ac.ru](mailto:ostrik@ficp.ac.ru)

<sup>б</sup> ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-0037-279X>, [ms.akhm0@mail.ru](mailto:ms.akhm0@mail.ru)

<sup>в</sup> ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0133-549X>, [nik@ficp.ac.ru](mailto:nik@ficp.ac.ru)

*Abstract:* we developed a method for constructing low-parametric equations of state (EOS) for polycrystalline substances in the compression region. The method was applied to silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>). This compound is one of the main rock-forming materials in the Earth's crust and mantle, and also occurs on other planets. Knowledge of its EOS at high pressures is essential for studying the formation and evolution of celestial bodies and for predicting the effects of their collisions.

In shock-wave research, silicon dioxide serves as a reference material in experiments based on the reflection method. The validity of this method depends on the availability of a wide-range EOS for the reference material. Because SiO<sub>2</sub> exhibits pronounced polymorphism, its polymorphic transitions must be taken into account when determining its EOS.

Equations of state for the individual polymorphs were obtained from thermodynamically consistent relations derived from power-law potentials. A pre-calculated phase diagram provided the basis for the numerical implementation of the polymorphic EOS. A procedure was developed to calculate the shock adiabat with allowance for polymorphism, and the results were compared with data from shock-wave experiments.

*Keywords:* polycrystalline substances, silicon dioxide, high pressure, polymorphism, low-parametric equations of state, thermodynamic relations, power potentials, shock wave experiments.

*Acknowledgements:* this is a part of the government contract No. FFSG-2024-0001.

*Cite this article:* Ostrik A. V., Akhmetova M. A., Nikolaev D. N. Low-Parametric Equations of State for Polycrystalline Bodies Used in CFD Applications. *Russian Journal of Cybernetics*. 2025;6(4):77–86.

*Original article submitted:* 16.10.2025.

*Revision submitted:* 11.11.2025.

## Введение

Уравнения состояния вещества служат для замыкания уравнений механики сплошных сред и несут информацию о термодинамических свойствах конкретных материалов. Без знания УРС невозможно корректное численное моделирование поведения сплошной среды в любых промышленных и научных установках (в том числе в ядерной и термоядерной энергетике), работа которых обеспечивается управляемыми термодинамическими процессами. В физике высоких плотностей энергии и давлений УРС используются для численного моделирования процессов высокоскоростного соударения, воздействия интенсивных потоков излучений и частиц на конденсированные среды, формирования и воздействия на материалы кумулятивных течений, а также для исследования строения планет и звезд, расчетов астрофизических процессов и катастроф.

Построение УРС на основе первопричинных принципов, несмотря на определенные успехи, все еще связано с большими затруднениями. Более плодотворным оказывается развитый в работах [1–7] феноменологический подход, в котором используется имеющийся набор экспериментальных данных о свойствах конкретного вещества. Применяя этот подход, удалось построить широкодиапазонные УРС, описывающие поведение вещества от конденсированного состояния до плотной плазмы с учетом фазовых переходов. Количество работ, посвященных широкодиапазонным УРС, весьма велико. Отметим только российские работы школы В. Е. Фортова (см., например, [8–10]), организаций РФЯЦ-ВНИИЭФ (см., например, [11–13]) и РФЯЦ-ВНИИТФ (см. например, [14–16]). В результате разработаны широкодиапазонные табличные УРС для большинства практически важных веществ. Однако их использование затруднено в газодинамических кодах, поскольку основное время при численном моделировании тратится не на решение газодинамической задачи, а на извлечение и интерполяцию табличных данных [17]. Кроме того, интерполяция нарушает условие термодинамической совместности, что приводит к нефизичному росту энтропии при расчетах [17, 18]. Выходом является разработка малопараметрических УРС, содержащих одномерные таблицы [19] или только аналитические соотношения. Именно такого вида УРС строятся в настоящей работе для диоксида кремния.

Одним из наиболее представительных состояний вещества в природе является поликристаллическое. Построение УРС поликристаллов облегчается наличием теорий теплоемкости Дебая и Эйнштейна. Однако известным и принципиальным затруднением оказывается существование у многих из кристаллов полиморфных форм, сильно отличающихся по своим термодинамическим свойствам. Поэтому разработка феноменологических методов построения полиморфных УРС кристаллических тел является актуальной и практически важной задачей.

Диоксид кремния широко используется в динамических экспериментах (в частности, в качестве референтного материала) для исследования термодинамических свойств вещества при высоких давлениях. Он обладает ярко выраженным полиморфизмом. По мере увеличения давления,  $\text{SiO}_2$  испытывает ПП, переходя из  $\alpha$ -кварца в коэзит, а затем в стишовит. Коэзит и стишовит существуют в метастабильном состоянии при нормальных условиях, что облегчает экспериментальное исследование их свойств как индивидуальных веществ.

## Термодинамические соотношения для построения УРС

При численном моделировании нестационарных процессов в сплошной среде оказываются удобными УРС вещества в виде:

$$P = P(\rho, T), \quad (1)$$

$$E = E(\rho, T), \quad (2)$$

где  $P$  — давление;  $E$  — удельная внутренняя энергия;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура. Уравнение (1) является термическим уравнением состояния, а уравнение (2) — калорическим.

Независимыми переменными в этих соотношениях являются  $\rho$ ,  $T$ , и, как известно из термодинамики, для определения остальных термодинамических величин (в том числе  $P$  и  $E$ ) достаточно знания термодинамического потенциала в этих же независимых переменных. Для  $\rho$  и  $T$  таким потенциалом является удельная свободная энергия  $F = E - TS$  ( $S$  — удельная энтропия). При известной функции  $F(\rho, T)$  уравнения (1), (2) и удельная энергия Гиббса  $G = G(\rho, T)$  (необходима при расчете фазовой диаграммы) получаются просто ее дифференцированием ( $v = 1/\rho$  — удельный объем):

$$P = P(\rho, T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = \rho^2 \left( \frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T, \quad (3)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F(\rho, T)}{\partial T} \right)_\rho, \quad E = F + TS = F(\rho, T) - T \left( \frac{\partial F(\rho, T)}{\partial T} \right)_\rho, \quad (4)$$

$$G = F(\rho, T) + Pv = F(\rho, T) - v \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = F(\rho, T) + \rho \left( \frac{\partial F(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T. \quad (5)$$

Соотношения (3)–(5) задают УРС в требуемом виде (1), (2) при известной функции удельной свободной энергии  $F(\rho, T)$ , построение которой является нелегкой задачей, поскольку эта функция должна отражать все основные термодинамические свойства конкретного вещества. В общем случае это сделать не удастся. Поэтому требуются упрощающие предположения.

В большинстве феноменологических моделей УРС предполагается, что свободная энергия, а также внутренняя энергия и давление (это следует из (3), (4)) представляются в виде суммы холодной и тепловой частей (в форме Ми–Грюнайзена):

$$F = E_c(\rho) + F_T(\rho, T), \quad E = E_c(\rho) + E_T(\rho, T), \quad P = P_c(\rho) + P_T(\rho, T). \quad (6)$$

Это предположение позволяет строить зависимости для разных по своей физической сути холодных и тепловых частей термодинамических функций отдельно и существенно упрощает построение УРС.

Расчет тепловых частей УРС упрощается при использовании теории теплоемкости кристаллических тел Дебая, согласно которой получаем тепловую часть удельной свободной энергии:

$$F_T(\rho, T) = \frac{RT\nu}{\mu} \{ 3 \ln(1 - e^{-x}) - D(x) \}, \quad x = \frac{\theta_D(\rho)}{T}, \quad D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad (7)$$

где  $\nu$  — число атомов в молекуле (для  $\text{SiO}_2$   $\nu = 3$ );  $\mu$  — молекулярный вес (для  $\text{SiO}_2$   $\mu = 60,08$  кг/кмоль);  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $R=8,314$  кДж/кмоль/К);  $D(x)$  — функция Дебая.

Подставляя (7) в (3), (4), получаем ( $S_0, E_0$  — константы, зависящие от уровня отсчета внутренней энергии и энтропии):

$$S = S(\rho, T) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho = - \left( \frac{\partial(E_c + F_T)}{\partial T} \right)_\rho = \frac{3R\nu}{\mu} \left( \frac{4}{3} D(x) - \ln(1 - e^{-x}) \right) + S_0, \quad (8)$$

$$E(\rho, T) = F(\rho, T) + TS = E_c(\rho) + \frac{3RT\nu}{\mu} D(x) + E_0, \quad (9)$$

$$P(\rho, T) = - \frac{dE_c}{dv} + \Gamma(\rho)\rho \frac{3RT\nu}{\mu} D(x) = \rho^2 \frac{dE_c}{d\rho} + \Gamma(\rho)\rho E_T(\rho, T), \quad (10)$$

$$P_c(\rho) = - \frac{dE_c}{dv} = \rho^2 \frac{dE_c}{d\rho}, \quad \Gamma(\rho) = - \frac{d(\ln \theta_D)}{d(\ln v)} = \rho \frac{d\theta_D}{\theta_D d\rho}, \quad (11)$$

где  $\theta_D(\rho)$ ,  $\Gamma(\rho)$  — зависимости температуры Дебая и коэффициента Грюнайзена от плотности вещества.

Соотношений (9), (10) недостаточно для расчета удельной внутренней энергии и давления, поскольку для четырех неизвестных функций  $P_c(\rho)$ ,  $E_c(\rho)$ ,  $\theta_D(\rho)$ ,  $\Gamma(\rho)$  необходимо выполнение лишь двух зависимостей (11). В качестве дополнительного соотношения может служить полученная для поликристаллов обобщенная формула Зубарева–Ващенко [20], позволяющая рассчитать зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности по кривой удельной холодной энергии  $E_c(\rho)$ :

$$\Gamma(\rho) = \frac{t-2}{3} - \frac{1}{2\rho} \frac{d^2(\rho^{-\gamma}P_c(\rho))/d(1/\rho)^2}{d(\rho^{-\gamma}P_c(\rho))/d(1/\rho)}, \quad P_c(\rho) = -\frac{dE_c}{d(1/\rho)}, \quad \gamma = \frac{2t}{3}, \quad (12)$$

где при значениях параметра  $t = 0, 1, 2$  получаются приближения Слэтера–Ландау, Дугдейла–Макдональда и теории свободного объема соответственно.

Следовательно, при принятых предположениях конкретные термодинамические свойства вещества задаются лишь одной зависимостью: потенциалом холодной энергии  $E_c = E_c(\rho)$ .

### Степенные потенциалы

В рамках принятых предположений для полного описания термодинамического поведения поликристаллов достаточно задать зависимость потенциала холодной энергии от плотности. Примем потенциалы холодных частей давления и энергии в степенной форме:

$$P_c = \frac{K_0}{n-m}(\delta^n - \delta^m), \quad E_c = -\int Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = \frac{K_0}{(n-m)\rho_0} \left( \frac{\delta^n}{n-1} - \frac{\delta^m}{m-1} \right) + E_0, \quad (13)$$

где  $\delta = \rho/\rho_0$  – степень сжатия,  $\rho_0, K_0$  – плотность и объемный модуль сжатия при давлении и абсолютной температуре, равных нулю;  $E_0$  – константа, зависящая от уровня отсчета энергии;  $n, m$  – параметры потенциалов ( $n > m$ ).

Подставляя (13) в (12), получаем выражение для функции Грюнайзена:

$$\Gamma(\rho) = \frac{t-2}{3} + \frac{1}{2} \frac{(m-\gamma)(m-\gamma+1) - (n-\gamma)(n-\gamma+1)\delta^{n-m}}{m-\gamma - (n-\gamma)\delta^{n-m}}, \quad (14)$$

Согласно (14) при больших плотностях коэффициент Грюнайзена стремится к  $(3n-1)/6$ , и если принять, в соответствии с квантово-статистической моделью Томаса–Ферми, что для сильно сжатого холодного вещества  $\Gamma = 2/3$ , то получаем часто используемое значение  $n = 5/3$ . При  $\delta = 1$  получаем из (14) значение коэффициента Грюнайзена  $\Gamma_0 = (3(m+n) - 2t - 1)/6$  при  $\rho = \rho_0$  и в случае, когда эта величина известна, имеем соотношение для определения свободного параметра  $t$  (теперь уже необязательно целого):

$$t = (3(m+n) - 6\Gamma_0 - 1)/2,$$

откуда в рамках модели следует при  $t \geq 0$  ограничение на показатели степени

$$m+n \geq 2\Gamma_0 + 1/3.$$

Интегрируя второе уравнение (11) с функцией Грюнайзена (14), находим зависимость температуры Дебая от плотности ( $\theta_{D0}$  – температура Дебая при  $\rho = \rho_0$ ):

$$\theta_D = \delta^{\frac{t-2}{3}} \sqrt{\frac{(n-\gamma)\delta^{n-\gamma+1} - (m-\gamma)\delta^{m-\gamma+1}}{n-m}} \theta_{D0}, \quad (15)$$

Отметим, что при  $n = 5/3$ ,  $m = 4/3$ ,  $t = 1$  соотношения (14), (15) записываются как:

$$\Gamma(\rho) = (2\delta^{1/3} - 1)/(3\delta^{1/3} - 2), \quad \theta_D = \theta_{D0} (3\delta^{4/3} - 2\delta)^{1/2}$$

и в таком виде успешно использовались в работе [21] для описания поведения стишовита при высоких давлениях. Однако параметр  $t$  в них не варьировался (использовалась теория Дугдейла–Макдональда с  $t = 1$ ), что приводило к значению коэффициента Грюнайзена  $\Gamma_0 = 1$ , отличному от известных данных для стишовита. Хотя это отличие оказалось несущественным для согласия с экспериментальными

данными, полученного в работе [21], но, изменив значение параметра  $t$ , можно построить УРС с требуемой величиной  $\Gamma_0$ .

### Определение параметров степенных потенциалов

Конкретизация рассматриваемых УРС для каждой из ПФ поликристалла заключается в задании семи параметров  $\rho_0, K_0, n, m, \Gamma_0, \theta_{D0}, \nu$ .

Плотность вещества при нулевых значениях давления и абсолютной температуры неизвестна. Экспериментально определяется плотность при нормальных условиях, которая незначительно (на доли процента) ниже  $\rho_0$ . Поскольку плотность при нормальных условиях, как правило, известна с меньшей или близкой точностью, то различать эти две плотности в данном случае не имеет смысла и полагаем значение  $\rho_0$  равным плотности при  $P = 1$  бар и  $T = 298.15$  К. В рамках предлагаемой модели УРС функции температуры Дебая и Грюнайзена зависят только от плотности, и, вследствие отмеченного малого различия плотностей, значения  $\theta_{D0}, \Gamma_0$  также берутся равными их экспериментальным значениям при нормальных условиях. Параметр  $\nu$  в первом приближении равен числу атомов в молекуле (более точно может быть определен из экспериментально полученной зависимости теплоемкости от температуры).

Следовательно, варьируемыми остаются три параметра:  $n, m, K_0$ . Эти параметры определяются из условия наилучшего описания кривой ударной сжимаемости. Под наилучшим описанием понимается достижение наименьшего среднеквадратичного отклонения  $\Delta(K_0, n, m)$  расчетной кривой ударной сжимаемости  $P_H = P_H(\rho, K_0, n, m)$  от набора экспериментальных данных  $(\rho_i, P_{Hi}), i = 1, \dots, N$  ( $N$  — число используемых экспериментальных точек):

$$\Delta = \Delta(n, m, K_0) = \left( \sum_1^N (P_H(\rho_i, n, m, K_0) - P_{Hi})^2 / (N - 1) \right)^{1/2}.$$

Для поиска точки минимума функции нескольких переменных (в данном случае функции трех переменных)  $\Delta(K_0, n, m)$  используются прямые численные методы, не требующие вычисления производных этой функции. В работе применяются два принципиально различных прямых метода поиска безусловного локального экстремума (метод Хука–Дживса и метод Нелдера–Мида), что обеспечивает большую надежность получаемых результатов. Функция ударной сжимаемости определяется из уравнения Гюгонно и в случае УРС в форме Ми–Грюнайзена рассчитывается по формуле (конкретный вид входящих в эту формулу функций задается соотношениями (9), (13)–(15)):

$$P_H(\rho, n, m, K_0) = \frac{P_c(\rho, n, m, K_0) - \rho \Gamma(\rho, n, m, K_0)}{1 - \rho \Gamma(\rho, n, m, K_0) \Delta v / 2} \times [\Delta E_c(\rho, n, m, K_0) - E_T(\rho_{00}, T_0) - P_0 \Delta v / 2],$$

$$\Delta E_c(\rho, n, m, K_0) = E_c(\rho, n, m, K_0) - E_c(\rho_{00}, n, m, K_0), \quad \Delta v = (1/\rho_{00} - 1/\rho),$$

где плотность  $\rho_{00}$  при нормальных условиях находится из численного решения нелинейного уравнения:

$$P_c(\rho_{00}, n, m, K_0) + \rho_{00} \Gamma(\rho_{00}, n, m, K_0) E_T(\rho_{00}, T_0) = P_0.$$

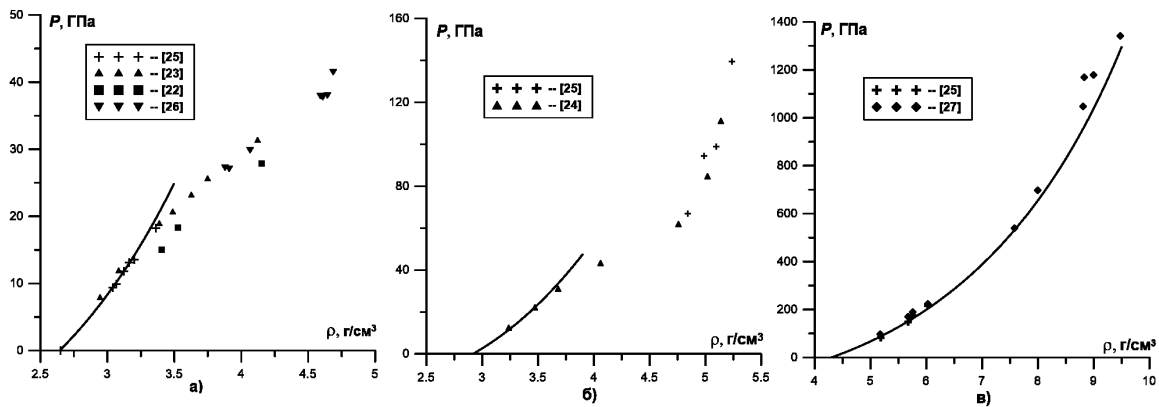
Тогда, в частности, из приведенных соотношений следует равенство  $P_H(\rho_{00}, n, m, K_0) = P_0$ .

Как уже отмечалось, в работе [21] показано, что для стишовита хорошее согласие с экспериментальными данными имеет место при  $n = 5/3$ . Кроме того, это значение показателя степени обеспечивает выполнение асимптотики поведения сильно сжатого холодного вещества. Для  $\alpha$ -кварца и коэсита, которые термодинамически равновесны в более ограниченной области сжатия, выполнения такой асимптотики не требуется и оба показателя степеней могут варьироваться. Весь набор используемых параметров УРС для трех ПФ диоксида кремния, включая и найденные минимизацией функции  $\Delta(K_0, n, m)$  параметры степенных потенциалов  $K_0, n, m$  (поскольку для стишовита принималось значение  $n = 5/3$ , то в этом случае минимизировалась функция двух переменных:  $K_0, m$ ), представлен в таблице 1. На рис. 1 показано сравнение результатов расчета (сплошные линии) ударной сжимаемости по степенным УРС ПФ с параметрами из таблицы 1 и экспериментальных данных (отдельные символы) из работ [22–27]. Наблюдается хорошее согласие данных расчетов и экспериментов до тех пор, пока рассматриваемая ПФ не переходит за ударной волной (УВ) в область двухфазного состояния.

Параметры УРС полиморфных форм  $\text{SiO}_2$

ПФ	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$K_0$ , ГПа	$n$	$m$	$\Gamma_0(\rho_0)$	$\theta_{D0}$ , К	$\nu$
$\alpha$ -кварц	2,65	53,11	3,20	0	0,6	990	3
коэсит	2,92	89,42	2,66	1,40	0,4	1081	3
стишовит	4,30	353,09	5/3	1,18	1,25	1130	3

Приведенные на рис. 1 данные также показывают, что диоксид кремния обладает ярко выраженным полиморфизмом, что не позволяет описать ударную сжимаемость в рамках модели, не учитывающей ПП.



**Рис. 1.** Сравнение результатов расчета ударной сжимаемости по УРС ПФ с параметрами из таблицы 1 с экспериментальными данными работ [22–27]: а) — для  $\alpha$ -кварца; б) — для коэсита; в) — для стишовита

### Фазовая диаграмма диоксида кремния

Наличие фазовой диаграммы в сочетании с УРС для каждой из ПФ и расплава позволяет построить полиморфные УРС для всей представляющей интерес области изменения плотностей и температур. Для этого по заданным значениям  $\rho$ ,  $T$  необходимо с помощью фазовой диаграммы определить состояние вещества (фазовое состояние и вид ПФ, если состояние — кристаллическое), и затем уже воспользоваться УРС для соответствующей ПФ или расплава.

На границах фаз выполняются силовые (равенство давлений), тепловые (равенство температур) и термодинамические (равенство удельных энергий Гиббса  $G$  при неизменном химическом составе, т.е. в отсутствие химических реакций) условия равновесия фаз. Поэтому для расчета границ фазовой диаграммы требуется знание удельной энергии Гиббса в переменных  $P$  и  $T$ . В этих переменных энергия Гиббса является термодинамическим потенциалом и ее построение эквивалентно построению УРС.

Условия термодинамического равновесия задают границы фазовой диаграммы (зависимости  $T = T(P)$ ) в неявном виде. Для диоксида кремния имеем следующий набор границ:

на границе  $\alpha$ -кварц —  $\beta$ -кварц:

$$G_{\alpha Q}(P, T) = G_{\beta Q}(P, T), \quad (16)$$

на границах  $\alpha$ -кварц — коэсит и  $\beta$ -кварц — коэсит:

$$G_{\alpha Q}(P, T) = G_L(P, T), \quad G_{\beta Q}(P, T) = G_L(P, T), \quad (17)$$

на границе коэсит — стишовит:

$$G_C(P, T) = G_S(P, T), \quad (18)$$

на границах  $\beta$ -кварц — расплав, коэсит — расплав, стишовит — расплав:

$$G_{\beta Q}(P, T) = G_L(P, T), \quad G_C(P, T) = G_L(P, T), \quad G_S(P, T) = G_L(P, T). \quad (19)$$

Два соотношения (17) вместе описывают единую кривую границы коэсита с двумя ПФ кварца, а соотношения (19) — единую кривую плавления диоксида кремния.

Отметим, что при построении фазовой диаграммы для согласования уровней отсчета энергии и энтропии (определения констант  $E_0, S_0$  для различных ПФ  $\text{SiO}_2$  и расплава) требуется информация по стандартным молярным энтальпиям образования и энтропиям каждой из ПФ и расплава. Это согласование необходимо также для расчета УА с учетом ПП. Используемые при расчетах данные из [28] приведены в таблице 2.

Таблица 2

Стандартные данные для ПФ и расплава  $\text{SiO}_2$

параметры	$\alpha$ -кварц	$\beta$ -кварц	коэсит	стишовит	расплав
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	-910,7	-910,497	-906,4	-874,0	-901,013
$S_{298}^0$ , кДж/моль/К	41,46	41,7	40,60	24,60	49,03

На рис. 2 показаны результаты сравнения расчетной фазовой диаграммы, построенной в нашей работе [29] по условиям термодинамического равновесия фаз (16)–(19), с экспериментальными данными из работ [30–34].

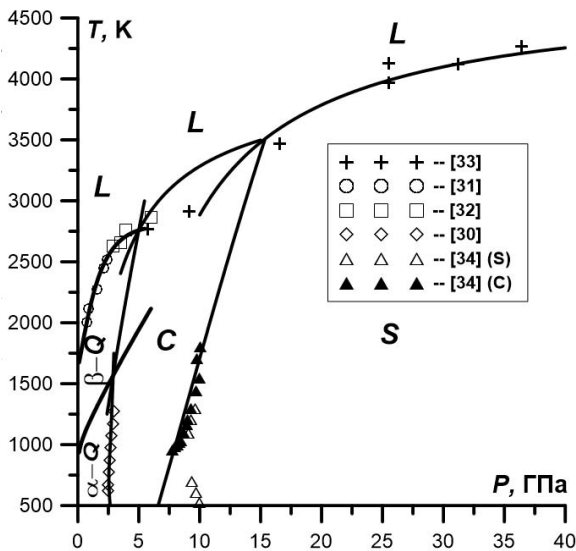


Рис. 2. Сравнение расчетной фазовой диаграммы диоксида кремния с экспериментальными данными

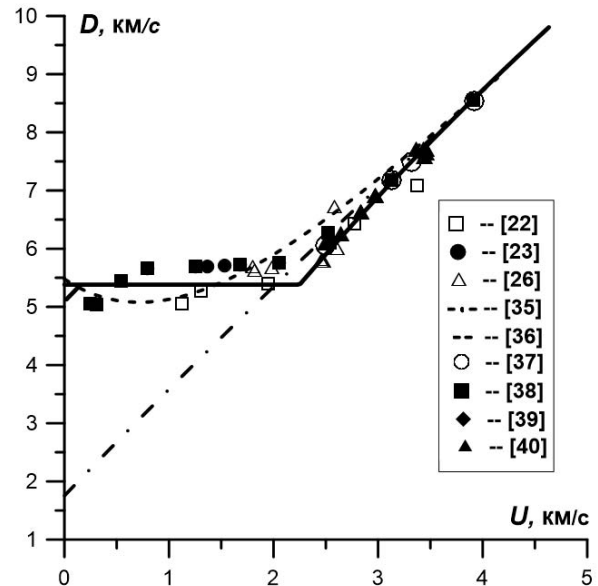


Рис. 3. Сравнение расчетной ударной адиабаты диоксида кремния с экспериментальными данными

### Расчет ударной адиабаты с учетом полиморфизма

Построенные УРС каждой из ПФ позволяют рассчитать УА с учетом полиморфизма. Расчет проводится с помощью соотношений Ренкина–Гюгонио:

$$\begin{cases} \rho(D - U) = \rho_{00}D, \\ P = P_0 + \rho_{00}DU, \\ E_k(\rho, T) - E_l(\rho_{00}, T_0) = (P_k(\rho, T) + P_l(\rho_{00}, T_0)) (1/\rho_{00} - 1/\rho) / 2, \end{cases} \quad (20)$$

где  $\rho_{00}, T_0, P_0$  — термодинамические параметры среды (считаются известными) перед УВ;  $P_l(\rho, T), E_l(\rho, T)$  — УРС  $l$ -ой (начальной фазы: в большинстве случаев начальное состояние  $\alpha$ -кварц и  $l = \alpha Q$ ) ПФ  $\text{SiO}_2$ ;  $P_k(\rho, T), E_k(\rho, T)$  — УРС  $k$ -ой (конечной) ПФ. В системе трех нелинейных уравнений (20) четыре неизвестных  $\rho, T, D, U$ , и, следовательно, если задать одну из них за УВ, то остальные неизвестные могут быть определены решением этой системы. Тогда при найденных  $\rho, T$  ударная сжимаемость  $P_H(\rho)$  определяется из УРС конечной ПФ  $P_H(\rho) = P_k(\rho, T)$ .

В случае учета полиморфных переходов расчет УА осложняется тем, что задание одной из неизвестных непосредственно не определяет значения  $k$  (в какую ПФ попадет вещество после ударного сжатия). Правильность выбора  $k$  зависит от положения границ состояний на фазовой плоскости, где одной из независимых переменных является температура. Следовательно, представляется целесообразным первоначально задавать температуру. Тогда, обратившись к рассчитанной фазовой диаграмме при фиксированном значении  $T$ , мы получаем набор возможных в этом случае  $k$  (в том числе и для двухфазных областей с  $k = \alpha QS, CS$ ) и соответствующих им интервалов плотностей. Затем выполняется перебор  $k$  из полученного набора и поиск плотности из соответствующего каждому  $k$  интервалу плотностей посредством решения третьего уравнения системы (20). В случае, если решение существует, текущее значение  $k$  и является искомым.

При известных  $\rho, P_H$  скорость ударной волны  $D$  и массовая скорость частиц  $U$  за УВ находятся из первых двух уравнений системы (20):

$$D = \sqrt{\delta_0(P_H - P_0)/(\rho - \rho_{00})}, \quad U = \sqrt{(\delta_0 - 1)(P_H - P_0)/\rho}, \quad \delta_0 = \rho/\rho_{00}.$$

Таким образом, при описанном подходе ударная сжимаемость  $P_H(\rho)$  и ударная адиабата  $D(U)$  получаются в параметрическом виде (в качестве параметра служит температура  $T$ ):

$$\begin{cases} P_H = P_H(T), \\ \rho = \rho(T), \end{cases} \quad \begin{cases} D = D(T), \\ U = U(T). \end{cases}$$

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанной по соотношениям Ренкина–Гюгонио (с использованием построенных УРС) УА (сплошная линия) и экспериментальных точек или аппроксимаций этих точек (пунктирные линии), измеренных в ударно-волновых экспериментах [22, 23, 26, 35–40]. Отличие расчетных данных от экспериментальных имеет место для  $\alpha$ -кварца в области сосуществования двух ПФ: коэсита и стишовита. Это отличие, по-видимому, обусловлено тем, что за УВ в условиях эксперимента не до конца реализуется переход требуемой условиями термодинамического равновесия части коэсита в стишовит (давление и температура выравниваются, а условие (18) не выполняется). В области высоких давлений, когда при ударном сжатии  $\alpha$ -кварц полностью переходит в стишовит, расчетные и экспериментальные данные отличаются в пределах ошибки измерений. Отличие в области низких давлений (малых  $U$ ) объясняется влиянием сопротивления сдвиговым деформациям и образованием двухволновой картины, что в рассматриваемой гидродинамической модели при высоких давлениях не учитывается.

### Заключение

Предложен вариант малопараметрических УРС для отдельных ПФ поликристаллов. Показано, что для их построения достаточно задать зависимость удельной холодной энергии от степени сжатия. В случае задания этой зависимости в виде степенной функции специального вида получены аналитические выражения основных термодинамических функций.

При определении значений параметров степенных УРС все параметры разбиваются на фиксируемые и варьируемые. Фиксируемые находятся из литературных источников. Варьируемые определяются из условия наилучшего согласия экспериментальных и расчетных данных для ударного сжатия. Это согласие достигается поиском минимума функции нескольких переменных методами Хука–Дживса и Нелдера–Мида. В результате проведенных расчетов получены значения варьируемых параметров для трех ПФ  $\text{SiO}_2$ : для  $\alpha$ -кварца  $n=3,2, m=0, K_0=53,11$  ГПа; для коэсита  $n=2,66, m=1,40, K_0=89,42$  ГПа; для стишовита  $n=5/3, m=1,18, K_0=353,09$  ГПа.

Предложен алгоритм численного решения системы уравнений Ренкина–Гюгонио для построения УА с учетом ПП. Сравнение с экспериментальными данными по УА показывает, что УРС в форме Ми–Грюнайзена позволяют рассчитать УА с приемлемой для практики точностью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кормер С. Б., Урлин В. Д. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений. *Докл. АН СССР*. 1960;131(3):542–545.
2. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений. *Успехи физ. наук*. 1965;85(2):197–258. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0085.196502a.0199>.

3. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. 2-е изд. М.: Наука; 1966. 686 с.
4. Жарков В. Н., Калинин В. А. *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах*. М.: Наука; 1968. 311 с.
5. Бушман А. В., Фортов В. Е. Модели уравнения состояния вещества. *Успехи физ. наук*. 1983;140(2):177–232. DOI: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.46054>.
6. Godwal V. K., Sikka S. K., Chidambaram R. Equation of State Theories of Condensed Matter up to about 10 TPa. *Phys. Reports*. 1983;102(3):121–197. DOI: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(83\)90014-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(83)90014-5).
7. Vinet P. et al. Temperature Effects on the Universal Equation of State of Solids. *Phys. Review B*. 1987;35(4):1945.
8. Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортов В. Е. *Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии*. Черногловка: ИХФЧ РАН; 1992. DOI: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.46054>.
9. Lomonosov I. V. Multi-Phase Equation of State for Aluminum. *Laser and Particle Beams*. 2007;25(4):567–584. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0263034607000687>.
10. Фортов В. Е. *Уравнения состояния вещества от идеального газа до кварк-глюонной плазмы*. М: Физматлит; 2012. 490 с.
11. Глушак Б. Л., Гударенко Л. Ф., Стяжкин Ю. М. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов с переменной теплоемкостью ядер и электронов. *ВАНТ. Сер.: Математическое моделирование физических процессов*. 1991;2:57–62.
12. Гордеев Д. Г. и др. Полуэмпирическая модель уравнения состояния металлов. Уравнение состояния алюминия. *Физика горения и взрыва*. 2008;44(2):61–75.
13. Гордеев Д. Г. и др. Модель уравнения состояния металлов с эффективным учетом ионизации. Уравнения состояния Ta, W, Al, Be. *Физика горения и взрыва*. 2013;49(1):106–120.
14. Симоненко В. А., Синько Г. В. Достижения и проблемы теории уравнений состояния. *Теплофизика высоких температур*. 1988;26(5):864–873.
15. Барышева Н. М., Жеребцов В. А., Синько Г. В. САУРС — широкодиапазонное уравнение состояния с использованием сплайн-аппроксимации. *ВАНТ. Сер.: Методики и программы численного решения задач математической физики*. 1988;15(2):80–86.
16. Сапожников А. Т. и др. Широкодиапазонное табличное уравнение состояния ГЛОБУС и его применение для описания термодинамических свойств меди. *ВАНТ. Сер.: Математическое моделирование физических процессов*. 1991;1:9–16.
17. Ким В. В., Ломоносов И. В., Острик А. В. Численная реализация табличных уравнений состояния компонентов композиционных материалов в современных гидрокодах. *Конструкции из композиционных материалов*. 2015;2:3–45.
18. Прокопов Г. П. Необходимость контроля энтропии в газодинамических расчетах. *Жур. выч. мат. и мат. физ.* 2007;47(9):1591–1601.
19. Ostriak A., Nikolaev D. Shock Induced Melting of Sapphire. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2022;2154:012010. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2154/1/012010>.
20. Зубарев В. Н., Ващенко В. Я. О коэффициенте Грюнайзена. *Физика твердого тела*. 1963;5:886–891.
21. Надыкто Б. А., Надыкто А. Б., Ломайкин А. И. Уравнение состояния стишовита до 1000 ГПа и более 10000 К, фазовая стабильность стишовита и описание при высоких давлениях ударных адиабат полиморфных фаз SiO<sub>2</sub> как ударных адиабат пористого стишовита. *ВАНТ. Сер.: Теоретическая и прикладная физика*. 2020;1:29–39.
22. Адударов Г. А. и др. Ударное сжатие кварца. *Прикл. мех. и техн. физ.* 1962;4:81–89.
23. Павловский М. Н. Измерения скорости звука в кварцитах, доломитах, ангидритах, хлориде натрия, парафине, плексигласе, полиэтилене и фторопласте-4 при ударном сжатии. *Прикл. мех. и техн. физ.* 1976;5:136–139.
24. Подурец М. А., Симаков Г. В., Телегин Г. С., Трунин Р. Ф. Полиморфизм кремнезема в ударных волнах и уравнения состояния коэсита и стишовита. *Изв. АН СССР. Физика Земли*. 1981;1:16–25.
25. Luo S. N. et al. Direct Shock Wave Loading of Stishovite to 235 GPa: Implications for Perovskite Stability Relative to an Oxide Assemblage at Lowermantle Conductions. *Geophysical Research Letter*. 2002;29(14):36. DOI: <https://doi.org/10.1029/2002GL015627>.
26. *Compendium of Shock Wave Data*. Ed. M. van Thiel. Livermore: Lawrence Livermore Laboratory Report

- UCRL-50108; 1977. С. 373–376.
27. Millot M. et al. Planetary Science. Shock Compression of Stishovite and Melting of Silica at Planetary Interior Conditions. *Science*. 2015;347:418–420. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1261507>.
  28. Mao H. et al. Volumetric Properties and Phase Relations of Silica – Thermodynamic Assessment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;327(1-2):253–262. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01465-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01465-7).
  29. Ахметова М. А., Острик А. В., Николаев Д. Н. Об использовании степенных потенциалов для построения уравнений состояния кристаллических компонентов композитных материалов. *Конструкции из композиционных материалов*. 2025;3:38–44. DOI: [https://doi.org/10.52190/2073-2562\\_2025\\_3\\_38](https://doi.org/10.52190/2073-2562_2025_3_38).
  30. Bohlen S. R., Boettcher A. L. The Quartz – Coesite Transformation: a Precise Determination and the Effects of Other Components. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1982;87(B8):7073–7078. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB087iB08p07073>.
  31. Jackson I. Melting of Silica Isotypes SiO<sub>2</sub>, BF<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> at Elevated Pressures. *Phys. Earth Planet. Inter*. 1976;13:218–231. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(76\)90096-0](https://doi.org/10.1016/0031-9201(76)90096-0).
  32. Kanzaki M. Melting of Silica up to 7 GPa. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990;73:3706–3707. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb04282.x>.
  33. Shen G., Lazor P. Measurement of Melting Temperatures of Some Minerals under Lower Mantle Pressures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1995;100(B9):17699–17713. DOI: <https://doi.org/10.1029/95JB01864>.
  34. Zhang J. et al. In Situ X-Ray Observations of the Coesite-Stishovite Transition: Reversed Phase Boundary and Kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996;23:1–10. DOI: 10.1007/BF00202987.
  35. 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. *Physical Review B*. 2013;88(18):184107. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.184107.
  36. Desjarlais M. P., Knudson M. D., Cochrane K. R. Extension of the Hugoniot and Analytical Release Model of  $\alpha$ -Quartz to 0.2–3 TPa. *Journal of Applied Physics*. 2017;122(3):35903. DOI: 10.1063/1.4991814.
  37. Альтшулер Л. В., Трунин Р. Ф., Симаков Г. В. Ударное сжатие периклаза, кварца и состава нижней мантии Земли. *Изв. Акад. Наук СССР. Физика Земли*. 1965;10:1–6.
  38. Трунин Р. Ф. и др. Динамическая сжимаемость кварца и кварцитов при высоком давлении. *Изв. Акад. Наук СССР. Физика Земли*. 1971;1:8–12.
  39. Трунин Р. Ф. Ударная сжимаемость конденсированных веществ в сильных ударных волнах, вызванных подземными ядерными взрывами. *Успехи физ. наук*. 1994;164(11):1215–1237.
  40. Marsh S. P. *LASL Shock Hugoniot Data*. Univ. of California Press; 1980. 658 p.