

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КОРУНДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИЙ
ПЛАНКА–ЭЙНШТЕЙНА

© 2023 г. А. В. Перовощиков^а, Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 15.10.2022 г.

На примере корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показана возможность построения уравнения состояния кристаллического вещества на основе линейной комбинации функций Планка–Эйнштейна. В результате процедуры самосогласования значений теплоемкости, приращения энтальпии, PVT -данных, коэффициента термического расширения и адиабатического модуля упругости получены два варианта уравнения состояния корунда – на основе функций $F(V, T)$ и $G(P, T)$. Оба уравнения показывают приемлемое описание перечисленных свойств в широком интервале изменения переменных (вплоть до давления 165 ГПа и температуры 2250 К).

Ключевые слова: функции Планка–Эйнштейна, уравнение состояния, корунд, изобарная теплоемкость, термическое расширение, изотермическое сжатие

DOI: 10.31857/S0044453723040234, EDN: TGKФЗV

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами было получено уравнение состояния (УС) MgO на основе линейной комбинации функций Планка–Эйнштейна (ПЭ); предложенная модель представляет собой расширение подхода Воронина и Куценка [2–5] для описания термохимических свойств кристаллических фаз. Выбор оксида магния в качестве модельного объекта в работе [1] был обусловлен тем, что вещество хорошо изучено (т.е. удобно для тестирования нового уравнения состояния) и часто используется в экспериментах по определению PVT -данных в качестве вещества сравнения.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению возможности построения уравнения состояния кристаллических фаз на основе функций ПЭ. В качестве объекта исследования выбран $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), который применяется как в виде чистого вещества, так и фаз с небольшим содержанием примесей (Cr^{3+} – рубин, Fe^{3+} Ti^{3+} и др. – сапфир), наличие которых практически не сказывается на кристаллографических характеристиках Al_2O_3 [6]. Корунд широко используется в экспериментах по определению свойств веществ; так, синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без примесей) применяется в качестве

стандартного вещества сравнения (SRM720) для калибровки или поверки калориметров [7]. Рубин в экспериментах по определению PVT -свойств давно используется в качестве репера для оценки значений P благодаря сдвигу пика R_1 люминесценции при изменении давления [8].

Для оксида алюминия характерны различные модификации, но в широком диапазоне температур и давлений стабильным является именно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]. По сравнению с рассмотренным ранее оксидом магния, корунд обладает более сложной структурой [10], что вызывает особый интерес с точки зрения возможности описания его свойств функциями ПЭ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Уравнение состояния кристаллической фазы

В настоящей работе апробированы два варианта развития модели ПЭ, которые можно назвать C_P - и C_V -подходами. В уравнения входят слагаемые, позволяющие описывать как изотермический, так и политермический вклады в значения термодинамических свойств в зависимости от наличия соответствующих экспериментальных данных. Полное калорическое УС можно вы-

разить через энергии Гиббса (C_P -подход) или Гельмгольца (C_V -подход):

$$G(P, T) - U_0 = G(P, 0) + 3RT \sum_{i=1}^n \alpha_i^P \times \ln(1 - \exp(-x_i^P(P))) = G(P, 0) + f_{PE}^G(P, T), \quad (1)$$

$$F(V, T) - U_0 = F(V, 0) + 3RT \sum_{i=1}^n \alpha_i^V \times \ln(1 - \exp(-x_i^V(V))) = F(V, 0) + f_{PE}^F(V, T), \quad (2)$$

где $G(P, 0)$ и $F(V, 0)$ – уровни отсчета соответствующей энергии; верхние индексы P и V обозначают принадлежность к C_P - и C_V -подходам, соответственно; α_i^P и α_i^V являются варьируемыми параметрами; $x_i^P = \theta_i^P/T$; $x_i^V = \theta_i^V/T$, а θ_i^P и θ_i^V можно выразить следующим образом:

$$\theta_i^P(P) = \theta_i^{0P} \frac{(1 + B_i P)^{C_i}}{(1 + B_i P_0)^{C_i}}, \quad (3a)$$

$$\theta_i^V(V) = \theta_i^{0V} \exp\left(\frac{\gamma_i^0 - \gamma_i}{q_i}\right), \quad \gamma_i = \gamma_i^0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{q_i}, \quad (3b)$$

где θ_i^{0P} , B_i , C_i и θ_i^{0V} , γ_i , q_i – параметры модели в C_P - и C_V -подхода соответственно.

С практической точки зрения удобнее в качестве уровня отсчета использовать значение термодинамической функции при $T = 300$ К, т.к. при данной температуре в литературе традиционно представлен наибольший объем экспериментальных данных по объемным свойствам. Если использовать 300 К как T_{ref} , уравнения (1) и (2) могут быть преобразованы к выражениям (4) и (5), соответственно:

$$G(P, T) - U_0 = G(P, 300) + f_{PE}^G(P, T) - f_{PE}^G(P, 300), \quad (4)$$

$$F(V, T) - U_0 = F(V, 300) + f_{PE}^F(V, T) - f_{PE}^F(V, 300). \quad (5)$$

Зависимости $G(P, T = 300$ К) и $F(V, T = 300$ К) могут быть получены интегрированием изотермического УС. В литературе представлен широкий выбор изотермических P – V -уравнений состояния кристаллических фаз [11]. В качестве изотермического УС в данной работе было использовано уравнение Huang-Chow (6) [12], основным преимуществом которого является аналитическая инвертируемость, т.е. возможность получать в

аналитическом виде как функцию $P(V)$, так и $V(P)$:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - a(1 - (1 + bP)^{-c}), \quad (6a)$$

$$P = \frac{\left[1 - \frac{1}{a} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right]^{-1/c} - 1}{b}, \quad (6b)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки при давлении $P = 1$ бар и температуре, выбранной за уровень отсчета ($T_{ref} = 300$ К), а

$$a = \frac{1 + K_0'}{1 + K_0' + K_0 K_0''}, \quad b = \frac{K_0''}{K_0} - \frac{K_0''}{1 + K_0'}$$

$$c = \frac{1 + K_0' + K_0 K_0''}{K_0'^2 + K_0' - K_0 K_0''}$$

где параметры K_0 , K_0' , K_0'' представляют собой изотермический модуль упругости и его производные по давлению. С помощью уравнения Huang-Chow рассчитываются зависимости $V(P, T = 300$ К) и $P(V, T = 300$ К), которые далее могут быть преобразованы в функции $G(P, T = 300$ К) и $F(V, T = 300$ К) для C_P - и C_V -подходов, соответственно. Например, с помощью уравнения (6a) получается следующая зависимость $G(P, T = 300$ К):

$$G(P, 300) = (1 - a)P + \frac{a(1 + bP)^{-c+1}}{b(-c + 1)}. \quad (7)$$

Последующий переход к различным термодинамическим свойствам может быть осуществлен через частные производные энергии Гиббса (4):

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P, \quad (8)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad (9)$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (10)$$

$$K_T = -\frac{V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (11)$$

$$C_V = C_P + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (12)$$

$$K_S = \frac{C_P}{C_V} K_T. \quad (13)$$

Для C_V -подхода можно использовать схожие выражения для энергии Гельмгольца; аналитические выражения для отдельных термодинамических функций представлены в [1].

Оптимизация параметров уравнения состояния

Предложенные в настоящей работе модели имеют следующий набор варьируемых параметров: V_0 , K_0 , K_0' , K_0'' для изотермической части (7) и несколько пар параметров α_i , θ_i^0 (1, 2), позволяющих описать теплоемкость при постоянном давлении (C_P -подход, $P = 1$ бар) или постоянном объеме (C_V -подход, объем при давлении $P = 1$ бар и выбранной температуре), а также несколько дополнительных параметров для учета зависимости термодинамических функций от давления – (B_i ,

C_i) или объема – (γ_i^0 , q_i) для θ_i в случае C_P - или C_V -подхода, соответственно (уравнения (3а) и (3б)). Для определения параметров были использованы следующие типы данных: теплоемкость, приращение энтальпии, объемы при различных давлениях и температурах, коэффициент термического расширения и адиабатический модуль упругости. Параметры УС рассчитаны в результате минимизации целевой функции методом наименьших квадратов; для низкотемпературных данных учитывали относительные отклонения, для остальных – абсолютные. Начальным приближением для параметров в случае C_P -варианта модели являлись (а) подобранные предварительно параметры α_i , θ_i^0 , полученные при описании стандартных термохимических величин (т.е. при $P^0 = 1$ бар); (б) параметры изотермических УС, представленные в литературе [13–15], (в) произвольные ненулевые значения дополнительных параметров B_i , C_i . В случае C_V -подхода в качестве начального приближения для изотермической части уравнения использовали параметры УС, представленные в литературе [13–15]; значения остальных параметров выбирались произвольно с учетом их физического смысла. В обоих случаях оптимизация проводилась одновременно по всему набору данных.

При оптимизации определяли значения параметров УС и оценивали их погрешности (для 95% доверительного интервала); только модели со статистически значимыми параметрами были рекомендованы для последующего использования. Дополнительные параметры, не представленные в финальном наборе, приняты равными $B_i = 0$ и

$C_i = 1$ в случае C_P -варианта модели. В C_V -варианте все q_i считали равными и оптимизировали как единый параметр q , а $\gamma_i^0 = 0$ для статистически незначимых величин.

В процессе оптимизации последовательно исключались незначимые параметры до наименьшего количества общего числа параметров с сохранением качества описания. В результате потребовалось 23 и 19 оптимизируемых параметров для C_P - и C_V -подходов соответственно. Параметры с их доверительными интервалами представлены в табл. 1. Стоит отметить, что значение V_0 было использовано как варьируемый параметр. При этом в обоих вариантах модели рассчитанные значения параметра V_0 попали в интервал литературных данных (экспериментальные значения V_0 варьируются в интервале от 254.6 до 255.9 Å³ [6, 10, 13, 16–18]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая сводка экспериментальных данных, использованных при параметризации УС, и средние относительные отклонения, характеризующие точность их описания, представлены в табл. 2.

При оптимизации были использованы результаты измерений изобарной теплоемкости, выполненные с помощью ДСК в температурном интервале 350–957 К [19] и методом адиабатической калориметрии при $T < 700$ К [20–23]. В работах Тап с соавт. [24–28] приведены данные по теплоемкости оксида алюминия в интервале 25–580 К, полученные в рамках развития оригинального подхода к измерению теплоемкости с применением автоматического адиабатического калориметра. Авторы сообщают, что за счет улучшения методики им удалось снизить отклонения (от 0.75 до 0.1%) по сравнению с принятыми в NIST значениями теплоемкости Al₂O₃. Однако в одной из последних работ [25] все значения $C_P(T)$ до 150 К систематически завышены относительно остальных источников, которые в целом согласуются между собой, поэтому в настоящей работе эти данные были исключены из оптимизации как содержащие неизвестную систематическую ошибку.

Как показано на рис. 1, оба варианта модели демонстрируют практически идентичное описание теплоемкости; более детальный анализ результатов расчета показал незначительное преимущество C_V -подхода. При низких температурах точность описания невысока, разница между расчетом и экспериментом может достигать 25% при температурах ниже 25 К и 5% в интервале 25–60 К, что характерно для аппроксимации теплоемкости функциями ПЭ с малым числом параметров [3, 4]. Точность описания $C_P(T)$ в области низких температур можно повысить за счет увеличения

Таблица 1. Параметры предложенных УС

C_p -вариант модели		C_V -вариант модели	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
$V_0, \text{Å}^3$	254.88 ± 0.06	$V_0, \text{Å}^3$	255.30 ± 0.14
$K_0, \text{ГПа}$	252.18 ± 0.07	$K_0, \text{ГПа}$	252.50 ± 0.12
K'_0	6.42 ± 0.24	K'_0	4.46 ± 0.15
$K''_0, 1/\text{ГПа}$	-0.19 ± 0.03	$K''_0, 1/\text{ГПа}$	$(-283 \pm 90) \times 10^{-4}$
α_1^P	$(5.34 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	α_1^V	2.98 ± 0.09
α_2^P	0.023 ± 0.004	α_2^V	1.51 ± 0.12
α_3^P	0.48 ± 0.06	α_3^V	$(5.74 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
α_4^P	2.95 ± 0.09	α_4^V	0.55 ± 0.05
α_5^P	1.74 ± 0.09	α_5^P	0.017 ± 0.002
α_6^P	0.78 ± 0.03	$\theta_1^{0V}, \text{К}$	627.12 ± 13
$\theta_1^{0P}, \text{К}$	30.26 ± 1.3	$\theta_2^{0V}, \text{К}$	1102.5 ± 24
$\theta_2^{0P}, \text{К}$	114.02 ± 6.5	$\theta_3^{0V}, \text{К}$	30.88 ± 0.93
$\theta_3^{0P}, \text{К}$	298.97 ± 11.1	$\theta_4^{0V}, \text{К}$	299.70 ± 8.0
$\theta_4^{0P}, \text{К}$	611.79 ± 5.9	$\theta_5^{0V}, \text{К}$	104.5 ± 3.4
$\theta_5^{0P}, \text{К}$	1125.16 ± 22	γ_1	1.314 ± 0.09
$\theta_6^{0P}, \text{К}$	6141.6 ± 128	γ_2	1.48 ± 0.12
B_2	$(49 \pm 7) \times 10^{-4}$	γ_4	1.20 ± 0.22
B_3	0.094 ± 0.009	γ_5	1.30 ± 0.47
B_4	$(47.9 \pm 1.4) \times 10^{-4}$	q	1.39 ± 0.18
B_5	$(292 \pm 15) \times 10^{-4}$		
B_6	$(206 \pm 5) \times 10^{-4}$		
C_3	0.053 ± 0.009		
C_5	0.24 ± 0.01		

веса этих данных (т.е. ухудшения описания высокотемпературных измерений), либо за счет увеличения количества параметров. В настоящей работе мы сочли целесообразным не усложнять модель, учитывая большую практическую значимость данных выше 100 К. В результате на высокотемпературных участках отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями не превышает 1%, что соответствует разбросу данных, полученных на разных образцах оксида алюминия. Косвенным подтверждением прогнозирующей способности предложенного уравне-

ния состояния можно считать тот факт, что оба варианта модели предсказывают слабую зависимость теплоемкости от давления, что согласуется с результатами измерений Тап и др. [26] при давлениях 1 и 120 бар, не использованными при оптимизации.

Приращения энтальпии, полученные методом калориметрии сброса (drop), представлены в литературе для температурного интервала 323–2257 К [29–31]. Результаты работы Richet с соавт. [30] не были учтены в настоящей оптимизации, так как их данные характеризуются систематическим от-

Таблица 2. Общая сводка экспериментальных данных о термодинамических свойствах α -Al₂O₃ и характеристики их описания с помощью предложенных уравнений состояния

Источник	T, К	P, ГПа	N ^a	MRD ^b	
				C _p -подход	C _v -подход
Изобарная теплоемкость					
Krupka et al. [19]	350–957	1 × 10 ⁻⁴	127	0.33	0.36
Andrews et al. [20]	300–549	1 × 10 ⁻⁴	80	0.08	0.09
Inaba A. [21]	69–703	1 × 10 ⁻⁴	110	0.44	0.27
Fugate and Swenson [22]	4–24	1 × 10 ⁻⁴	32	10.99	6.95
Furukawar et al. [23]	15–380	1 × 10 ⁻⁴	181	1.08	1.41
Tan et al. [27]	72–580	1 × 10 ⁻⁴	135	0.38	0.29
Tan et al. [24]	25–92	1 × 10 ⁻⁴	49	1.75	3.35
Tan et al. [26]	286–588	1 × 10 ⁻⁴	50	0.16	0.14
Sorai et al. [28]	288–588	1 × 10 ⁻⁴	140	0.44	0.36
Приращение энтальпии					
Ditmars et al. [31]	1173–2257	1 × 10 ⁻⁴	26	0.09	0.11
Richet et al. [30]	1043–1800	1 × 10 ⁻⁴	14	0.11	0.18
Ditmars and Douglas [29]	323–1173	1 × 10 ⁻⁴	38	0.06	0.10
Коэффициент термического расширения					
White et al. [35]	300–1800	1 × 10 ⁻⁴	38	0.54	0.97
Schaurer [36]	100–1470	1 × 10 ⁻⁴	18	0.84	1.04
Wachtman et al. [37]	296–1100	1 × 10 ⁻⁴	17	1.28	1.43
Объемные свойства при различных давлениях					
Fiquet et al. [10]	298–1976	1 × 10 ⁻⁴	16	0.10	0.16
Goto et al. [17]	296–1825	1 × 10 ⁻⁴	32	0.08	0.11
Grevel et al. [16]	298–1273	0–7	42	0.38	0.51
Sato and Akimoto [41]	300	1–12	13	0.57	0.29
Finger and Hazen [13]	300	0–8	6	0.06	0.10
Dewaele and Torrent [14]	300	22–165	53	0.36	0.28
Dubrovinsky et al. [38]	691–1290	11–64	88	0.18	0.58
D'amour et al. [6]	300	0–9	7	0.39	0.27
Richet et al. [18]	300	0–49	10	0.26	0.40
Адиабатический модуль упругости					
Goto et al. [17]	296–1825	1 × 10 ⁻⁴	32	0.10	0.11
Tarumi et al. [39]	6–280	1 × 10 ⁻⁴	29	0.02	0.07

^a N – число экспериментальных точек.

^b Средние относительные отклонения $MRD(X)\% = 1/N \sum (|X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}| / X_{\text{calc}}) \times 100\%$, где X_{exp} и X_{calc} – экспериментальные и расчетные значения.

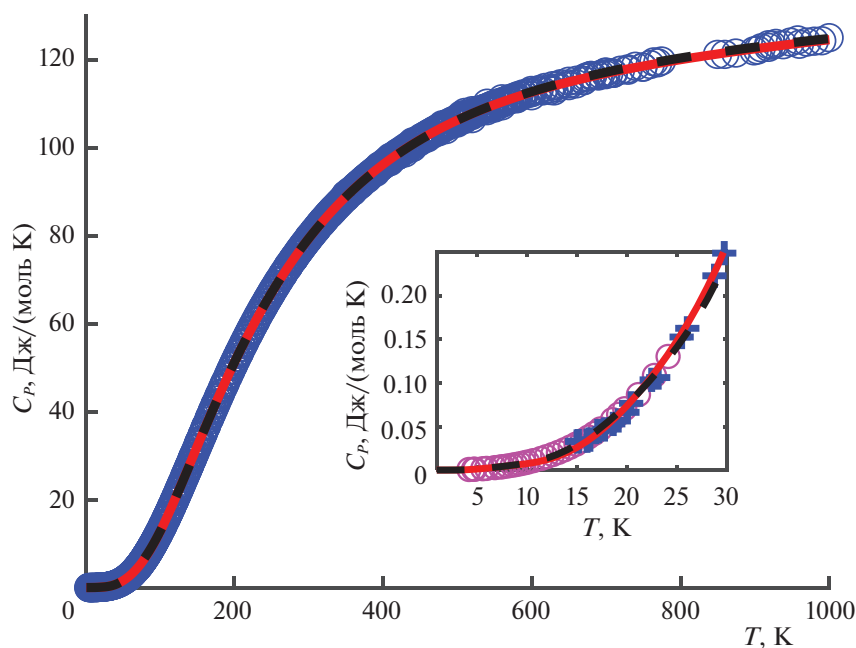


Рис. 1. Зависимости теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры при $P^\circ = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_p -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные из работ [19–21, 24, 26–28]; на врезке розовые круги – данные [22], синие кресты – данные [23].

клонением от принятого в NIST описания Dittmars с соавт. [31]; при этом авторы [30] не смогли объяснить причину такого расхождения. Согласно табл. 2, оба подхода хорошо описывают литературные данные [29, 31] (с небольшим преимуществом C_p -варианта модели), а средние значения отклонений не превышают 0.1%. Инструментальная погрешность дгор-калориметрии оценивается в 0.2% [32], поэтому можно считать, что наблюдается хорошее согласие эксперимента Richet с соавт. [30] и предложенного модельного описания.

Помимо термодинамических данных (C_p и $H^\circ(T) - H^\circ(T_{\text{ref}})$), в оптимизации были также использованы значения коэффициента термического расширения оксида алюминия. В литературе есть несколько работ, охватывающих интервал температур вплоть до 2100 К [33–37]. Результаты публикаций [33, 34] в настоящей работе не учитывались ввиду их значительной несогласованности с остальными измерениями. Данные Wachtman с соавт. [37] взяты не из оригинальной публикации, а из работы Goto с соавт. [17]. Как видно из рис. 2, оба варианта УС показывают хорошее описание экспериментально полученных величин из разных источников, однако из-за различающегося предельного поведения в разных вариантах модели высокотемпературный участок описывается несколько хуже в случае C_p -подхода.

Данные по объему элементарной ячейки Al_2O_3 при различных давлениях и температурах широко представлены в литературе. Однако в случае повышенных давлений измеряемые величины характеризуются существенно большими погрешностями, чем при стандартном давлении, что связано с косвенным способом определения давления по изменению свойств вещества сравнения. Экспериментальные данные представлены как при атмосферном [10, 17], так и при повышенных давлениях (вплоть до 165 ГПа и 2000 К) [6, 10, 13, 14, 16, 38, 39]. В настоящей работе при оптимизации были использованы все вышеупомянутые источники, чтобы сгладить возможные несогласованности в определении давления при использовании разных веществ сравнения или разных УС одного и того же вещества. Как можно видеть в табл. 2, для C_p -подхода средние отклонения меньше (за исключением некоторых работ), что связано с большим количеством использованных параметров. Средние отклонения между рассчитанными и измеренными значениями объемов при атмосферном давлении составляют 0.1–0.15%, что не превышает ошибку эксперимента [40]. Для данных при повышенном давлении средние отклонения находятся в пределах 0.2–0.6%, за исключением нескольких точек максимальные отклонения не превышают 1%.

При параметризации моделей были также использованы результаты измерения адиабатического модуля упругости при атмосферном давлении

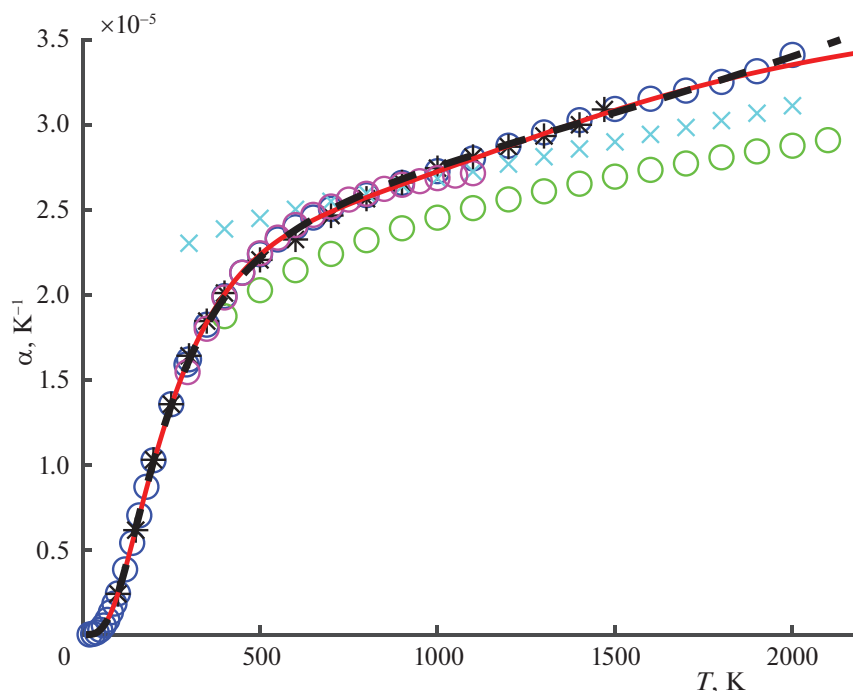


Рис. 2. Зависимости коэффициента термического расширения α - Al_2O_3 от температуры, $P^0 = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_p -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные: синие круги [35], черные звездочки [36], розовые круги [37], голубые крестики [34], зеленые круги [33].

нии. При оптимизации параметров УС использованы данные из работ Goto с соавт. [17] и Tagami с соавт. [39]. Результаты описания представлены на рис. 3. Как можно видеть, вне зависимости от варианта модели (C_p - или C_V -), наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных; средние отклонения не превышают 0.1% (см. табл. 2). Следует отметить, что при использовании C_p -подхода получаются большие предельные значения K_S в области высоких температур по сравнению с C_V -подходом.

Подводя итоги изложенному выше, следует отметить, что оба варианта УС, основанные на C_p - и C_V -подходах, позволяют получать адекватное описание теплоемкости и объемных свойств оксида алюминия как функции температуры и давления в широком интервале изменения переменных. Если сравнивать предложенные УС с представленными в литературе, то, в первую очередь, следует выделить работы Dewaele с соавт. [14] и Dogogokupets с соавт. [15]. Авторы [14] предложили изотермическое уравнение состояния, параметры которого рассчитывали по результатам собственных опытов по изотермическому сжатию оксида алюминия. В отличие от предыдущих работ [6, 13, 18, 38], Dewaele с соавт. специальным образом подбирали условия эксперимента и уделяли особое внимание доказательству

корректности измеряемых значений давления. Результаты работы Dewaele с соавт. [14] были использованы Dogogokupets с соавт. [15] для получения параметров изотермической части оригинального политермического уравнения состояния, которое учитывает квазигармонический и ангармонический вклады в энергию кристаллической решетки. Оба варианта уравнения состояния, представленные в настоящей работе, превосходят по точности описания экспериментальных данных УС, полученные в работе [15], особенно при температурах ниже комнатной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамические свойства α - Al_2O_3 в широком диапазоне температур и давлений вплоть до 2250 К и 165 ГПа описаны с помощью двух вариантов (C_p - и C_V -) уравнения состояния, основанного на комбинации функций Планка–Эйнштейна. За исключением низкотемпературной теплоемкости, предложенные уравнения позволяют воспроизвести экспериментальные данные в пределах погрешности их экспериментального измерения. Оба представленных подхода показывают схожее описание, хотя C_p -вариант модели характеризуется лучшими статистическими характеристиками. К преимуществам этого подхода

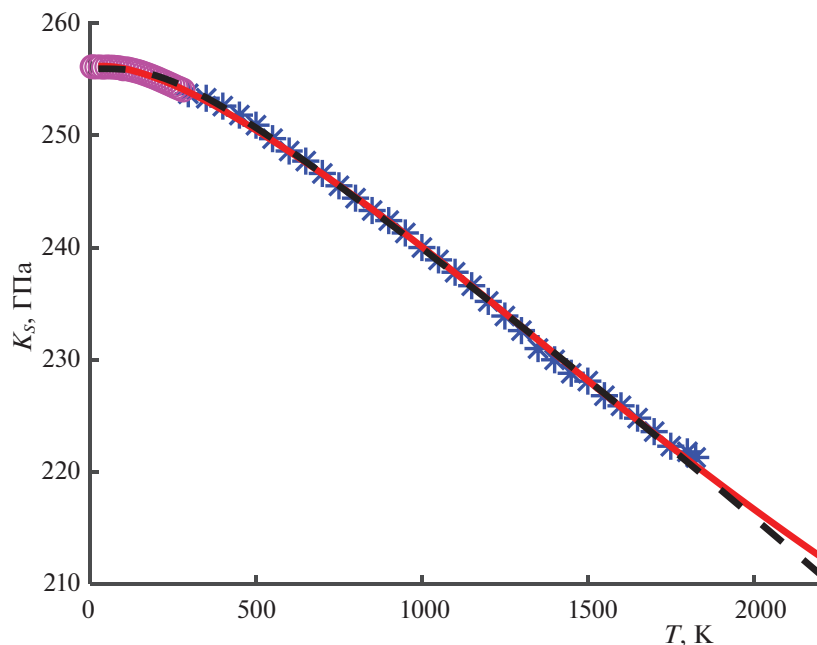


Рис. 3. Зависимости адиабатического модуля упругости α - Al_2O_3 от температуры при $P = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_P -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные: розовые круги – данные [39], синие звездочки – данные [17].

можно также отнести возможность оптимизации с последовательным фиксированием необходимых параметров. При этом в случае C_V -подхода для параметризации УС потребовалось меньшее количество параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00575) и частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевоицков А.В., Максимов А.И., Бабаян И.И. и др.* // Журн. неорган. химии 2023. Т. 68. № 2. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601407>
2. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
3. *Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al.* // Calphad 2020. V. 68. P. 101724. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101724>
4. *Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A. et al.* // Calphad 2018. V. 60. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.12.008>
5. *Uspenskaya I.A., Kulikov L.A.* // J. Chem. Eng. Data 2015. V. 60. № 8. P. 2320. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00217>
6. *D'Amour H., Schiferl D., Denner W. et al.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 8. P. 4411. <https://doi.org/10.1063/1.325494>
7. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 6. P. 1441. <https://doi.org/10.1063/1.555931>
8. *Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W. et al.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 6. P. 3276. <https://doi.org/10.1063/1.325277>
9. *Levin I., Brandon D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 1995. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
10. *Fiquet G., Richet P., Montagnac G.* // Phys. Chem. Minerals 1999. V. 27. № 2. P. 103. <https://doi.org/10.1007/s002690050246>
11. *Perevoshchikov A.V., Maksimov A.I., Kovalenko N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 10. P. 2059. <https://doi.org/10.1134/S0036024422100259>
12. *Huang Y.K., Chow C.Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys 1974. V. 7. № 15. P. 2021. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/15/305>
13. *Finger L.W., Hazen R.M.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 12. P. 5823. <https://doi.org/10.1063/1.324598>
14. *Dewaele A., Torrent M.* // Phys. Rev. B 2013. V. 88. № 6. P. 064107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064107>
15. *Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Dymshits A.M. et al.* // Geodyn. Tectonophys. 2016. V. 7. № 3. P. 459. <https://doi.org/10.5800/GT-2016-7-3-0217>
16. *Grevel K.D., Burchard M., Faßhauer D.W. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth 2000. V. 105. № B12.

- P. 27877.
<https://doi.org/10.1029/2000jb900323>
17. Goto T., Anderson O.L., Ohno I. et al. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. № B6. P. 7588.
<https://doi.org/10.1029/JB094iB06p07588>
 18. Richet P., Xu J.-A., Mao H.-K. // Phys. Chem. Minerals 1988. V. 16. P. 207.
<https://doi.org/10.1007/BF00220687>
 19. Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S. // Am. Mineral 1979. V. 64. P. 86.
 20. Andrews J.T.S., Norton P.A., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodynamics 1978. V. 10. P. 949.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90056-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90056-3)
 21. Inaba A. // J. Chem. Thermodynamics 1983. V. 15. P. 1137.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90004-6)
 22. Fugate R.Q., Swenson C.A. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 7. P. 3034.
<https://doi.org/10.1063/1.1658118>
 23. Furukawa G.T., Douglas T.B., Mccoskey R.E. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956. V. 57. № 2.
<https://doi.org/10.6028/JRES.057.008>
 24. Tan Z., Yin A., Chen S. et al. // Thermochim. Acta 1988. V. 123. P. 105.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)80014-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)80014-5)
 25. Tan Z.-C., Shi Q., Liu B.-P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 2. P. 367.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8954-2>
 26. Tan Z., Ye J., Sun Y. et al. // Thermochim. Acta 1991. V. 183. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80442-L](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80442-L)
 27. Tan Z., Zhang J., Meng S. et al. // Sci. China, Ser. B. 1999. V. 42. № 4. P. 382.
<https://doi.org/10.1007/BF02873967>
 28. Sorai M., Kaji K., Kaneko Y. // J. Chem. Thermodynamics 1992. V. 24. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80046-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80046-1)
 29. Ditmars D.A., Douglas T.B. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem. 1971. V. 75. № 5. P. 401.
<https://doi.org/10.6028/JRES.075A.031>
 30. Richet P., Denielou L., Petitet J.P. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta 1982. V. 46. P. 2639.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90383-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90383-0)
 31. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. № 2. P. 159.
<https://doi.org/10.6028/jres.087.012>
 32. Richet P., Fiquet G. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. № B1. P. 445.
<https://doi.org/10.1029/90JB02172>
 33. Петухов В., Чеховской В., Багдасаров Х. // Теплофизика высоких температур 1973. Т. 11. № 5. С. 1083.
 34. Aldebert P., Traverse J.-P. // High Temp. High Pres. 1984. V. 16. № 2. P. 127.
 35. White G.K., Minges M.L., Castanet R.B. et al. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 5. P. 1269.
<https://doi.org/10.1007/BF02575261>
 36. Schauer A. // Can. J. Phys. 1965. V. 43. P. 523.
<https://doi.org/10.1139/p65-049>
 37. Wachtman J.B., Scuderi T.G., Cleek G.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 7. P. 319.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11159.x>
 38. Dubrovinsky L., Saxena Lazor S.P., Dubrovinsky L.S. et al. // Phys. Chem. Minerals 1998. V. 25. P. 434.
<https://doi.org/10.1007/s002690050133>
 39. Tarumi R., Ledbetter H., Ogi H. et al. // Philos. Mag. 2013. V. 93. № 36. P. 4532.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2013.837225>
 40. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. // Phys. Chem. Minerals 1997. V. 24. № 8. P. 547.
<https://doi.org/10.1007/s002690050070>
 41. Sato Y., Akimoto S.I. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 8. P. 5285.
<https://doi.org/10.1063/1.326625>