

11.00.1/13- / Д 2011.08-3074/а

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт проблем химической физики

288/9

На правах рукописи

Молодец Александр Михайлович

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА

Специальность 01.04.17.

химическая физика, в том числе
физика горения и взрыва

Диссертация на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 1998

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
ГЛАВА 1.	
ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА....	51
1.1. Вывод объемной зависимости коэффициента Грюнайзена на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала при различной начальной температуре.....	52
1.2. Вычисление параметра ангармоничности.....	61
1.3. Температурная поправка к объемной зависимости коэффициента Грюнайзена.....	65
1.4. Экспериментальное подтверждение объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена.....	69
1.5. Границы применения предлагаемой объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена.....	74
ГЛАВА 2.	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	80
2.1. Объемно-температурная зависимость характеристической температуры.....	81
2.2. Потенциальная энергия и потенциальное давление.....	88
2.3. Изохорно-изотермический потенциал.....	93
2.4. Уравнения состояния и ударное сжатие твердого тела... ..	97
2.5. Калибровка потенциала.....	102
2.6. Поправка, связанная с термически возбужденными электронами проводимости.....	105

ГЛАВА 3.

ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕРМОДИНАМИКА СЖАТИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. 110

3.1. Изотермическое и ударное сжатие металлов. 112

3.2. Изотермическое и ударное сжатие ионного кристалла
иодистого цезия 126

3.3. Термодинамические свойства валентного кристалла
алмаза при высоких давлениях и температурах. 134

3.4. Изотермическое сжатие молекулярного кристалла
твердого водорода. 141

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. 159

ПРИЛОЖЕНИЯ.

А. Справочные свойства материалов. 162

Б. Сводка термодинамических формул. 164

В. Параметры изохорно-изотермического потенциала
некоторых веществ. 168

ЛИТЕРАТУРА. 171

ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент Грюнайзена устанавливает связь между тепловым давлением и плотностью тепловой энергии и является одним из ключевых термодинамических параметров в проблеме уравнения состояния твердого тела. Этот параметр обусловлен ангармоническим характером колебаний атомов кристалла. При небольших изменениях объема и температуры твердого тела ангармонические поправки сводятся к минимальным, но не нулевым значениям. Так, целый ряд свойств кристалла, проявляющихся при любой температуре удается объяснить только при учете ангармонических членов в энергии взаимодействия атомов. Наиболее известное из них - тепловое расширение. В этом же классе эффектов находится и отличие от нуля коэффициента Грюнайзена. Максимально возможное упрощение в описании ангармонических эффектов заключается лишь в том, чтобы свойства, обусловленные ангармоничностью, считать постоянными. Например, зачастую коэффициент Грюнайзена принимается индивидуальной константой материала. Но это приемлемо только при небольших изменениях объема и температуры. Недостаточность этого приближения ощутимо проявляется уже при описании сжатия конденсированных сред в ударных волнах, генерируемых химической взрывчаткой и прогрессивно возрастает по мере увеличения сжатий и температур. При описании же поведения твердых тел в экстремальных условиях, например, атомных взрывов или в ядрах планет, приближение постоянства ангармонических характеристик абсолютно неприемлемо. Таким образом, установление зависимости коэффициента Грюнайзена от

объема и температуры является важной фундаментальной и прикладной проблемой.

Поиску достоверной объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена посвящена обширная научная литература, которая исчисляется сотнями публикаций. При этом применяются самые разнообразные подходы - от сугубо эмпирических до сложных квантовомеханических расчетов. К настоящему времени получено немало важных результатов об объемно-температурном поведении коэффициента Грюнайзена, но тем не менее окончательного решения этого вопроса еще не найдено.

В представленной работе установлен новый вид объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена. Оригинальность авторского подхода заключается в том, что в основу вывода объемной зависимости коэффициента Грюнайзена положены закономерности ударно-волнового сжатия монолитного материала при различных начальных температурах. Полученное соотношение дополнено температурной составляющей и показано, что найденная объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена соответствует реальности - с ее помощью оказывается возможным единообразно и точно интерпретировать теплофизические свойства кристаллических твердых тел как в обычных условиях, так и в области высоких давлений (до сотен гигапаскалей), температур (до нескольких тысяч градусов) и сжатий (многократного уменьшения объема).

Основные результаты диссертации опубликованы в

1. Молодец А. М. "Функция Грюнайзена, определенная на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала."// Доклады АН, 1995, т.341, No. 6, С.753-754.
2. Молодец А. М. "Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ТПа."//ЖЭТФ, 1995, т.107, в.3, С.824-831
3. Molodets A.M. "Universal Gruneisen Function for Condensed Matter"// Bulletin of the American Physical Society, 1995, v.40, No.6, P.1391.
4. Молодец А. М. "Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред."// ФГВ, 1995, т.31, No.5, С.132-133.
5. Molodets A.M. "Gruneisen function and zeroth isotherm up to 10 TPa."// in: The Current State and Future of High Pressure Physics; Troitsk, Russia, September 7-9 1995, P.43.
6. Молодец А. М., Молодец М. А. "Температурная зависимость функции Грюнайзена химических элементов."// Химическая Физика, 1997, т.16, No.5, С.117-121.
7. Молодец А. М. "Изохорно-изотермический потенциал и термодинамика ударного сжатия твердых тел."// в сб. XI Симпозиум по горению и взрыву, Черноголовка 1996. Химическая физика процессов горения и взрыва, т. I, часть вторая, С.333-335.
8. Молодец А. М. "Уравнение состояния твердых химических элементов."// Доклады АН, 1997, т.353, No.5, С.610-612.
9. Молодец А. М. "Изохорно-изотермический потенциал и термодинамика ударного сжатия твердых тел."// Химическая Физика, 1997, т.16, No.9, С.132-141.
10. Molodets A.M., Molodets M.A., Nabatov S.S. "Free Energy and Shock Compression of Diamond."// Bulletin of the American

= 7 =

Physical Society, 1997, v.42, No.5, P.1510.

11. Molodets A.M., Molodets M.A., Nabatov S.S. "Free Energy and Shock Compression of Diamond."// Shock Compression of Condensed Matter-1997, ed.by S.C. Schmidt, D.P. Dandekar, J.W. Forbs, AIP Press, New York, 1998.

12. Молодец А.М., Молодец М.А., Набатов С.С. "Термодинамика твердых тел и жидкости в области высоких давлений."// в сб. Тезисы XIII Международной конференции 'УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА', Терскол, 1998, С. 44.

Основные результаты диссертации докладывались:

1. на международной конференции " The Current State and Future of High Pressure Physics" Troitsk, Russia, September 7-9 1995.
2. на XI Симпозиуме по горению и взрыву, Черногловка, Россия, 18-22 ноября 1996.
3. на международной конференции 10th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, Amherst, Massachussets, USA, 27 July - 1 August 1997.

Результаты диссертации докладывались на сессиях Ученого Совета Института Химической Физики РАН в Черногловке и семинарах этого института, а также на семинаре Института Физики Твердого Тела РАН, Института Динамики Геосфер РАН, Института Математического Моделирования РАН.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Появление в научном обиходе термина "коэффициент Грюнайзена" связано с видом первых уравнений состояния одноатомного твердого тела, предложенных Ми, а затем Грюнайзеном. Оба эти уравнения имеют одинаковую, так называемую форму Ми-Грюнайзена (см. [1])

$$P(V, T) + \frac{dE_x}{dV} = \gamma E_t / V \quad (1.0),$$

где P давление, V - объем, $E_x = E_x(V)$ - потенциальная энергия, определяемая только объемной зависимостью межатомных сил, E_t - кинетическая энергия колебаний решетки, то есть тепловая энергия, γ - положительный постоянный коэффициент, определяемый параметрами межатомных потенциалов.

Грюнайзен получил ряд общеизвестных следствий своего уравнения, которые используются вплоть до настоящего времени, такие, как выражение γ через термодинамические свойства, незначительную температурную зависимость γ . Однако главная причина, по которой параметр γ носит имя этого автора, заключается в том, что Грюнайзен использовал γ для оценки зависимости собственной частоты ν деформированного кристалла от его объема [2] (см. также в [1]). Полученное им соотношение имеет вид

$$\frac{V}{\nu} \frac{d\nu}{dV} = -\gamma \quad (2.0).$$

Применительно к вопросам уравнений состояния соотношение (2.0) послужило отправным пунктом для широкого внедрения квазигармонического приближения. При этом потребность в

уточнении (2.0) долгое время не возникала - теоретические и практические запросы удовлетворялись предположением о постоянстве γ . Однако, начиная с пятидесятих годов, резко обозначился интерес к состоянию конденсированных сред в области больших сжатий и температур. Сразу же оказалось, что соотношение (2.0) нуждается в уточнении - необходимо предполагать, что γ представляет собой некоторую функцию объема, то есть $\gamma = \gamma(V)$. Этим было положено начало большому числу вариаций (2.0), которые продолжают вплоть до настоящего времени. Главная цель этих усилий заключается в том, чтобы отыскать достоверную объемную зависимость коэффициента $\gamma = \gamma(V)$, а затем и температурную зависимость коэффициента Грюнайзена $\Gamma = \Gamma(V, T)$. Рассмотрим это направление научных поисков подробно. Начнем с того, что приведем сводку основных соотношений модели гармонического и квазигармонического приближений (см. [3, 14, 15]).

Как известно, при теоретическом описании кристалл представляется состоящим из N элементарных ячеек, каждая из которых содержит n атомов. Полное число степеней свободы такого кристалла равно $3Nn$, из которых три соответствуют поступательному и три вращательному движению кристалла как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы равно $3Nn-6$. Но так как $3Nn \gg 6$, то считают, что число колебательных степеней свободы равно $3Nn$.

В первом приближении колебательное движение такой системы рассматривается как совокупность малых колебаний около положений равновесия и, следовательно, это движение может быть сведено к нормальным колебаниям, каждое из которых в этом приближении является независимым гармоническим колебанием. Таким образом, колебания атомов кристалла, с механической точки зрения,

оказываются эквивалентны колебаниям системы $3Nn$ независимых простых гармонических осцилляторов. В случае малых колебаний свободная энергия системы $3Nn$ гармонических осцилляторов, то есть решеточная часть свободной энергии (изохорно-изотермического потенциала) кристалла F , записывается как :

$$F = E_X(V) + \sum_{j=1}^{3Nn} \frac{1}{2} h\nu_j + kT \sum_{j=1}^{3Nn} \ln[1 - \exp(-h\nu_j/kT)] \quad (3.0),$$

где $E_X(V)$ - потенциальная энергия кристалла, являющейся функцией только объема V , h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, T - температура, ν_j - частота моды j квантового гармонического осциллятора, $j = 1, 2, \dots, 3Nn$. Все термодинамические функции колеблющегося кристалла вычисляются путем частного дифференцирования (3.0) по температуре или объему согласно общим соотношениям термодинамики. В частности, давление P , энергия E , энтропия S , теплоемкость при постоянном объеме C_V , изотермический модуль объемного сжатия K_t , коэффициент теплового расширения β , теплоемкость при постоянном давлении C_P , адиабатический модуль объемного сжатия K_S определяются следующими формулами:

$$\begin{aligned} P &= -(\partial F/\partial V)_T, \\ E &= F - T(\partial F/\partial T)_V, \\ S &= -(\partial F/\partial T)_V, \\ C_V &= -T(\partial^2 F/\partial T^2)_V, \\ K_t &= V(\partial^2 F/\partial V^2)_T, \\ \beta &= -[\partial(\partial F/\partial V)_T/\partial T]_V/K_t = (\partial P/\partial T)_V/K_t, \\ C_P &= C_V + \beta^2 K_t V T, \\ K_S &= K_t(C_P/C_V). \end{aligned} \quad (4.0)$$

Для того, чтобы проводить практические вычисления термодинамических свойств твердого тела по формулам (4.0), необходимо знать все частоты ν_j . В принципе эти частоты рассчитываются. Работы в этом направлении [1] издавна велись и продолжают до настоящего времени.

В качестве примера на рис.1, приведенном в [4], показана плотность нормальных колебаний $g(\nu)$ как функция частоты для простой кубической решетки, полученная теоретически в [5]. В [5] показано, что относительно функции $g(\nu)$ можно высказать некоторые общие утверждения. В частности, имеется максимальная частота ν_{max} , такая, что $g(\nu) = 0$ для $\nu > \nu_{max}$. При этом в области больших частот в ходе изменения $g(\nu)$ можно наблюдать два или несколько отчетливых максимума. Один из этих максимумов весьма близок к ν_{max} , после чего $g(\nu)$ очень быстро падает до значения, равного нулю.

Теоретические результаты по исследованию динамики решетки в рамках подхода [1] подтверждаются и экспериментальными исследованиями спектра частот. Так, на рис. 2, приведенном в [6] показан спектр колебаний решетки ванадия (сплошная кривая), вычисленный из данных по некогерентному рассеянию нейтронов. Но в целом, вследствие сложного вида $g(\nu)$, результирующие свойства функции распределения не могут быть представлены с помощью какого-либо простого аналитического выражения.

Кроме этого, сложность такого подхода состоит, во-первых, в том, что упругие постоянные, определяющие спектр частот, неизвестны с достаточной точностью для большинства реальных кристаллов, и, во-вторых, в необходимости в каждом случае проводить численные расчеты. В результате теряются преимущества простоты и общности формул (4.0), которые дают единый набор

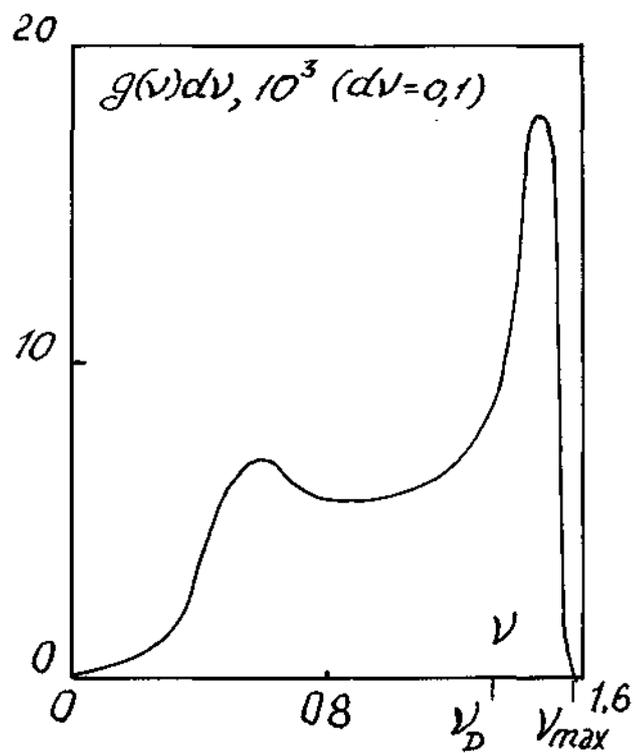


Рис. 1. Теоретический расчет плотности нормальных колебаний $g(\nu)$ как функция частоты для простой кубической решетки. Максимальная частота $\nu_{max} = 1,55$; частота Дебая $\nu_D = 1,32$ (частота в произвольных единицах)

уравнений для всех твердых тел.

Поэтому на практике до сих пор используются функции распределения, которые являются простейшими формами $g(\nu)$. Наибольшее распространение с момента своего возникновения и до настоящего времени получило приближение Дебая (см. [1, 3, 14])

$$g(\nu) = (9/\nu_D^3)\nu^2,$$

где ν_D так называемая характеристическая частота Дебая, такая, что при $\nu > \nu_D$ значение $g(\nu)$ следует полагать нулю. Спектр колебаний решетки ванадия в приближении Дебая показан на рис. 2 штрих-пунктирной линией и, как видно, разумно согласуется с экспериментом. Отметим, что обычно принято использовать параметр θ_D - характеристическую температуру Дебая, определяемую соотношением

$$\theta_D = h\nu_D/k$$

Приближение Дебая имеет большое значение и получила широкое распространение в теории кристаллов (см. [3, 4, 6-8]).

Однако исторически первое и самое простое приближение для колебательного спектра кристалла - это приближение Эйнштейна [9], согласно которому все колебательные моды имеют одну и ту же частоту ν_E . Частота ν_E называется характеристической частотой Эйнштейна. Как и выше, здесь принято использовать параметр θ - характеристическую температуру Эйнштейна (далее - просто температуру Эйнштейна), определяемую соотношением

$$\theta = h\nu_E/k \quad (5.0)$$

В дальнейшем, при сравнении приближений Эйнштейна и Дебая было показано (см. [3]), что можно получить достаточно точное совпадение обоих приближений, если использовать для ν_E (или для θ) выражения соответственно при высоких (относительно θ_D)

$$\nu_E = 0,775\nu_D, \quad \theta = 0,775\theta_D \quad (6.0)$$

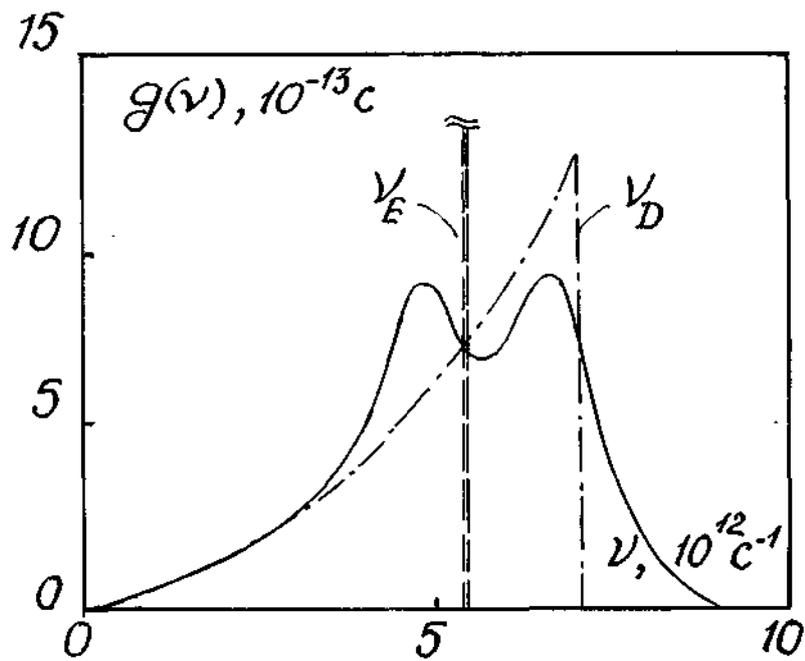


Рис. 2. Спектр колебаний решетки ванадия, вычисленный из данных по некогерентному рассеянию нейтронов (сплошная кривая). Температура Дебая для ванадия $\theta_D = 338$ К; приближение Дебая для ванадия $g(\nu) = 9\nu^2/\nu_D^3$ (штрихпунктирная линия); приближение Эйнштейна для ванадия $g(\nu) = 3N\delta(\nu - \nu_E)$ (штриховая линия); $\nu_D = \theta_D k/h = 70,44 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$; $\nu_E = 0,775\nu_D = 54,58 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

и всех других температурах

$$\nu_E = 0,75\nu_D, \quad \theta = 0,75\theta_D \quad (7.0)$$

Наибольшее различие между приближениями Дебая и Эйнштейна наблюдается лишь при температурах меньших $T \approx 0,5\theta_D$. Спектр колебаний решетки ванадия в приближении Эйнштейна $g(\nu)_E = 3N\delta(\nu - \nu_E)$ показан на рис. 2 штриховой линией.

Как говорилось выше, приближение Дебая получило наибольшее распространение. Что же касается приближения Эйнштейна, то на первый взгляд оно представляется очень грубым. Однако, еще в [4], а затем и современными специалистами [8] отмечалось, что в действительности $g(\nu)$ (см. рис.1) обычно имеет вблизи ν_{max} резкий максимум, так что для высоких и средних температур приближение Эйнштейна описывает наиболее важную часть $g(\nu)$ с приемлемой точностью. В частности, модель Эйнштейна дает хорошие результаты при расчете вклада в теплоемкость за счет узких высокочастотных ветвей спектра и поэтому ее продолжают использовать до настоящего времени [8]. Кроме этого, отметим, что аналитические выкладки при использовании приближения Эйнштейна гораздо проще и нагляднее, чем при применении приближения Дебая, и в то же время сохраняют существенные стороны качественного и количественного описания. В связи со всеми этими обстоятельствами везде в дальнейшем будем опираться преимущественно на модель Эйнштейна и вернемся к обсуждению термодинамических функций гармонического кристалла в приближении Эйнштейна.

При использовании газовой постоянной

$$R = kN \quad (8.0)$$

и соотношения (5.0) выражение для свободной энергии (3.0) приобретает вид

= /4 =

$$F = E_X(V) + 3Rn[\theta/2 + T \ln(1 - \exp(-\theta/T))] \quad (9.0)$$

Соответственно термодинамические функции (4.0) гармонического кристалла в приближении Эйнштейна имеют вид:

$$P = -(\partial E_X / \partial V) - 3Rn(\partial \theta / \partial V)_T [1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (10.0),$$

$$E = E_X(V) + 3Rn\theta [1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (11.0),$$

$$S = -3Rn[\ln(1 - \exp(-\theta/T)) - (\theta/T)/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (12.0),$$

$$C_V = 3Rn(\theta/T)^2 \exp(\theta/T) / [\exp(\theta/T) - 1]^2 \quad (13.0),$$

$$K_t = V(\partial^2 F / \partial V^2)_T \quad (14.0),$$

$$\beta = -[\partial(\partial F / \partial V)_T / \partial V]_T / K_t = (\partial P / \partial T)_V / K_t \quad (15.0),$$

$$C_P = C_V + \beta^2 K_t V T \quad (16.0),$$

$$K_S = K_t (C_P / C_V) \quad (17.0).$$

Строго говоря, комплект соотношений (10.0)-(17.0) должен применяться с учетом того обстоятельства, что в гармонической модели все частоты не зависят от объема. Это в равной мере относится и к соотношению (5.0). То есть частную производную температуры Эйнштейна по объему везде, где она встречается в (10.0)-(17.0), следует полагать равной нулю:

$$(\partial \theta / \partial V)_T = 0 \quad (18.0)$$

С учетом (18.0) формулы (10.0)-(17.0) приводят в частности к следующим выводам для гармонически колеблющегося кристалла:

1. согласно (10.0) давление твердого тела не зависит от температуры,
2. согласно (10.0) и (15.0) коэффициент теплового расширения равен нулю,
3. согласно (15.0) и (16.0) теплоемкость при постоянном давлении равна теплоемкости при постоянном объеме,

4. согласно (16.0) и (17.0) адиабатический и изотермический модули объемного сжатия равны.

Как хорошо известно, ни одно из следствий 1-4 не выполняется для реальных кристаллов. Причина данного несоответствия заключается в неучете ангармонических эффектов, обусловленных членами третьего и более высокого порядка, которыми пренебрегается в разложении потенциальной энергии по степеням отклонения атомов от положения равновесия при выводе формулы для свободной энергии гармонического кристалла. Если же эти члены учитываются, то частоты становятся функциями объема и противоречие с экспериментом снимается. Однако при этом существенно усложняется процедура использования комплекта соотношений (4.0). Более того, даже при современном развитии физики твердого тела расчет зависимости спектра частот от объема или экспериментальное определение этой зависимости в широком диапазоне сжатий представляет практически невыполнимую задачу.

В этой связи здесь уместно заметить, что в формулах (4.0) термодинамические величины можно разделить на две группы - в одной из них дифференцирование проводится при постоянном объеме и, следовательно, здесь достаточно знать лишь сами частоты ν_j . В другой группе необходимо знать производные по объему при постоянной температуре. В этом случае важны сведения не только о самих частотах, но и об их объемной зависимости.

Вычисление производных при постоянном объеме проще, что видно на примере вычисления C_V и P . Температура явно входит в выражение для свободной энергии, так что, если известны частоты, теплоемкость можно найти непосредственным дифференцированием (3.0). С другой стороны, при нахождении давления дифференцировать следует по объему. Поэтому, как только что

отмечалось, кроме самих частот необходимо знать как именно они зависят от объема. Характер этой зависимости для твердого тела редко известен с большой точностью. В итоге, когда анализируются такие свойства, как, например, теплоемкость, оказывается возможным строго и последовательно использовать выражение (3.0). В этом направлении получены важные теоретические и экспериментальные результаты, ставшие классическими и вошедшие в учебники (см. [3,7,8]).

При построении же теории уравнения состояния твердого тела, связывающей между собой величины P , V и T , точность и последовательность описания оказывается ниже, чем в первом случае. Здесь гораздо чаще приходится прибегать к различного рода упрощениям и гипотезам. Так, для того, чтобы устранить несоответствие реальности отмеченных выше следствий 1-4 и в то же время сохранить простоту описания, характерную для модели гармонического осциллятора, предполагается, что зависимость частот ν_j от объема в (3.0) по аналогии с оценкой Грюнайзена (2.0) описывается выражением

$$(\partial \ln \nu_j / \partial \ln V)_T = - \gamma, \quad (19.0)$$

где γ - положительная постоянная, одинаковая для всех нормальных мод квантового гармонического осциллятора. Величина γ называется коэффициентом Грюнайзена и представляет собой индивидуальную характеристику конкретного кристалла.

Для Эйнштейновского приближения предположение (19.0) записывается как

$$(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T = - \gamma \quad (20.0),$$

соответственно комплект термодинамических свойств (4.0) приобретает вид:

$$P = -(\partial E_x / \partial V) - 3Rn(\partial \theta / \partial V)_T [1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (21.0),$$

$$E = E_x(V) + 3Rn\theta [1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (22.0),$$

$$S = -3Rn[\ln(1 - \exp(-\theta/T)) - (\theta/T)/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (23.0),$$

$$C_V = 3Rn(\theta/T)^2 \exp(\theta/T) / [(\exp(\theta/T) - 1)]^2 \quad (24.0),$$

$$K_t = V(\partial^2 F / \partial V^2)_T \quad (25.0),$$

$$\beta = -[\partial(\partial F / \partial V)_T / \partial V]_T / K_t = (\partial P / \partial T)_V / K_t \quad (26.0),$$

$$C_P = C_V(1 + \beta\gamma T) \quad (27.0),$$

$$K_S = K_t(C_P / C_V) \quad (28.0),$$

где в отличие от (10.0)-(17.0) $(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T$ не равно нулю и определяется (20.0).

Учитывая, что потенциальное давление $P_x(V)$ определяется производной от потенциальной энергии $E_x(V)$

$$P_x(V) = -dE_x(V)/dV \quad (29.0)$$

и принимая во внимание определение (20.0) и соотношение для энергии (22.0), можно записать выражение для давления (21.0) в виде

$$P(V, T) - P_x(V) = (\gamma/V)(E(V, T) - E_x(V)) \quad (30.0).$$

Соотношение (30.0) представляет собой уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена (1.0). Соотношение (30.0) показывает, что коэффициент Грюнайзена (20.0) представляет собой коэффициент пропорциональности между тепловым давлением $P_t = P(V, T) - P_x(V)$ и плотностью тепловой энергии $E_t = E(V, T) - E_x(V)$. Такое понимание коэффициента Грюнайзена закрепилось в научной литературе за величиной γ . Комбинируя выражения (24.0), (25.0), (26.0) можно как и в [2] получить выражение γ , позволяющее экспериментально

определять его величину

$$\gamma = \beta K_t V / C_V \quad (31.0)$$

Заметим, что, строго говоря подход, с помощью которого получаются формулы (20.0)–(30.0), непоследователен. Действительно, введение отличного от нуля коэффициента Грюнайзена (19.0) или (20.0) представляет собой нарушение предположения о гармоническом приближении, в рамках которого получено выражение (3.0) для свободной энергии. Однако, несмотря на эту непоследовательность, гипотеза (19.0) оказалась весьма плодотворной и не потеряла своей разумности вплоть до настоящего времени. Это обусловлено тем, что путем введения коэффициента Грюнайзена оказывается возможным, хотя и произвольным образом, учесть влияние ангармоничности. В этом смысле выражение для свободной энергии (3.0), в котором зависимость частот от объема задано (19.0), рассматривается как свободная энергия кристалла в квазигармоническом приближении. Соответственно (9.0) и (20.0) задают свободную энергию (изохорно-изотермический потенциал) твердого тела в квазигармоническом приближении для модели Эйнштейна.

Сделаем еще одно замечание относительно комплекта формул (20.0)–(30.0). Обычно принимается, что величина γ (19.0) не зависит от температуры и в лучшем случае является функцией только объема. Такое же предположение делается и для θ (5.0). В некотором диапазоне термодинамических переменных эти приближения в общем подтверждаются экспериментом. Однако более тщательные измерения особенно в области низких температур показали, что для многих кристаллов величина θ изменяется с температурой (см., например, [3, 4]). Следовательно, в соответствии с (20.0) и коэффициент Грюнайзена является функцией не только объема, но и

температуры. Температурная зависимость γ установлена также и теоретически [10]. Что же касается экспериментального исследования $\gamma(T)$, то в [11] приведены многочисленные данные для конкретных твердых тел, свидетельствующие об этой зависимости. Однако в связи с тем, что отклонения θ от постоянного значения θ_0 при комнатной начальной температуре, как правило, не превышают 20% и часто менее 10%, температура Эйнштейна считается постоянной по температуре, соответственно коэффициент Грюнайзена полагается зависящим только от объема. С учетом этих предположений комплект формул (20.0)-(30.0) представляет собой рабочий инструмент, использующийся многими исследователями в своих работах. Однако при описании поведения твердого тела в экстремальных условиях постоянство коэффициента Грюнайзена оказывается неприемлемым не только по отношению к объему, но и по отношению к температуре. В современных работах по уравнениям состояния коэффициент Грюнайзена рассматривается как функция, существенно зависящая от этих термодинамических переменных [12].

Как отмечалось во введении, исследованию коэффициента Грюнайзена и его связи с физическими свойствами различных твердых тел посвящена обширнейшая научная литература. Примером тому может служить недавно вышедшая монография [13], в которой обсуждается коэффициент Грюнайзена применительно к целому ряду свойств полимеров - от вязкоупругости до разрушения. Однако в данном тексте ограничимся обзором результатов, которые касаются главным образом вопросов уравнения состояния, где, как известно [14,15,12], одна из основных проблем заключается в отыскании достоверной объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена в максимально широком диапазоне изменения объема и температуры.

Прежде всего следует иметь в виду асимптотические значения коэффициента Грюнайзена, которые следуют из весьма общих физических предпосылок (см. [15,16]). При нормальных условиях (V_0, T_0) коэффициент Грюнайзена $\gamma(V_0, T_0) = 1 \div 2$ практически для всех веществ, исключая молекулярные кристаллы, для которых $\gamma(V_0, T_0) \approx 3$. Для давлений 10^5 ГПа, когда свойства всех веществ нивелируются и они ведут себя как вырожденный ферми-газ, значение $\gamma = 2/3$ вне зависимости от температуры. При еще больших давлениях (при стремлении давления к бесконечности), согласно [17], γ стремится к $1/2$, что соответствует колебаниям решетки из "голых ядер". С другой стороны, в [24] было показано, что учет экранирования электронами кулоновского взаимодействия ядер даже при относительно высоких давлениях увеличивает γ с $1/2$ до $2/3$. Таким образом, можно считать, что при очень высоких давлениях и температурах $\gamma = 2/3$. С другой стороны, если атомы материала разъединяются и разводятся на большие расстояния внешней силой (объем растет), вещество превращается в газ даже при низкой температуре, так что формально при V , стремящемся к бесконечности, γ должен стремиться к значению, характерному для идеального газа, то есть опять таки к $2/3$.

Что же касается промежуточных значений коэффициента Грюнайзена $\gamma(V, T)$, то один из наиболее значительных результатов в этом направлении был получен в [18], где была предложена формула Слэтера, связывающая коэффициент Грюнайзена с потенциальным давлением P_X :

$$\gamma_S(V) = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 P_X / \partial V^2}{\partial P_X / \partial V} \quad (32)$$

Формула Слэтера, как и соотношения подобного класса - формула

Дугдала-Макдональда [19]

$$\gamma_{dm}(V) = -\frac{1}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 (P_X V^{2/3}) / \partial V^2}{\partial (P_X V^{2/3}) / \partial V} \quad (33.0)$$

или Ващенко-Зубарева [20],

$$\gamma_{vz}(V) = -\frac{V}{2} \frac{\partial^2 (P_X V^{4/3}) / \partial V^2}{\partial (P_X V^{4/3}) / \partial V} \quad (34.0)$$

получены в рамках определенных модельных представлений и при некоторых допущениях.

Опираясь на общеизвестные соотношения (см., например, [31]) и следуя [16], рассмотрим упрощенный вывод соотношения Слэтера применительно к приближению Эйнштейна. Как отмечалось выше, реальный спектр частот ν_i обычно имеет резкий максимум вблизи максимальной частоты. Отождествляя максимальную частоту с характеристической частотой Эйнштейна ν_E , оценим ее по порядку величины как отношение скорости распространения упругих волн объемного сжатия C к минимальной длине звуковой волны, которая, в свою очередь, составляет величину порядка межатомного расстояния r , то есть $\nu_E \sim C/r$. Поскольку изотермическая скорость звука определяется производной давления (21.0) по объему как

$$C = (-V^2 - \frac{\partial P}{\partial V})^{1/2},$$

а межатомное расстояние пропорционально корню кубическому из объема $r \sim V^{1/3}$, то

$$\nu_E \sim V^{2/3} (-\frac{\partial P}{\partial V})^{1/2} = \text{const} V^{2/3} (-\frac{\partial P}{\partial V})^{1/2} \quad (35.0)$$

= 22 =

Взяв логарифмическую производную от (35.0) а также учитывая (5.0) и определение (20.0), получим

$$\begin{aligned} \gamma(V, T) = - \frac{\partial \ln v_E}{\partial \ln V} = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} = - \frac{2}{3} - \frac{V(-\partial^2 P(V, T)/\partial V^2)}{2(-\partial P(V, T)/\partial V)} = \\ - \frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial \ln \{-\partial P(V, T)/\partial V\}}{\partial V} \end{aligned} \quad (36.0).$$

Производная в фигурных скобках (36.0) определяется дифференцированием (21.0)

$$\begin{aligned} \partial P/\partial V = (dP_X/dV) - 3Rn(\partial^2 \theta/\partial V^2) [1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] + \\ 3Rn(\partial \theta/\partial V)^2 \left[\frac{-\exp(\theta/T)}{T(\exp(\theta/T) - 1)^2} \right] \end{aligned} \quad (37.0).$$

Таким образом, согласно (36.0) коэффициент Грюнайзена определяется логарифмической производной по объему вдоль изотермы и содержит как объемную, так и температурную составляющие. Выражение (37.0), а с ним и (36.0) существенно упрощается при температуре $T=0$ К. Действительно, при стремлении температуры к нулю (37.0) превращается в

$$\partial P/\partial V = (dP_X/dV) \{1 - (3/2)Rn(\partial^2 \theta/\partial V^2)/(dP_X/dV)\} \quad (38.0).$$

Преобразовывая в (38.0) с учетом определения (20.0) вторую производную температуры Эйнштейна θ по объему, перепишем (38.0)

$$\partial P/\partial V = (dP_X/dV) \left\{1 + \frac{P}{K_X} n_0 (-\partial \ln \gamma / \partial \ln V + \gamma + 1)\right\} \quad (39.0).$$

В (39.0) введены обозначения для потенциального модуля объемного

= 23 =

сжатия K_X :

$$K_X(V) = -V\partial P_X(V)/\partial V \quad (40.0)$$

и давления нулевых колебаний P_{no} :

$$P_{no}(V) = 3Rn(\theta/2)\gamma/V \quad (41.0)$$

Если пренебречь вторым слагаемым в фигурных скобках (39.0), то есть считать, что

$$\partial P/\partial V \cong (dP_X/dV) \quad (42.0),$$

то, подставляя (42.0) в (36.0), получим формулу Слэтера (32.0).

Заметим, что для подавляющего большинства твердых тел приближение (42.0) имеет разумные обоснования. Действительно, например, при небольших сжимающих нагрузках давление нулевых колебаний P_{no} составляет величину порядка одного гигапаскаля, в то время как потенциальный объемный модуль K_X , очевидно, равен примерно модулю объемного сжатия при комнатной температуре, то есть составляет величину порядка сотни гигапаскалей. Соответственно, отношение P_{no}/K_X гораздо меньше единицы. При этом, как отмечалось выше, величина γ составляет величину порядка единицы и изменяется при сжатии в небольших пределах. Следовательно, логарифмическая производная γ во втором сомножителе (39.0) также невелика. Поэтому произведение $(P_{no}/K_X)(-\partial \ln \gamma / \partial \ln V + \gamma + 1)$ по-прежнему остается малым по сравнению с единицей, чем и обосновывается (42.0).

Но, вообще говоря, возможны ситуации когда в (39.0) окажется

значительной, например, величина $\partial \ln \gamma / \partial \ln V$, γ , или отношение P_{no} / K_x . Последний случай, очевидно, может иметь место в области больших растягивающих деформаций в той ситуации, если K_x будет стремиться к нулю, в то время как θ будет оставаться конечной вблизи минимума потенциального давления. Таким образом, применение формулы Слэтера в том виде, как она дается формулой (32.0), наиболее обосновано лишь при сжатии и при условии $P_{no} / K_x \ll 1$. Другие случаи требуют особого рассмотрения.

Отметим, что при более детальном выводе формулы Слэтера необходимо принимать во внимание также подразделение скорости звука на продольную и сдвиговую составляющие и, соответственно, зависимость коэффициента Пуассона от давления, как это сделано в [14]. Однако сведения о зависимости коэффициента Пуассона от давления очень скудны. Поэтому в настоящее время приходится игнорировать эту зависимость.

Формула Дугдала-Макдональда и Ващенко-Зубарева также исходят из некоторых модельных представлений и, следовательно, содержат определенные неточности. Однако формулы (32.0) - (34.0) подверглись основательной апробации, результаты которой свидетельствуют о том, что в вопросах уравнения состояния по большому счету все три формулы оказываются эффективным инструментом в своем первичном виде. Особая роль этих формул заключается прежде всего в том, что они устанавливают связь между двумя важными функциями в проблеме уравнений состояния - потенциальным давлением P_x (или потенциальной энергией E_x) и коэффициентом Грюнайзена. Поэтому в принципе формулы (32.0) - (34.0) предоставляют универсальную возможность: по известной функции $P_x(V)$ или $E_x(V)$ найти $\gamma(V)$.

Очевидно, что практическая реализация указанного приема нахождения $\chi(V)$ предполагает известными конкретные выражения для используемых потенциальных функций и тем самым затрагивает большую самостоятельную проблему - отыскание потенциалов $P_x(V)$ или $E_x(V)$. Поэтому, начиная обсуждение возможности нахождения коэффициента Грюнайзена по известной функции $P_x(V)$ или $E_x(V)$, приведем частичную справку по потенциалам.

В [14] приводятся потенциалы для различных типов твердых тел. Для ионных кристаллов:

$$E_x(V) = -\frac{3AV}{b} \exp[b(1 - x^{1/3})] - 3KV_0 x^{-1/3} \quad (43.0)$$

Для молекулярных кристаллов:

$$E_x(V) = -\frac{3aV}{b} \exp[b(1 - x^{1/3})] - 0,5cV_0 x^{-2} \quad (44.0)$$

Для металлов:

$$E_x(V) = a \exp[b(1 - x^{1/3})] + cx^{-2/3} - cx^{-1/3} \quad (45.0)$$

Для валентных кристаллов (кристаллов, где межатомные силы притяжения обусловлены ковалентными силами):

$$E_x(V) = (ax^{-1/3} - c) \exp[b(1 - x^{1/3})] \quad (46.0)$$

В (43.0)-(46.0) $x = V/V_0$; a, b, c, d - подлежащие определению постоянные, индивидуальные для каждой формулы.

Приведем еще ряд распространенных выражений.

Потенциал Пака, Эванса и Джеймса для металлов [25]:

$$E_x(V) = 3aV_0 \left[\frac{1}{b}(x^{-4/3} + \frac{4}{b}x^{-1} + \frac{12}{b^2}x^{-2/3} + \frac{24}{b^3}x^{-1/3} + \frac{24}{b^4}) * \right. \\ \left. \exp[b(1-x^{1/3})] + \frac{1}{5}x^{-5/3} \right] \quad (47.0)$$

Потенциал Морзе:

$$E_x(V) = A \{ \exp[2a(1-V/V_0)^{1/3}] - 2\exp[a(1-V/V_0)^{1/3}] \} \quad (48.0).$$

Отметим, что вышперечисленные выражения формально объединены тем, что содержат экспоненту. Однако на практике удобнее пользоваться степенными выражениями. К этому типу формул относится потенциальное давление Берча-Мурнагана [23]:

$$P_x(V) = B((V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3})(1 - b[(V/V_0)^{-2/3} - 1]) \quad (49.0).$$

Этот потенциал используется для самых разнообразных твердых тел. Степенное выражение для потенциального давления широко использовалось арзамасскими учеными в 60х годах [26-29]:

$$P_x(V) = 3V_{00} \sum_{n=1}^{n=6} a_n (V_{00}/V)^{n/3+1} \quad (50.0),$$

где V_{00} удельный объем при нулевом давлении и нулевой абсолютной температуре. Коэффициенты a_n определялись по экспериментальным данным. Практически в расчетах брались полиномы с шестью-семью членами. Выражение (50.0) не содержит каких-либо предположений о характере межатомных взаимодействий в твердых телах и поэтому оно применяется к твердым телам различных типов.

Однако при использовании степенных потенциалов следует иметь в виду, что их экстраполяция к малым объемам может привести к неконтролируемым ошибкам, если они содержат степень объема более низкую, чем $V^{-5/3}$, характерную для вырожденного электронного ферми-газа. В [36] предложена интерполяционная формула, лишенная

этого недостатка

$$P_x(V) = \sum_{n=5} b_n (V_0/V)^{n/3} \quad (51.0).$$

При этом в процедуре определения коэффициентов b_n сразу полагается, что коэффициенты при степенях $V^{-5/3}$ и $V^{-4/3}$ имеют точное квантостатистическое значение [30]. В работе [36] указывается еще на один общий для (50.0) и (51.0) недостаток - коэффициенты в этих формулах получаются знакопеременными, что может привести к точкам перегиба и даже немонотонностям P_x .

В настоящее время темпы производства новых выражений для потенциалов существенно снизились. Однако, как и тридцать лет назад, в качественном отношении ситуация не изменилась - на потребу дня всегда можно подыскать подходящее выражение из представительного списка потенциалов. Так, например, потенциал Берча-Мурнагана (49.0) получил широкое распространение в последнее время при аппроксимации экспериментальных данных, получаемых техникой алмазных наковален, а потенциал вида (50.0) представляет одну из главных опор широкодиапазонного уравнения состояния в [12]. Но, как видно, достаточно универсального и в то же время удобного выражения для потенциальной энергии до сих пор не существует. Так, в [15] отмечалось, что описать $E_x(V)$ какой-либо простой функцией с небольшим числом параметров в области давлений от 0 до 10 ТПа не удастся. Поэтому и окончательное общее решение вопроса об объемной зависимости коэффициента Грюнайзена на основе формул (32.0)-(34.0) также еще впереди.

Тем не менее, будучи встроенными в процедуру определения уравнений состояния, формулы (32.0)-(34.0) опосредованно приводят к явному успеху в определении объемной зависимости коэффициента Грюнайзена. Так, например, в последние годы

авторами [12] интенсивно развивается альтернативный подход к построению широкодиапазонных уравнений состояния на основе полуэмпирических моделей [12,31,37-41]. В рамках этого подхода для конкретных материалов удается получить потенциальное давление, которое согласуется в широком диапазоне сжатий с теоретическими расчетами, например, для алюминия по модели Томаса-Ферми с поправками [32], Хартри-Фока-Слэтера [35], самосогласованной ячеечной модели [34]. Это свидетельствует в пользу достоверности потенциальных кривых и соответствующих вычислений $\gamma(V)$, которые выполнены и приведены в [12] для ряда металлов.

Следует заметить, что процедура типа [12] нетривиальна и весьма трудоемка, а результаты представляются в табличной или графической форме, что затрудняет анализ, обобщение или применение этих данных автономным пользователем. В связи с этим использование формул (32.0)-(34.0) для получения практически интересных результатов для объемной зависимости коэффициента Грюнайзена $\gamma(V)$ в настоящее время представляет собой сложную и трудоемкую задачу.

В такой ситуации весьма желательно определить приоритет среди трех обсуждаемых формул. Проработка этого вопроса выполнена в ряде работ, в частности, в наиболее обстоятельных [12,14,21]. Следует отметить, что мнения всех авторов приблизительно одинаковы - бескомпромиссного решения о приоритете соотношений (32.0)-(34.0) вынести нельзя. Тем не менее в зависимости от конкретных целей и применений все-таки выявляется преимущество той или иной формулы. Чтобы показать это рассмотрим результаты подробного анализа формул (32.0)-(34.0) для коэффициента Грюнайзена, выполненного в [21].

В [21] сопоставлены различные способы расчета $\gamma(V)$ - по формулам (32.0)-(34.0) При этом теоретический расчет $\gamma(V)$ производился следующим образом.

В [21] формулы (32.0)-(34.0) были записаны в виде обобщенного соотношения [20]

$$\gamma(V) = -\frac{3p-4}{6} - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 (P_X V^p) / \partial V^2}{\partial (P_X V^p) / \partial V} \quad (52.0),$$

где параметр p фиксируется для каждой из модели: $p=0$ для формулы (32.0), $p=2/3$ для (33.0), $p=4/3$ для (34.0). Потенциальное давление в (52.0) $P_X(V) = -\partial E_X / \partial V$ задавалось потенциалом Морзе для потенциальной энергии E_X (48.0). Сами же авторы [21] предложили рассматривать параметр p в (52.0) как характеристику конкретного материала и выбирать его так, чтобы, используя (48.0) и (52.0), наилучшим образом описать ударноволновые экспериментальные данные. Например, для алюминия одним из авторов [21] - Мигаултом получено значение $p=-0,25$. Вычисления по (52.0) с этим значением параметра p обозначены кривой γ_m на рис.3, взятом из [21]. Отметим, что, в сущности, этот прием представляет собой модификацию нормировки (32.0)-(34.0), предложенную ранее авторами [14]. Подобные приемы дают эффективную дополнительную "степень свободы" для подгонки функции (52.0) под экспериментальные данные. Так, видно, что $\gamma_m(V)$ наиболее оптимально соответствует эксперименту во всем диапазоне данных.

На рис. 3 также показаны полученные с использованием потенциала Морзе (48.0) результаты для алюминия по каждой из формул (32.0) - (34.0) соответственно кривые γ_S , γ_{dm} , γ_{zv} , а также расчет по теоретической формуле [22], выполненный авторами

[21] - кривая γ_p , в сравнении с экспериментальными данными для данного металла, представленными в [48].

Рис. 3 позволяет на примере алюминия расставить приблизительный приоритет среди формул (32.0)-(34.0), (52.0). Лучше всего описывает эксперимент кривая γ_m . Практически такое же соответствие характерно и для γ_s , за тем лишь исключением, что $\gamma_s(V_0)$ в точке $V=V_0$ несколько отличается от термодинамического значения γ_0 , рассчитанному по формуле (31.0). Затем следует кривая γ_p . Промежуточное положение занимает кривая γ_{dm} , и наименее предпочтительной представляется кривая γ_{VZ} .

Обсудим более детально различие между наилучшими кривыми Слэтера γ_s и Мигаулта γ_m . Как отмечалось выше, γ_m представляется наилучшей кривой главным образом потому, что она совпадает с термодинамическим коэффициентом Грюнайзена при $V=V_0$. Однако следует отметить, что это совпадение имеет место лишь для конкретно заданного выражения $E_X(V)$ - (48.0). Поэтому, в принципе, совпадение с термодинамическим значением (31.0) можно осуществить не за счет особого значения p в (52.0), а за счет выбора другого выражения для $E_X(V)$.

Действительно, как отмечалось выше (см. формулы (43.0)-(51.0)), потенциал Морзе (48.0) является лишь одним из целого ряда имеющихся в научной литературе выражений для потенциальной энергии E_X или потенциального давления P_X . Поэтому можно испытать каждое из выражений для E_X для вычисления зависимости $\gamma(V)$ по формуле Слэтера. Очевидно, не исключено, что при этом какое-либо выражение для потенциальной энергии даст кривую $\gamma_s(V)$, которая будет согласовываться с экспериментом, приведенном на рис. 3. Но в этом случае согласие с экспериментом будет достигнуто без навязывания параметру p в (52.0) дробного

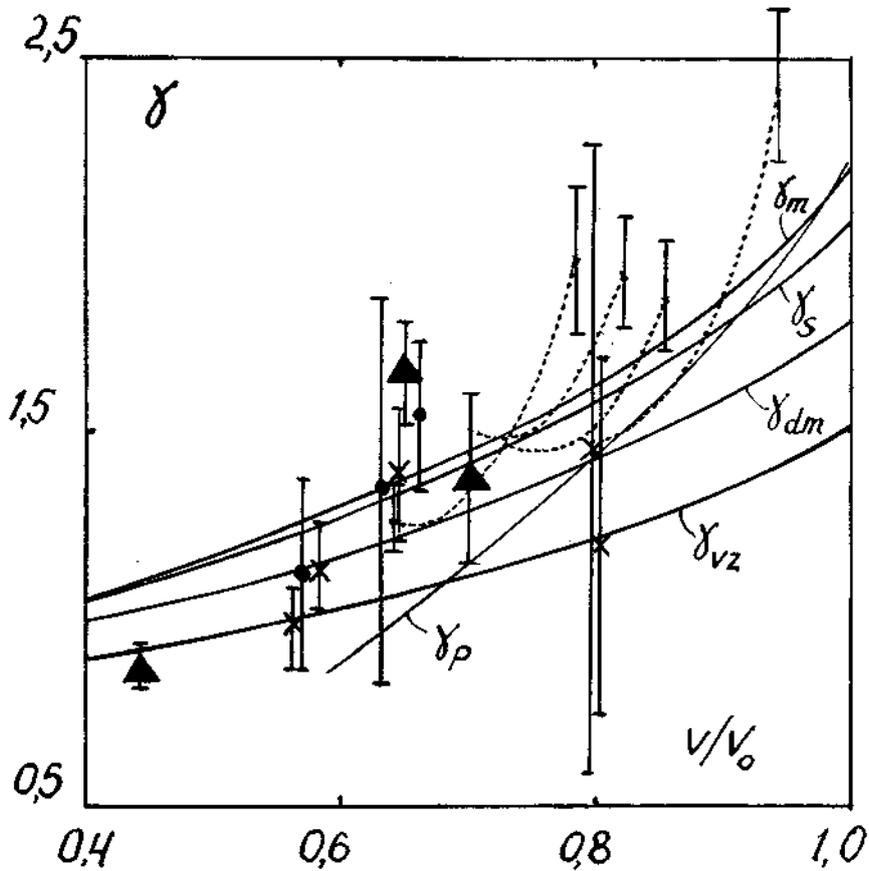


Рис. 3. Сопоставление модельных и экспериментальных данных для коэффициента Грюнайзена алюминия [21]. Сплошные кривые γ_s , γ_{dm} , γ_{vz} , γ_m , γ_p - вычисления $\gamma(V)$ с использованием потенциала Морзе (45.0) по формулам соответственно Слэтера (32.0), Дугдала-Макдональда (33.0), Ваченко-Зубарева (34.0), Мигаулта при $p=-0,25$ в (52.0), Пастина-Форбса (54.0). Пунктирные кривые - экспериментальные данные с использованием ударных адиабат алюминия различной пористости [48]. Косые кресты - метод скорости звука, точки - метод регулярных отражений, треугольники - метод Маховского отражения. Везде вертикальными отрезками указаны экспериментальные погрешности [48].

отрицательного значения, при котором получена зависимость $\gamma_m(V)$ в [21]. Разумеется, что процедура достижения согласованности путем перебора выражений для потенциальной энергии практически не имеет смысла. Эта возможность важна с принципиальной точки зрения, поскольку она оттеняет искусственность приема подгонки параметра p . Поэтому, несмотря на то, что как отмечалось выше, подгонка параметра p в (52.0) представляет собой эффективный прием согласования данных по коэффициенту Грюнайзена, тем не менее получаемые при этом результаты имеют частный, менее общий характер по сравнению с формулой Слэтера.

Кроме этого, следует отметить, что величина и знак параметра p определяются характером зависимости коэффициента Пуассона, которая принимается в формулах (32.0)-(34.0) и (52.0) [21]. Нулевое значение параметра p соответствует постоянству коэффициента Пуассона, то есть формуле Слэтера, положительное значение p соответствует увеличению коэффициента Пуассона с давлением, то есть формулам Дугдала-Макдональда и Ваченко-Зубарева, и, наконец, отрицательное значение p соответствует отрицательной производной коэффициента Пуассона по давлению, то есть формуле Мигаулта. Последний вариант для алюминия обосновывается в [21]. Из этого замечания следует, что уточнение соотношений (32.0)-(34.0) приводит к нарастанию технических и принципиальных трудностей в практическом применении этих соотношений. Очевидно, что такое усложнение в силу приближенности самих соотношений (32.0)-(34.0) представляется малооправданным.

Таким образом, подытоживая сравнительный анализ формул (32.0)-(34.0), опирающийся в основном на работу [21], можно заключить, что, несмотря на пренебрежение объемной зависимостью

коэффициента Пуассона и ряд других упрощений, формула Слэтера (32.0) представляется наиболее оптимальной по сравнению с формулой Дугдала-Макдональда (33.0), Зубарева-Ващенко (34.0) и Мигаулта с отрицательным дробным значением ρ в (52.0).

В дополнение подчеркнем также очевидные преимущества формулы Слэтера. Во-первых, как следует из (36.0), эта формула имеет ясный физический смысл [15] - она определяет коэффициент Грюнайзена как логарифмическую производную характеристической частоты Эйнштейна ν_E . Во-вторых, при наличии достоверной зависимости $\gamma(V)$ формула Слэтера (32.0) непосредственно определяет дифференциальное уравнение второго порядка для нахождения потенциального давления P_X или третьего порядка для нахождения потенциальной энергии E_X

$$\gamma_S(V) = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} [d^3 E_X / dV^3] / [d^2 E_X / dV^2] \quad (53.0).$$

То есть при постановке задачи обратной задаче определения $\gamma(V)$ по потенциалу $E_X(V)$, соотношение (53.0) является основополагающим соотношением. Однако попытки использования заманчивого приема (53.0), то есть определение потенциального давления $E_X(V)$ по зависимости $\gamma(V)$ в доступной литературе не обнаружены. Представляется, что это обусловлено отсутствием достоверных и в то же время достаточно простых явных выражений для коэффициента Грюнайзена. Попутным подтверждением этому может служить нижеследующий обзор работ, где предлагаются формулы для коэффициента Грюнайзена в виде явных функций термодинамических переменных.

Одна из таких работ уже упоминалась - это работа [22], где в рамках некоторых допущений получена зависимость $\gamma(V)$:

$$\gamma(V) = A(x)/B(x) \quad (54.0),$$

где $x = V/V_0$,

$$A(V) = 2x(1-x)\{\lambda[1-b(1-x)]+2bx\} + 2x^2[1-b(1-x)] + 4x(1-x)^2\nu,$$

$$B(V) = 2(1-x)^2\nu + (1-x)^2\{\lambda[1-b(1-x)] + 2bx\} + \\ (1-x)(1+x)[1-b(1-x)] + 2[1-b(1-x)]^3 C_p/\beta C_0^2.$$

В выражения для $A(x)$ и $B(x)$, помимо общеизвестных свойств вещества таких, как β - коэффициент теплового расширения, C_p - теплоемкость при постоянном давлении, коэффициенты C_0 и b в соотношении между скоростью ударной волны D и массовой скоростью u $D = C_0 + bu$, входят также величины λ и ν . Величины λ и ν трудно определимы, поскольку согласно [22] для их вычисления необходимо знать зависимость от температуры коэффициентов C_0 и b . Тем не менее авторы [22], представив (54) в виде ряда

$$\gamma(V) = \gamma_i - \gamma'_i (1-x) + \frac{1}{2}\gamma''_i (1-x)^2 - \frac{1}{6}\gamma'''_i (1-x)^3 + \dots$$

и ограничившись третьей его степенью, довели вычисления по своим формулам до практического результата. Так, для серебра ими получены следующие значения констант: $\gamma_i = \beta C_0^2 / C_p = 2,38$; $\gamma'_i = 3,57$; $\gamma''_i = -11,29$; $\gamma'''_i \approx 100$. Следуя [22], авторы [21] вычислили для алюминия эти константы - $\gamma'_i = 4,27$; $\gamma''_i = 5,22$; при этом принималось, что $\gamma_i = \gamma_0$, вычисленное по (31), что составило $\gamma_i = 2,18$. Именно с использованием этих значений построена кривая γ_p на рис 3.

В [46] вычислен коэффициент Грюнайзена по среднеквадратичной частоте колебаний кристаллической решетки. Расчеты производились для ионных и молекулярных кристаллов. При этом предполагалось, что взаимодействие между атомами или ионами парное и центральное. Для ионных кристаллов была получена следующая формула:

$$\gamma(V) = J(V)/L(V) \quad (55.0),$$

где

$$J(V) = \kappa y (1 + 2/\kappa y - 2/(\kappa y)^2) A_1 e^{-\kappa y} + \frac{Z'}{2} \kappa_1 y (1 + 2/(\kappa_1 y) - 2/(\kappa_1 y)^2) A_2 e^{-\kappa_1 y}$$

$$L(V) = 6 \{ (1 - 2/\kappa y) A_1 e^{-\kappa y} + \frac{Z'}{2} (1 - 2/\kappa_1 y) A_1 e^{-\kappa_1 y} \}$$

Подробно вывод формулы (55.0) и объяснение использованных в ней обозначений приведен в [14]. Здесь же приведем также без детальной расшифровки теоретическую объемно-температурную зависимость коэффициента Грюнайзена из [47]:

$$\gamma = \frac{(2/3)(1 + (1/27)n(n+4)(1/V)^{n/9}(\epsilon/kT)^{1/3})}{5/3 + 2/27(n+4)(1/V)^{n/9}(\epsilon/kT)^{1/3} + 2/3(\epsilon/kT)^2 D^2 \{ e^{\epsilon D/kT} / (e^{\epsilon D/kT} - 1)^2 \}}$$

(56.0).

Вид формул (54.0)-(56.0) свидетельствуют о том, что попытки получить явное выражение для коэффициента Грюнайзена, исходя из модельных представлений до сих пор приводили лишь к частичному успеху - формулы с необходимостью оказываются громоздкими, нахождение компонентов этих формул сопряжены с дальнейшими трудностями, что делает их почти бесполезными на практике.

Таким образом, теоретическое направление в исследовании поведения коэффициента Грюнайзена характеризуется целым спектром приближений и приемов. При этом ситуация такова, что простых практических способов решения этих вопросов для промежуточной области давлений не существует, а достоверное описание поведения коэффициента Грюнайзена достигается в настоящее время ценой весьма трудоемких и громоздких процедур.

В связи с отмеченными трудностями нахождения универсальной объемной зависимости коэффициента Грюнайзена рядом авторов были предложены априорные явные выражения для $\gamma(V)$. Общий прием

конструирования подобных соотношений заключается в том, что, исходя из правдоподобных физических соображений, задаются соответствующим видом функции $\gamma(V)$ с некоторыми свободными параметрами, отражающими индивидуальные характеристики конкретного материала. Затем свободные параметры определяются либо на основе определенных физических условий, либо простой подгонкой.

Одно из простейших соотношений этого типа

$$\gamma(V) = \gamma_0 V/V_0 \quad (57.0)$$

широко использовалось в работах американских исследователей в 60 годах [42]. В (57.0) γ_0 - коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях (V_0, T_0) , V - текущий объем, V_0 - начальный объем. Эти же обозначения аналогичны для последующих эмпирических формул (58.0)-(62.0) для $\gamma(V)$. Другие обозначения, появляющиеся в (58.0)-(62.0) - суть подгоночные параметры, которые находятся из различных соображений как, например, в соотношении [43]:

$$\gamma(V) = aV^q \quad (58.0).$$

Следует подчеркнуть, что формулы (57.0), (58.0), как и ряд последующих (59.0)-(62.0) в той или иной степени оказываются работоспособными лишь в ограниченном, заранее неизвестном диапазоне объемов. Так, например, очевидно, что (57.0) не имеет правильной асимптотики $2/3$ при уменьшении объема и, следовательно, начиная с некоторых значений V окажется в явном противоречии с реальностью. Это же замечание относится к (58.0).

Следующие априорные формулы (59.0)-(62.0) сконструированы

так, чтобы не противоречить предельным значениям коэффициента Грюнайзена. Так в соотношении

$$\gamma(V) = \gamma_{\infty} + (\gamma_0 - \gamma_{\infty})(V/V_0)^m \quad (59.0),$$

предложенном авторами [44], сразу полагается, что $\gamma_{\infty} = 2/3$ для всех металлов, кроме щелочных, для которых $\gamma_{\infty} = 1/3$; для параметра m принимается $m = \gamma_0 / (\gamma_0 - \gamma_{\infty})$. Однако, как видно в (59.0), эта формула не применима в области больших объемов - при неограниченном возрастании объема коэффициент Грюнайзена также стремится к бесконечности, поскольку $m > 1$. Этого недостатка лишена формула, предложенная в [45]:

$$\gamma(V) = 2/3 + (\gamma_0 - 2/3) \frac{1 + \frac{\sigma_{mb}}{\sigma_m^2} (V_0/V)}{(V_0/V)^2 + \frac{\sigma_{mb}}{\sigma_m^2}} \quad (60.0).$$

Формула (60.0) удовлетворяет асимптотикам $\gamma(V) = 2/3$ в пределах больших сжатий и малых плотностей, а также дает правильное значение коэффициента Грюнайзена при нормальных условиях и учитывает на основе данных по ударному сжатию пористых образцов характерные особенности поведения этого параметра [45]. При этом значения σ_{mb} для различных металлов лежат в пределах 0,5-0,9.

Отметим, что поведение коэффициента Грюнайзена в области больших растягивающих давлений, то есть больших объемов в области минимума потенциального давления, исследовано в гораздо меньшей степени, чем при сжимающих нагрузках. В этой связи приведем еще одно эмпирическое соотношение $\gamma(V)$ при $V > V_0$, предложенное в [37] для жидкой фазы:

$$\gamma(V) = 2/3 + \gamma_m (V_{00}/V)^q \left[\frac{1}{q} - (V_{00}/\sigma_m V)^r - \frac{1}{r} - \frac{1}{q} \right] \quad (61.0).$$

Продолжая просмотр эмпирических выражений для коэффициента Грюнайзена, заметим, что формулы (57.0)-(61.0) сконструированы лишь для объемной зависимости $\gamma(V)$. Однако, как отмечалось выше, при больших температурах должна проявляться и температурная зависимость γ . В принципе, температурную зависимость коэффициента Грюнайзена можно установить с помощью выражения (31). Однако в связи с тем, что ни величина коэффициента теплового расширения, ни теплоемкость не известны при больших давлениях и температурах, то здесь также приходится прибегать к построению интерполяционных соотношений для $\gamma(V, T)$. Таких попыток в настоящее время гораздо меньше. Здесь из доступной литературы можно привести лишь соотношение [38]

$$\gamma(V, E) = \gamma_{i1} + \frac{\gamma(V) - \gamma_{i1}}{1 + (V/V_0)^{2/3} [E_x - E(V)]/E_a} \quad (62.0).$$

В (62.0) выражение для $\gamma(V)$ соответствует (60.0) - случаю малых тепловых энергий (температур), а значение γ_{i1} характеризует область сильно разогретой плазмы; энергия ангармонизма E_a определяет тепловую энергию перехода от одного предельного случая к другому и находится из данных динамических экспериментов при высоких давлениях [38].

Заметим, что, вообще говоря, к разряду формул (57.0)-(62.0) следует отнести и (19.0) - приближение Грюнайзена, заключающееся в том, что $\gamma = \text{const}$. Приближение Грюнайзена задает вполне определенный вид зависимости частот гармонического осциллятора от объема. Формулы (57.0)-(62.0) представляют собой попытки неудачу найти иную, более оптимальную зависимость частот и не только от объема, но и от температуры. Новое по сравнению с приемом Грюнайзена заключается в (59.0)-(62.0), где приняты во внимание

асимптотические значения коэффициента Грюнайзена. Однако следует подчеркнуть, что все рассмотренные соотношения (57.0)-(62.0) не выводятся из каких-либо более или менее общих физических закономерностей. Все эти формулы базируются прежде всего на соображениях здравого физического смысла и представляют собой фактически в лучшем случае лишь интерполяцию поведения коэффициента Грюнайзена между предельными значениями $2/3$ и $\gamma(V_0, T_0)$. В этой связи представляется очевидной бесперспективность попытки использовать любую из этих формул для определения потенциального давления путем приравнивания ее соотношению Слэтера и последующего интегрирования получающегося уравнения (53.0).

Что же касается попыток установления приоритета среди эмпирических формул типа (57.0)-(62.0) для $\gamma(V, T)$ путем сравнения ее с экспериментальными данными, то в настоящее время эта возможность практически отсутствует. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, диапазон изменений γ для твердых тел невелик, а с другой стороны точность экспериментального определения $\gamma(V)$ мала. Поэтому имеющиеся экспериментальные данные не позволяют категорически отвергнуть или принять, например, какое-либо из соотношений (59.0)-(62.0).

Тем не менее, несмотря на частный, интерполяционный характер априорных соотношений, использование той или иной формулы с подходящим набором подгоночных констант обеспечивает, как уже отмечалось, (см., например, [12, 38-41]), значительный прогресс в построении уравнений состояния. Это означает, что при использовании эмпирических интерполяционных формул для коэффициента Грюнайзена оказывается возможным приблизиться к истинной объемно-температурной функции $\gamma(V, T)$ и успешно

применять квазигармоническое приближение в широкой области термодинамических переменных.

В целом же, подытоживая рассмотрение вопроса о теоретической зависимости коэффициента Грюнайзена от объема и температуры, можно сказать, что вопрос об истинном представлении поведения коэффициента Грюнайзена в виде явной объемно-температурной функции остается открытым. В такой ситуации большой интерес представляет экспериментальное определение зависимости $\gamma(V, T)$. Выше уже не раз затрагивался вопрос об экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена. Рассмотрим теперь экспериментальные результаты исследования коэффициента Грюнайзена более подробно, имея в виду главным образом область больших сжатий и температур.

В принципе экспериментальное исследование объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена может быть осуществлено на основе формулы (31.0), представляющей собой комбинацию плотности, теплоемкости C_V , коэффициента теплового расширения β и модуля объемного сжатия K_t . Однако, как отмечалось в [14, 43], практически осуществить этот прием очень не просто в связи с тем, что точное измерение объемной зависимости C_V , β , K_t при больших давлениях сталкивается с большими трудностями.

Положение несколько улучшается при использовании иной формулы для γ [43]

$$\gamma = (\partial T / \partial P)_S K_S / T$$

Однако реальное осуществление и этого приема требует дополнительных предположений, а кроме того, ограничено сравнительно небольшими давлениями $\cong 3,5$ ГПа (см. обзор [43]).

В настоящее время экспериментальное исследование коэффициента Грюнайзена в той области, где он претерпевает значительные изменения осуществляется преимущественно методами физики ударных волн. Поэтому приведем предварительно некоторые сведения из этой области [14, 16].

Как известно, фронт плоской одномерной ударной волны неизменной амплитуды представляет собой плоскость, распространяющуюся по веществу вдоль своей нормали с постоянной скоростью D . При этом, если перед фронтом вещество имеет удельный объем V_0 , массовую скорость $u_0 = 0$, давление $P_0 = 0$ и удельную внутреннюю энергию E_0 , то за фронтом ударной волны эти величины скачком приобретают новые значения - соответственно V, u, P_h, E_h . Начальные и конечные значения этих величин связаны между собой законами сохранения массы:

$$D/V_0 = (D-u)/V \quad (63.0),$$

импульса:

$$P = Du/V_0 \quad (64.0)$$

и энергии:

$$P_h u = D(u/2)^2/V_0 + D(E_h - E_0)/V_0 \quad (65.0).$$

Уравнения (63.0) и (64.0) дают

$$D = V_0 (P_h / (V_0 - V))^{1/2} \quad (66.0)$$

и

$$u = (P_h (V_0 - V))^{1/2} \quad (67.0).$$

В пределе слабой ударной волны изменение энтропии в ударной волне стремится к нулю и, соответственно, скорость ударной волны

совпадает со скоростью (адиабатической) звука C

$$D^2 = V_0^2 \frac{P_h}{V} \frac{1}{-V} \rightarrow -V_0^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \rightarrow C^2 \quad (68.0)$$

Подстановкой (66.0) и (67.0) в закон сохранения энергии (65.0) получается выражение для приращения удельной внутренней энергии при ударном сжатии

$$E_h = E_0 + 0.5P(V_0 - V) = u^2/2 \quad (69.0).$$

Уравнения (63.0), (64.0), (69.0), выражающие законы сохранения для ударной волны, называются соотношениями Ренкина-Гюгонио. Связь между какими-либо двумя из пяти величин D, V, u, P_h, E_h называется ударной адиабатой.

Установлен весьма общий эмпирический факт (см. [14], [16], [42]), заключающийся в том, что ударная адиабата конденсированных веществ вне области фазовых переходов и упругих эффектов в диапазоне давлений $\sim 10 - 100$ ГПа выражается линейным соотношением между D и u :

$$D = C_0 + bu \quad (70.0),$$

где C_0 и b подгоночные параметры, определенные для многих веществ (см [49]).

Если измерены какие-либо две из пяти величин D, V, u, P_h, E_h , то с помощью соотношений Ренкина-Гюгонио можно найти связь между любыми другими. Обычно измеряется D и u . Тогда закон сохранения массы (63.0) позволяет рассчитать объем $V = V_0(1-\eta)$, где $\eta = u/D$, закон сохранения импульса (64.0) дает давление P_h , уравнение

(69.0) дает внутреннюю энергию E_h . При использовании линейного соотношения (70.0) различные экспериментальные ударные адиабаты можно записать аналитически, например,

$$P_h = (1/V_0)C_0^2\eta/(1 - b\eta)^2 \quad (71.0),$$

$$E_h = 0,5\eta P_h V_0 \quad (72.0),$$

где, как и выше $\eta = 1 - V/V_0$.

До температур порядка нескольких десятков тысяч градусов и больших сжатий, характерных для ударноволнового нагружения, хорошо зарекомендовало себя трехчленное уравнение состояния [50]. Согласно этому уравнению состояния (см. также [12,14,16]) удельную внутреннюю энергию E_h и давление P_h твердого или жидкого вещества можно представить в виде сумм трех составляющих, которые описывают упругие свойства холодного тела, то есть потенциальной энергии $E_x(V)$ и потенциального давления $P_x(V)$, тепловое движение атомов (ядер) соответственно тепловой энергии $E_t(V, T)$ и теплового давления $P_t(V, T)$ и, наконец, тепловое возбуждение электронов - соответственно тепловой энергии электронов $E_e(V, T)$ и теплового давления электронов $P_e(V, T)$:

$$E_h = E_x + E_t + E_e, \quad P_h = P_x + P_t + P_e \quad (73.0),$$

где, как и раньше, потенциальное давление определяется производной

$$P_x = -dE_x/dV \quad (74.0)$$

Тепловая энергия E_t определяется в квазигармоническом приближении, например, Эйнштейна (см. формулу (22.0))

$$E_t = E - E_x(V) = 3Rn\theta[1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)] \quad (75.0).$$

Тепловое давление в квазигармоническом приближении связано с плотностью тепловой энергии посредством коэффициента Грюнайзена (см. формулу (30.0))

$$P_t = \gamma(V)E_t/V \quad (76.0)$$

Вклад электронной подсистемы обычно учитывается в модели почти свободных электронов, наиболее упрощенный вариант которой заключается в следующем (см. [12,14]). В упрощенной трактовке вклада электронной компоненты величина коэффициента электронной теплоемкости β_0 берется из данных измерений теплоемкости при низких температурах, а электронный коэффициент Грюнайзена считается постоянным, равным 1/2. Это приводит к простой форме изохорно-изотермического потенциала (свободной энергии) для электронной подсистемы:

$$F_e = -0,5\beta_0 T^2 (V/V_0)^{1/2} \quad (77.0)$$

Тепловая энергия E_e и давление P_e электронов определяются обычными термодинамическими соотношениями, использующими уравнение Гиббса-Гельмгольца и частные производные свободной энергии $F_e(V, T)$

$$E_e = F_e - T(\partial F_e / \partial T)_V = 0,5\beta_0 (V/V_0)^{1/2} T^2 \quad (78.0)$$

и

$$P_e = -(\partial F_e / \partial V)_T = \frac{T^2}{4} \beta_0 \frac{1}{V_0} \left(-\frac{V_0}{V}\right)^{1/2} = 0,5E_e/V. \quad (79.0).$$

Как видно, (73.0)-(79.0) содержат только две неизвестные функции - это потенциальная энергия $E_x(V)$ и решеточный коэффициент Грюнайзена $\gamma(V)$. То есть трехчленное уравнение состояние (73.0) из [50] таково, что поведение электронной подсистемы полностью определено. Например, такие основные термодинамические свойства этой подсистемы, как электронная энтропия S_e , электронная теплоемкость C_{Ve} , изотермический электронный модуль объемного сжатия K_e определяются следующими выражениями

$$S_e = -(\partial F_e / \partial T)_V = T\beta_0(V/V_0)^{1/2} = 0,5\beta_0 T E_e \quad (80.0),$$

$$C_{Ve} = T(\partial S_e / \partial T)_V = T\beta_0(V/V_0)^{1/2} = S_e \quad (81.0),$$

$$K_e = -V(\partial P_e / \partial V)_T = \frac{1}{8}\beta_0 T^2 - \frac{1}{V_0}(V_0/V)^{1/2} = 0,5P_e \quad (82.0).$$

Таким образом, в (73.0)-(82.0) неизвестной остается только потенциальная составляющая и объемная зависимость коэффициента Грюнайзена решетки.

Как отмечалось в [12], при использовании (78.0) следует иметь в виду, что это приближение справедливо в области больших сжатий и может сильно огрублять ситуацию при нормальных условиях. Поэтому, если оказывается, что электронные добавки в уравнении состояния оказываются значительными не только при больших сжатиях, то в таких случаях следует использовать более точные формулы для идеального электронного газа. Однако в подавляющем большинстве конкретных случаев ударного сжатия металлов (см., например, [50,71]), оказывается, что электронные поправки становятся существенными лишь начиная примерно с двукратного

уменьшения объема, что соответствует приблизительно мегабарной области по ударному давлению.

Характерной чертой ударноволнового сжатия является прогрессирующее возрастание температуры вдоль ударной адиабаты. При этом важно отметить, что для подавляющего большинства материалов возрастание температуры с давлением сравнимо с зависимостью температуры плавления от давления. В то же время, если производная температуры по давлению вдоль ударной адиабаты возрастает с давлением, то производная температуры по давлению вдоль линии плавления, наоборот, - уменьшается по мере увеличения давления. Такое взаиморасположение ударной адиабаты и линии плавления приводит к тому, что эти две кривые ^{1,2}перескаются в далекой области высоких давлений (для металлов это ~ 100 ГПа см. [29]). Что же касается координат точки пересечения, то есть определения начала плавления на ударной адиабате, то ее определение требует знания изохорно-изотермических потенциалов твердого тела и жидкости, которые редко известны в нужной области термодинамических переменных. В [29] рассматривается решение этой задачи для ударного сжатия металлов. На практике же, за неимением лучшего, используется либо уравнение Саймона, либо чаще критерий плавления Линдемана.

Как известно, критерий плавления Линдемана заключается в том, что кристалл становится механически неустойчивым, то есть плавится тогда, когда отношение среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов к квадрату постоянной решетки, увеличиваясь с повышением температуры, достигает некоторой критической величины δ . В эйнштейновской модели твердого тела это условие определяет связь температуры плавления T_{m1} с объемом V и характеристической температурой Эйнштейна θ (см. [14])

$$T_{m1} = T_{m1}(V/V_{m0})^{2/3}(\theta/\theta_0)^2 \quad (83.0),$$

где индекс m_0 придается величинам у начала линии плавления.

Возвращаясь к рассмотрению экспериментальных исследований коэффициента Грюнайзена методами физики ударных волн, заметим, что если подставить экспериментальные ударные адиабаты P_h и E_h (например, (71.0) и (72.0)) в (73.0), то соотношения (73.0) можно рассматривать как два уравнения относительно трех неизвестных функций $E_x(V)$, $\gamma(V)$ и $T(V)$, где $T(V)$ - зависимость температуры от объема вдоль ударной адиабаты. Если же в качестве третьего, недостающего уравнения использовать связь между коэффициентом Грюнайзена и потенциальным давлением, задаваемой одной из трех формул (32.0)-(34.0), то можно численно определить все функции, в том числе и коэффициент Грюнайзена. В [50] использовалась формула Слэтера, в [51] - формула Дугдала-Макдональда. Однако, как отмечалось выше, сами формулы Слэтера и Дугдала-Макдональда не безукоризненны. Поэтому представляют интерес экспериментальные методы, в которых оказывается возможным обойтись без привлечения связи между функциями $P_x(V)$, $\gamma(V)$.

Один из самых первых таких методов экспериментального определения коэффициента Грюнайзена (см. [16]) заключается в использовании экспериментальных ударных адиабат монолитного материала $P_h(V)$, $E_h(V)$ и ударных адиабат $P_{hp}(V)$, $E_{hp}(V)$ этого же материала с пониженной начальной плотностью - пористых материалов. В области не слишком высоких температур и в пренебрежении электронными членами P_e и E_e можно записать:

$$\gamma(V) = V(P_{hp}(V) - P_h(V))/(E_{hp}(V) - E_h(V)) \quad (84.0)$$

Этим методом был получен немалый массив данных (см., например, [42]). Для алюминия результаты определения коэффициента Грюнайзена с помощью ударных адиабат пористых образцов из [48] приведены на рис. 3. В целом эти работы, как отмечалось в [14], и [12], не привели к прогрессу в установлении функционального вида объемной зависимости коэффициента Грюнайзена в связи с невысокой точностью измерений в этом методе.

Существует еще по крайней мере три прямых (то есть без привлечения связи между потенциальным давлением и $\gamma(V)$) ударноволновых метода экспериментального определения коэффициента Грюнайзена. Эти методы условно можно назвать 1 - метод скорости звука, 2 - метод регулярных отражений, 3 - метод Маховского отражения. Описание этих методов требует обширных выкладок, которые наряду с первоисточниками приведены в [48]. Здесь же ограничимся лишь примерами конечных результатов.

Так, на рис. 3 показаны результаты для алюминия, полученные всеми упомянутыми методами. На рис. 4 показаны современные измерения коэффициента Грюнайзена свинца [52], молибдена [53] и хлористого натрия [54] методом скорости звука. Не вдаваясь в обсуждение деталей, подчеркнем общее положение дел - рисунки 3 и 4 свидетельствуют, что, начиная с первых работ и до настоящего времени, получаемые результаты устанавливают лишь тенденции изменения и приблизительные значения $\gamma(V)$ и не позволяют судить с приемлемой точностью даже о первой производной $\gamma(V)$.

В заключение краткой сводки по экспериментальным методам определения коэффициента Грюнайзена остановимся еще на одном, не получившем распространения, но представляющем интерес с идейной точки зрения методе. В [55] для экспериментального определения

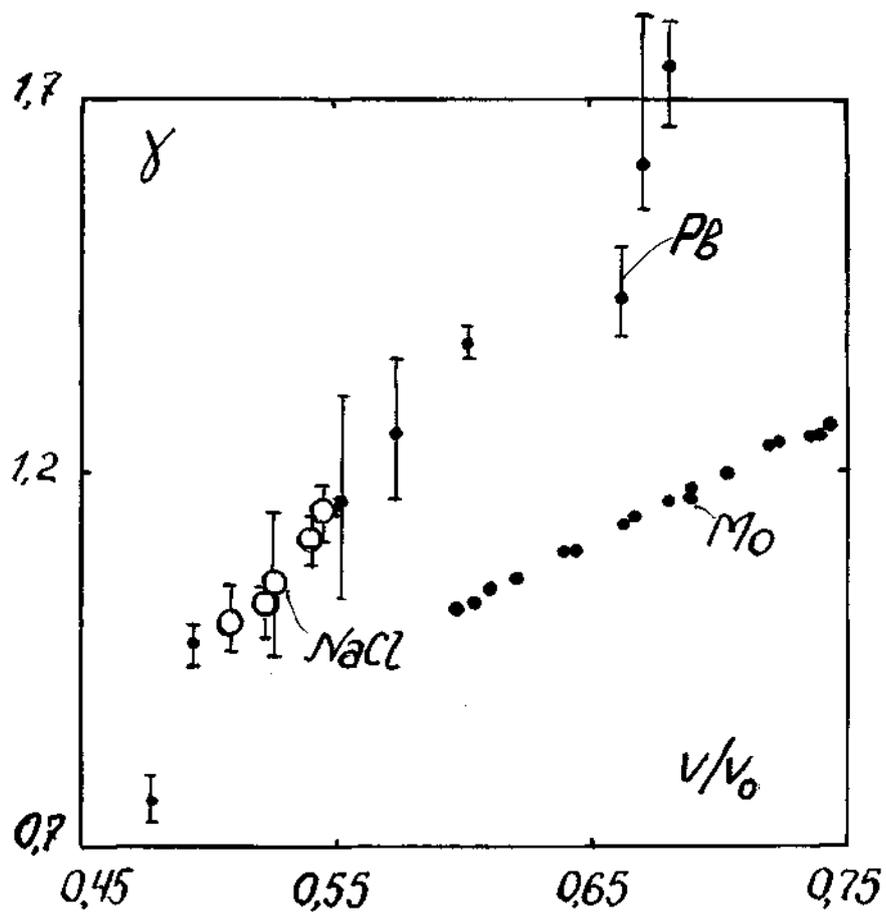


Рис. 4. Современные измерения коэффициента Грюнайзена в мощных ударных волнах. Точки с указанием погрешностей - свинец [52], круги - хлористый натрий [54], точки - молибден [53].

коэффициента Грюнайзена предложено, как и в способе пористых образцов, использовать две различные ударные адиабаты одного и того же материала. Но при этом в качестве второй ударной адиабаты предложено использовать не ударную адиабату пористого материала, а ударную адиабату также монолитного материала, но при другой начальной температуре. Очевидно, эта идея в принципе правильна.

Автором [55] был осуществлен этот метод на примере тантала [55] и вольфрама [56]. Однако полученные в этих работах данные по коэффициенту Грюнайзена оказались нереалистичными. Представляется, что главная причина неуспеха [55], [56] заключалась в неточности вычисления кривой объемного сжатия по данным ударноволновых измерений вблизи упругой области. На это указывает существенное расхождение кривой объемного сжатия, полученной в [56] для вольфрама и экспериментальных данных по сжимаемости этого же материала, полученных позднее прямым измерением в статических условиях [57] (см. рис. 5). Так, на рис. 5 видно, что кривая объемной сжимаемости в статических условиях при 300 К [57] существенно отличается от кривой объемного сжатия, полученной путем обработки ударной адиабаты при начальной температуре 300 К [55]. Более того, при давлениях ≈ 5 ГПа статическая кривая даже пересекает кривую объемного сжатия из [55] при начальной температуре 1250 К. Следовательно, кривые объемного сжатия, полученные путем обработки ударных адиабат в [55], определены с большой погрешностью, что и привело к неправильным значениям коэффициента Грюнайзена вольфрама в [55].

По-видимому, спорные результаты [55, 56] воспрепятствовали дальнейшему развитию предложенного подхода. Так, в доступной

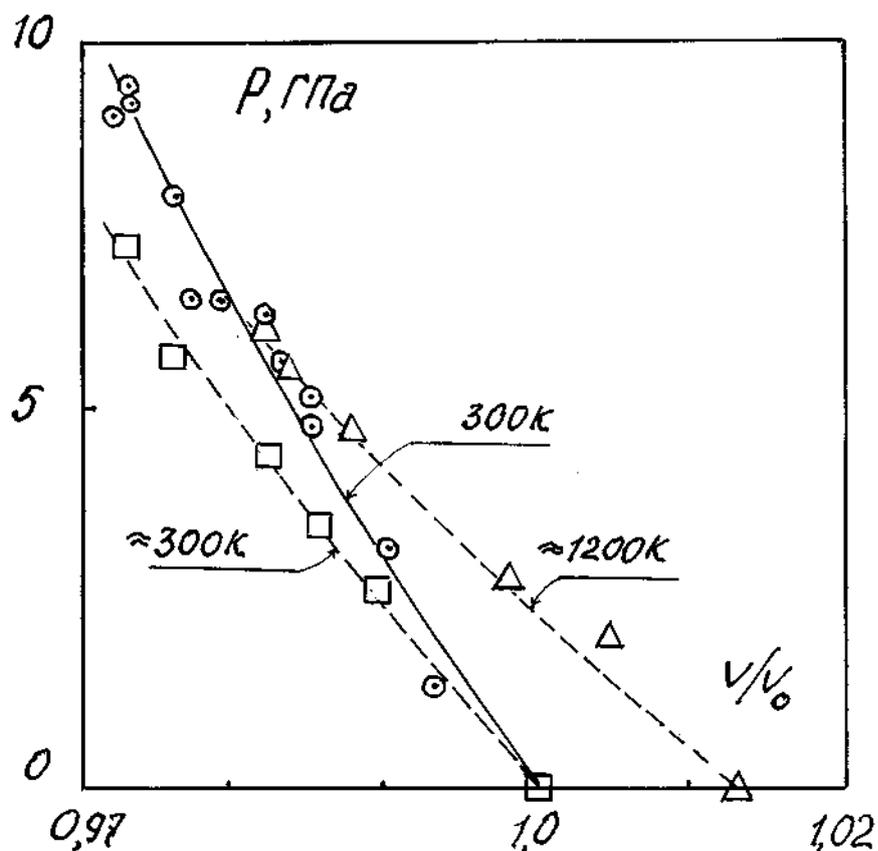


Рис. 5. Кривые объемного сжатия вольфрама. Центрированные точки, объединенные сплошной кривой - статические экспериментальные данные для вольфрама, полученные на алмазных наковальнях [57]. Пунктирные кривые объединяют данные по объемному сжатию этого металла, полученные путем обработки ударных адиабат при различных начальных температурах 300 К и 1250 К соответственно квадраты и треугольники из [55].

литературе не обнаружено теоретического развития идеи. Что же касается экспериментальной процедуры [55], то к ней наметился интерес лишь в самое последнее время [58,59]. В [58] ударноволновые эксперименты при повышенной температуре выполнены для таких материалов и при таких температурах, что упругие эффекты играли малую роль. В результате в [58] по ударным адиабатам при различной начальной температуре получена разумная экспериментальная функция $\gamma(V)$ для олова. Непротиворечивые экспериментальные результаты получены при использовании подхода [55] и для экспериментальных значений $\gamma(V)$ плексигласа в [59]. В то же время работы [58,59], и в особенности [58], показали, что доведение экспериментального метода [55] до необходимого уровня сопряжено с немалыми техническими трудностями.

Заканчивая на этом обсуждение экспериментальных методов определения коэффициента Грюнайзена, подведем итог и всему литературному обзору.

Итак, подытоживая обзор публикаций, посвященных исследованию объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена можно сказать, что исследование коэффициента Грюнайзена представляет собой одну из ключевых тем в проблеме построения уравнения состояния твердых тел. При этом существует целый ряд как теоретических, так и экспериментальных подходов, и предложены многочисленные эмпирические выражения для оценки коэффициента Грюнайзена. Что же касается общих закономерностей, то сколько-нибудь универсальная явная функция для зависимости коэффициента Грюнайзена от объема и температуры в широком диапазоне термодинамических переменных до настоящего времени не установлена ни теоретически, ни экспериментально. В связи с этим цель данной работы заключалась в поиске новой обобщенной

зависимости для коэффициента Грюнайзена в широком диапазоне изменения объемов и температур. При этом в основу вывода авторской объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена положены закономерности ударноволнового сжатия монолитного материала при различной начальной температуре.

ГЛАВА 1.

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА.

В этой главе выводится формула для коэффициента Грюнайзена в виде явной аналитической функции объема $\gamma(V)$. Затем конструируется температурная поправка к объемной зависимости $\gamma(V)$ и таким образом устанавливается помимо объемной еще и температурная зависимость γ . В итоге, в первой главе дается новая объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V, T)$. Приводится подтверждение достоверности авторского соотношения $\Gamma(V, T)$ экспериментальными литературными данными. Обозначаются области применимости объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V, T)$.

1.1. Вывод объемной зависимости коэффициента Грюнайзена на основе закономерностей ударно-волнового сжатия монолитного материала при различной начальной температуре.

Итак, рассмотрим связь между двумя ударными адиабатами одного и того же материала, определенными при различных начальных температурах. Пусть для материала с начальным удельным объемом V_0 при температуре T_0 и нулевом начальном давлении $P_0=0$ известна ударная адиабата, задаваемая линейным соотношением $D = C_0 + b u$ (см. формулу (70.0) Литобзора) между скоростью ударной волны D и массовой скоростью u . В координатах давление P - удельный объем V (см. рис.1.1) это соотношение задает (71.0) кривую 1- P_1^H

$$P_1^H = \frac{C_0^2 \eta_1}{V_0 (1 - b \eta_1)^2} \quad (1.1),$$

где $\eta_1 = 1 - V/V_0$. Пусть также имеется ударная адиабата этого же материала $P_2^H(V)$ - кривая 2 при том же начальном давлении $P_0=0$, но при другой начальной температуре $T_1 < T_0$ и начальном удельном объеме V_1

$$V_1 = V_0 (1 + \beta (T_1 - T_0)) \quad (2.1),$$

где β - коэффициент объемного расширения.

Будем считать, что к рассматриваемому материалу применимо уравнение состояния Ми-Грюнайзена (30.0), связывающее давление P , удельную внутреннюю энергию E и удельный объем V :

$$(P - P_X) = (E - E_X) \gamma / V \quad (3.1)$$

где P_x и E_x - потенциальное давление и потенциальная энергия при объеме V ; γ - коэффициент Грюнайзена, являющийся функцией только объема V . Запишем уравнение (3.1) при одном и том же значении объема $V < V_1$ для ударных адиабат 1 и 2 соответственно:

$$(P_1^H - P_x) = (E_1^H - E_x)\gamma/V, \quad (P_2^H - P_x) = (E_2^H - E_x)\gamma/V \quad (4.1)$$

где P_1^H, E_1^H и P_2^H, E_2^H - давление, внутренняя энергия, соответственно на адиабате 1 и 2.

Как известно (см. формулу (69.0)), внутренняя энергия на этих ударных адиабатах выражается соотношением Рэнкина-Гюгонио соответственно как

$$E_1^H = E_1^O + 0.5P_1^H(V_0 - V); \quad E_2^H = E_2^O + 0.5P_2^H(V_1 - V) \quad (5.1),$$

где E_1^O и E_2^O начальные значения внутренней энергии материала соответственно при начальных температуре и объеме T_0, V_0 и T_1, V_1 . Вычитая одно уравнение из другого в (4.1), вводя обозначение $\eta_2 = 1 - V/V_1$ и учитывая (5.1), после алгебраических преобразований полученной разности запишем

$$P_2^H = \frac{P_1^H(1 - 0.5\eta_1 V_0 \gamma/V) + (E_2^O - E_1^O)\gamma/V}{(1 - 0.5\eta_2 V_1 \gamma/V)} \quad (6.1).$$

Заметим, что при $V = V_1$ (см. рис 1.1), то есть при $\eta_1 = \eta_m = 1 - V_1/V_0 = -\beta(T_1 - T_0)$ значение давления на ударной адиабате 1 составляет величину

$$P_m^H = c_0^2 \eta_m / (V_0 (1 - b\eta_m)^2) \quad (7.1)$$

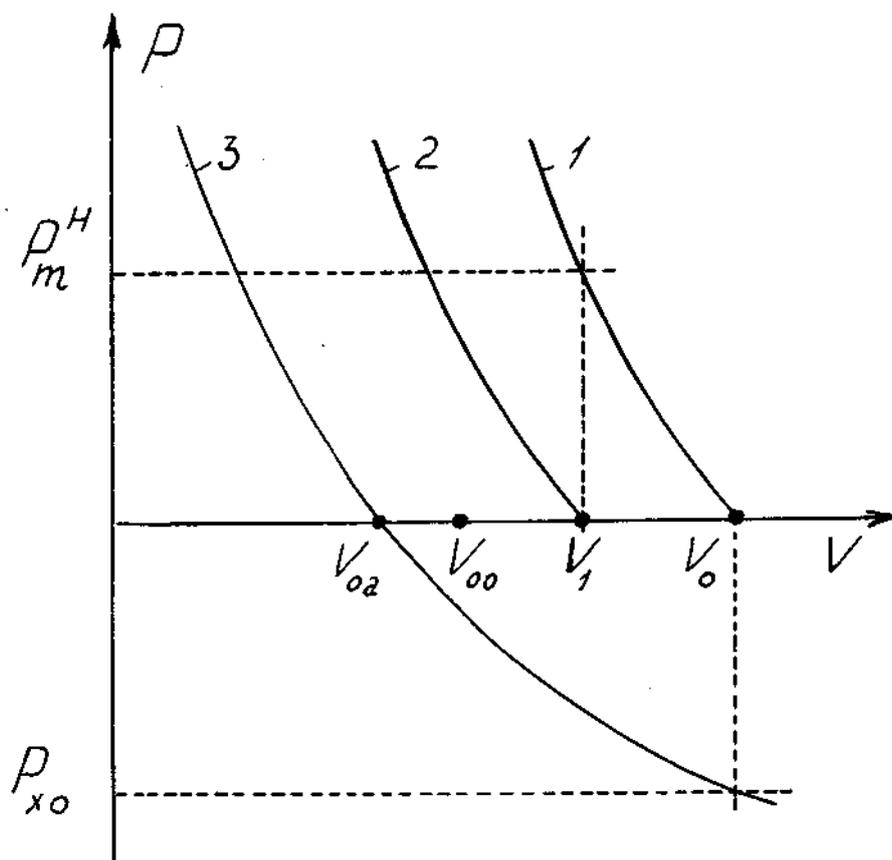


Рис.1.1 Схематическое расположение ударных адиабат одного и того же материала при различных его начальной температуре T_0 -1 , T_1 -2 и потенциального давления $P_x(V)$ - 3. P - давление, V -удельный объем; V_0 - удельный объем при нормальных начальных условиях; V_{00} - удельный объем при $T = 0$ К, увеличенный за счет нулевых колебаний; V_{0a} - удельный объем не растянутого материала при $T = 0$ К.

в то время как значение $P_2^H(V_1)$ в этой точке равно нулю. Поэтому, приравнявая числитель в формуле (6.1) нулю и учитывая (7.1) после алгебраических преобразований, получим выражение для $\gamma(\eta_m)$

$$\gamma(\eta_m) = \frac{1 - \eta_m}{\frac{1}{2}\eta_m - (E_2^0 - E_1^0)(1 - b\eta_m)^2 / (C_0^2 \eta_m)} \quad (8.1).$$

Рассмотрим теперь малые отклонения ударных адиабат 1 и 2 друг от друга для того, чтобы выразить входящие в соотношение (8.1) величины через фундаментальные свойства материала. С этой целью положим, что T_1 незначительно отличается от T_0 , то есть $T_1 \cong T_0$. В этом случае амплитуды ударных волн P_m^H (7.1) малы. Но как известно, ударные волны малой амплитуды распространяются со скоростью (адиабатической) звука C (см. формулу (68.0) Литобзора). С другой стороны, хорошо известно, что эмпирический коэффициент C_0 в соотношении $D=C_0+bu$ хотя и близок к объемной скорости звука при нулевом давлении, но, вообще говоря, точно с ней не совпадает. Следовательно, по мере уменьшения скорости ударной волны D коэффициенты C_0 и b в линейном соотношении $D=C_0+bu$ и соответственно в (8.1) должны изменяться. В связи с этим возникает вопрос о предельных величинах C_0 и b в области малых амплитуд ударных волн.

Предположим, что в области малых давлений коэффициент b в соотношении $D=C_0+bu$ уменьшается, становясь в пределе малых амплитуд ударных волн нулевым, а коэффициент C_0 вместе со скоростью ударной волны D стремится к адиабатической скорости звука C . Соответственно, будем считать, что при малых η_m эти же эмпирические константы в (8.1) равны: $b=0$, $C_0=C$.

Очевидно, что сделанные предположения о поведении C_0 и b при небольших амплитудах ударных волн является некоторым

приближением к действительности. Однако оно имеет достаточно надежное экспериментальное обоснование. Так, в [60] исследовалось железо, для которого значения продольной, поперечной и объемной скоростей звука при нормальных условиях составляли, соответственно 5,945 км/с, 3,246 км/с, и 4,615 км/с. Как видно на рис. 2.1, взятом из [60] при уменьшении амплитуд ударных волн и коэффициент C_0 , и коэффициент b изменяются. Причем при значениях массовых скоростей около 0,1 км/с C_0 оказывается близок к величине 4,615 км/с, то есть к объемной скорости звука, а величина b в пределах погрешности измерений оказывается нулевой. Таким образом, принятое выше приближение относительно C_0 и b подтверждается экспериментальными результатами работы [60].

Заметим далее, что при $T_1 \cong T_0$ разность начальных энергий $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0 = \Delta E_x^0 + \Delta E_t^0$ равна сумме разностей начальных потенциальной $\Delta E_x^0 = (\partial E / \partial V)_T (V_1 - V_0)$ и тепловой $\Delta E_t^0 = (\partial E / \partial T)_V (T_1 - T_0)$ энергий, где значения производных берутся в точке (V_0, T_0) и представляют собой соответственно потенциальное давление $P_{x0} = -(\partial E / \partial V)_T = -dE_x / dV = P_{x0}(V_0)$ и теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial E / \partial T)_V = (\partial E_t / \partial T)_V = C_V(V_0, T_0)$ в этой точке. Таким образом, разность начальных энергий есть

$$E_2^0 - E_1^0 = -P_{x0}(V_1 - V_0) + C_V(T_1 - T_0)$$

или, заменяя в этом выражении величину потенциального давления P_{x0} в точке (V_0, T_0) на величину теплового давления с обратным знаком $-P_{t0}$ в этой же точке, запишем разность $E_2^0 - E_1^0$ как

$$E_2^0 - E_1^0 = P_{t0}(V_1 - V_0) + C_V(T_1 - T_0) \quad (9.1)$$

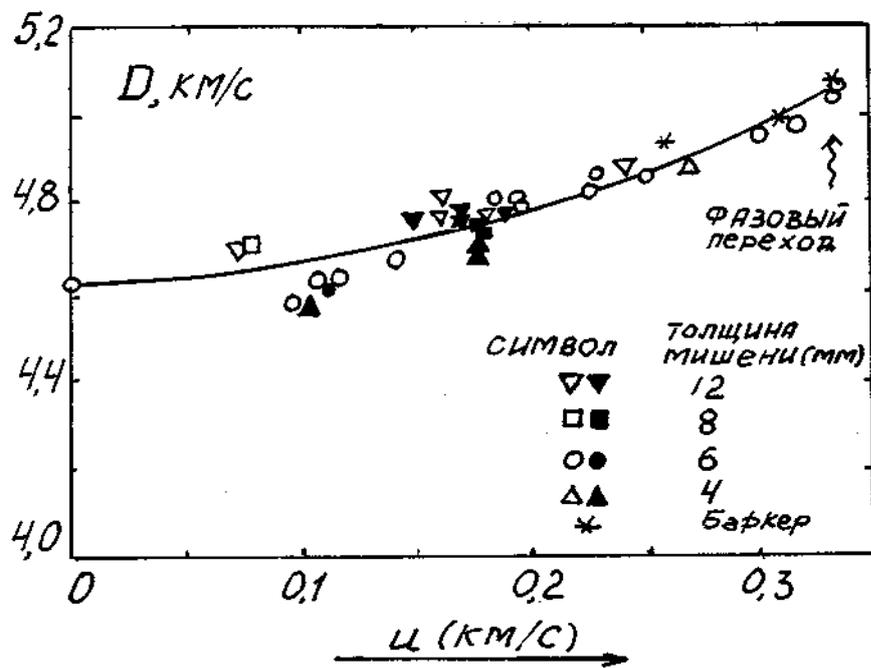


Рис. 2.1 Зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости u для железа [60].

Подставляя (9.1) в (8.1) с учетом сделанных замечаний относительно b и C_0 , принимая во внимание, что $\eta_m = (V_0 - V_1)/V_0 = -\beta(T_1 - T_0)$, и считая V_1 переменной V получим при малых η_m (т. е. при $V \cong V_0$)

$$\gamma(V, V_0, T_0) = - \frac{2(V/V_0)}{V/V_0 - (1 + \frac{2}{\gamma_s} + \frac{2P_{t0}}{K_s})} \quad (10.1),$$

В (10.1) введены обозначения

$$\gamma_s = \beta K_s V_0 / C_V \quad (11.1)$$

и адиабатический модуль объемного сжатия

$$K_s = C^2 / V_0$$

при начальных условиях (V_0, T_0) . Величина γ_s (11.1) отличается от термодинамического параметра Грюнайзена (31.0) тем, что в нее входит не изотермический K_t , а адиабатический модуль объемного сжатия K_s .

Предположим далее, что функциональный вид (10.1) для γ справедлив не только для V/V_0 , сравнимых с тепловым расширением, но и для таких значений V , которые достигаются, например, в мощных ударных волнах. Но как хорошо известно (см. Литобзор), в пределе сильных сжатий коэффициент Грюнайзена должен стремиться к значению $2/3$. Формула (10.1) этому требованию не удовлетворяет: при $V = 0$ она дает для γ нулевое значение. Поэтому "подправим" соотношение (10.1) так, чтобы оно имело правильную асимптотику в пределе больших сжатий. С этой целью прибавим к правой части (10.1) величину $2/3$. Но в то же

время для того, чтобы при начальных условиях (V_0, T_0) эта формула также осталась справедливой, вычтем эту же величину $2/3$ из значения γ_S в знаменателе правой части (10.1). То есть приведем (10.1) "волевым приемом" к следующему виду:

$$\gamma(V, V_0, T_0) = \frac{2}{3} - \frac{2(V/V_0)}{\sqrt{V/V_0} - \frac{2}{a}} \quad (12.1),$$

где параметр a определяется соотношением

$$a = 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) + 2P_{t0}/K_S. \quad (13.1)$$

Соотношение (12.1) представляет собой искомую зависимость коэффициента Грюнайзена от объема. При стремлении объема к нулю эта формула дает величину $2/3$. При стремлении относительного объема V/V_0 к единице соотношение (12.1) дает значение, практически совпадающее с величиной термодинамического параметра Грюнайзена, поскольку обычно $P_{t0} \ll K_S$, а изотермический модуль объемного сжатия K_t незначительно отличается от адиабатического K_S .

Отметим также, что процедура вывода формулы (12.1) "привязана" к начальному состоянию (V_0, T_0) , такому, что $P_0(V_0, T_0) = 0$. В этом термодинамическом состоянии вычисляются теплофизические свойства $\beta(V_0, T_0)$, $K_S(V_0, T_0)$, $V_0(V_0, T_0)$, $C_V(V_0, T_0)$, $P_{t0}(V_0, T_0)$ материала, которые определяют параметр a (13.1). Однако в дальнейшем будем считать, что формула (12.1) справедлива при любом значении $P_0(V_0, T_0)$.

Заметим, что в основе формулы (12.1) лежат фундаментальные соотношения Ренкина-Гюгонио (63.0), (64.0), (69.0) и весьма общий эмпирический факт (70.0) - линейное соотношение между

скоростью ударной волны и массовой скоростью при умеренных амплитудах ударных волн. При этом вывод (12.1) не ограничен предположениями о каком-либо типе конденсированной среды, а сама формула содержит лишь общие фундаментальные свойства материала. Эти фундаментальные термодинамические свойства материала входят в формулу в виде определенной комбинации - параметра a (13.1), который отражает индивидуальность конкретного материала применительно к коэффициенту Грюнайзена.

С другой стороны, структура формулы (12.1) такова, что оказывается возможным представить ее в виде единой формулы, безотносительно к свойствам какого-либо конкретного материала. Действительно, разделим числитель и знаменатель второго слагаемого (12.1) на V/V_0 и введем безразмерную переменную

$$\chi = \chi(V) = V/aV_0 \quad (14.1).$$

Тогда формула (12.1) приобретает вид

$$\gamma(\chi) = \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - \frac{2}{1/\chi}} \quad (15.1).$$

Соотношение (15.1) означает, что если удельный объем различных веществ нормируется на характерную для каждого вещества величину aV_0 , то в координатах $\gamma - \chi$ любые изменения коэффициентов Грюнайзена этих веществ должны укладываться на один общий график, определяемый не зависящей от индивидуальных характеристик вещества формулой (15.1).

Таким образом, соотношение (12.1) или (15.1) претендует на общность коэффициента Грюнайзена конденсированных сред и фактически представляет главный результат диссертации.

Разумеется однако, что окончательный вывод (15.1) носит полуэмпирический характер и не является безукоризненно строгим. Поэтому выше перечисленные общие утверждения должны быть подтверждены и проверены экспериментально. Кроме этого, очевидно, необходимо указать границы применимости этого соотношения. Как будет показано ниже, формула (15.1) не только выдерживает проверку экспериментом, но и, как следствие, позволяет записать явное аналитическое выражение для ключевых функций (характеристической температуры и потенциальной энергии) изохорно-изотермического потенциала и соответственно уравнений состояния твердого тела, которые согласуются с реальностью в широком диапазоне термодинамических переменных. Этим вопросам посвящены последующие материалы диссертации.

В заключение же этого параграфа перейдем к обсуждению важного параметра формулы (15.1) - параметра a (13.1). Начнем с того, что дадим ему свое название - параметр ангармоничности.

Поясним это название. Для этого заметим, что формула (15.1) имеет особую точку $\chi = 1$ или $V = aV_0$, где величина χ становится бесконечно большой. То есть, параметр a указывает область объемов, где ангармонические эффекты, выражаемые величиной коэффициента Грюнайзена гиперболически возрастают. Таким образом, можно сказать, что когда относительный удельный объем V/V_0 будет приближаться к величине a , коэффициент Грюнайзена и, следовательно, ангармонические эффекты будут особенно велики. Наоборот, область объемов, где коэффициент Грюнайзена изменяется сравнительно слабо, находится вдали от aV_0 , то есть при $V/V_0 \ll a$. Эти соображения представляются приемлемым обоснованием для того, чтобы называть индивидуальную характеристику материала a (13.1) параметром ангармоничности.

=60=

Заметим также, что параметр ангармоничности a может служить удобной индивидуальной характеристикой материала. Действительно, в некотором диапазоне термодинамических переменных значение a определяет характеристический объем, равный $v = aV_0$. Смысл его заключается в том, что если произвести нормировку удельных объемов различных веществ на эту величину, то авторское соотношение для χ задает, как уже отмечалось, единый график для всех веществ.

Отметим, что расчет параметра ангармоничности формально сводится к простой арифметике. Тем не менее, в виду важности этой величины для дальнейшего, обсудим ее вычисление более подробно.

= 67 =

1.2. Вычисление параметра ангармоничности.

Как видно, определение параметра ангармоничности (13.1) помимо таких справочных свойств, как коэффициент объемного теплового расширения β , теплоемкость при постоянном объеме C_V , адиабатический модуль объемного сжатия K_S в некоторой начальной точке (V_0, T_0) содержит еще и величину P_{t0}/K_S - отношение теплового давления P_{t0} к модулю объемного сжатия K_S в этой точке. Как уже отмечалось, обычно эта величина мала по сравнению с единицей и ею можно пренебречь. Однако, вообще говоря, это не так. Поэтому рассмотрим более точную оценку отношения P_{t0}/K_S , а вместе с ней и всего параметра ангармоничности α .

Итак, воспользовавшись известными соотношениями термодинамики между адиабатическим K_S и изотермическим K_t модулями объемного сжатия:

$$K_S/K_t = C_p/C_V,$$

где C_p - теплоемкость при постоянном давлении и определением термодинамического коэффициента Грюнрайзена (31.0) в точке (V_0, T_0)

$$\gamma_t = \beta K_t V_0 / C_V,$$

запишем входящее в параметр α выражение для $2P_{t0}/K_S$ в виде

$$2P_{t0}/K_S = 2\gamma_t E_{t0} / (V_0 K_S) = 2\beta E_{t0} / C_p \quad (16.1).$$

В (16.1) E_{t0} - тепловая энергия в точке (V_0, T_0) , равная

$$E_{t0} = \int_0^{T_0} C_V(T) dT, \quad (17.1),$$

где $C_V(T)$ - температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме.

Оценим величину E_{t0} по формуле (17.1), приняв упрощенную зависимость для $C_V(T)$. Для этого рассмотрим классический график грамм-атомной теплоемкости $C_V(T)$ из [4], который для многих элементов и простых соединений представлен на рис.3.1. На рис.3.1 вдоль оси абсцисс температура отсчитывается в единицах характеристической температуры Дебая θ_D . При этом для дальнейшего на оси абсцисс дополнительно отмечены некоторые характерные значения. Так, в Литобзоре отмечалось (см. формулы (7.0)), что характеристическая температура Эйнштейна составляет величину $\theta_0 = \theta_E = 0,75\theta_D$. В соответствии с этим на оси абсцисс рис. 3.1 отмечено местоположение значения θ_0 , а также его половинного значения $\theta_0/2$.

Полагая далее, что как θ_D , так и θ_E относятся к начальной точке (V_0, T_0) , будем временно рассматривать график на рис. 3.1 вне связи с теорией теплоемкости Дебая или Эйнштейна. То есть будем интерпретировать график $C_V(T/\theta_D)$ как некую экспериментальную кривую. Тогда, как видно на рис.3.1, используя значение $\theta_0/2$, можно достаточно точно интерполировать экспериментальный график температурной зависимости теплоемкости $C_V(T)$ двумя линейными отрезками:

$$C_V(T) = \begin{cases} 3RnT/(\theta_0/2) & T < \theta_0/2 \\ 3Rn & T \geq \theta_0/2 \end{cases} \quad (18.1),$$

где R - газовая постоянная, n - количество атомов в молекуле, θ_0 - характеристическая температура Эйнштейна в точке (V_0, T_0) . Интерполяция (18.1) позволяет оценить интеграл в (17.1) и с учетом (16.1) записать выражение для вычисления параметра

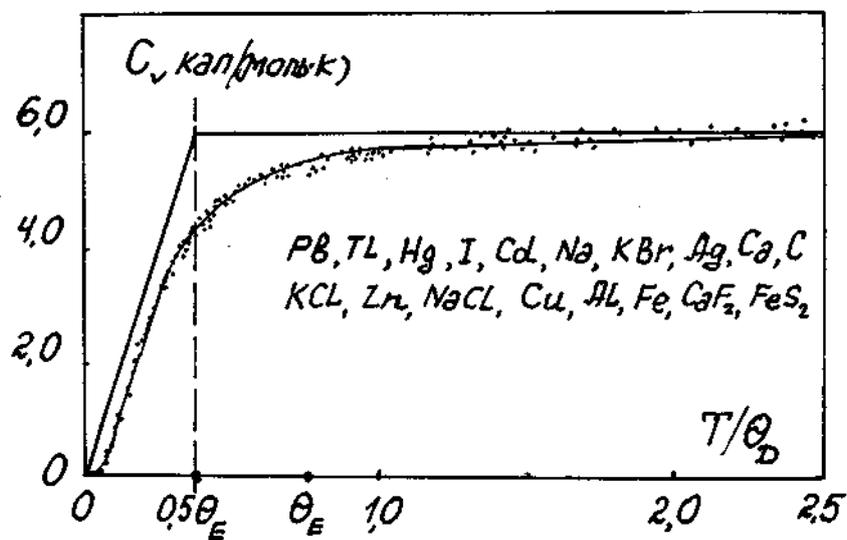


Рис. 3.1 К интерполяции температурной зависимости теплоемкости $C_V(T)$ при постоянном объеме соотношением (18.1)

ангармоничности a (13.1) как

$$a(T_0) = \begin{cases} 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) + 2\beta \frac{3RnT_0^2}{C_p \theta_0}, & T_0 < \theta_0/2 \\ 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{C_p} (T_0 - \theta_0/4), & T_0 \geq \theta_0/2 \end{cases} \quad (19.1).$$

Подчеркнем, что в логике вывода (19.1) подразумевается, что значения всех пяти термодинамических свойств - β , C_p , K_t , θ_0 , V_0 , задающих параметр ангармоничности $a(T_0)$ берутся в определенной начальной точке (V_0, T_0) (величины K_S, C_V находятся с помощью известных термодинамических отношений). Но, как хорошо известно, все эти свойства являются функциями температуры и, следовательно, параметр ангармоничности (19.1) также оказывается температурно зависимой функцией. Однако в качестве нулевого приближения, согласно которому коэффициент Грюнайзена является температурно независимой величиной, будем считать, что в формуле (19.1) величины β , C_p , K_t , θ_0 , V_0 используются как константы, равные их значениям в точке (V_0, T_0) .

Заметим, что предложение считать величины β , C_p , K_t , θ_0 , V_0 константами в (19.1) имеет разумное обоснование. Действительно, величины объемных модулей и удельного объема зависят от температуры незначительно. Что же касается сильно зависящих от температуры свойств β и C_p или C_V , то они входят в формулы (19.1) в виде отношения. Но, как хорошо известно, отношение теплоемкости к коэффициенту теплового расширения есть практически константа. Поэтому вклад температурной зависимости свойств β , C_p , K_t , θ_0 , V_0 в температурную зависимость параметра ангармоничности a (19.1) оказывается малым.

Рассмотрим попутно полезный упрощенный способ оценки $a(T_0)$

для оперативного нахождения его численного значения в практических расчетах при больших по сравнению с θ_0 температурах $T_0 > \theta_0$. Так, пренебрегая малой разницей между C_p и C_V и между $3Rn$ и C_p во второй строчке определения (19.1), будем иметь:

$$\begin{aligned} a(T_0) &= 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{C_p}(T_0 - \theta_0/4) = \\ &= 1 + 2/(\gamma_t C_p/C_V - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{C_p}(T_0 - \theta_0/4) \cong \\ &= 1 + 2/(\gamma_t - 2/3) + 2\beta(T_0 - \theta_0/4) \end{aligned} \quad (20.1).$$

Наконец, оговоримся относительно собственно величины начальной температуры T_0 , которая входит в соотношение (19.1) явным образом. Очевидно, что вычисления $a(T_0)$ будут приводить к разным значениям при разных значениях начальной температуры. Однако масштаб этой зависимости определяется малым коэффициентом $6\beta Rn/C_p$. Например, для металлов при $T_0 > \theta_0$ коэффициент $6\beta Rn/C_p$ примерно равен 2β , что составляет величину порядка 10^{-4} - 10^{-5} 1/К. Так что в диапазоне температур до $\sim 10^3$ К параметр ангармоничности будет изменяться незначительно и лишь при более высоких температурах (порядка десятков тысяч градусов) следует ожидать ощутимых изменений.

Однако в этой связи заметим, что зависимость $a(T_0)$ от T_0 может быть использована в качестве первого приближения температурной зависимости параметра ангармоничности. Для этого фиксированную начальную температуру T_0 в (19.1) следует считать текущей термодинамической переменной, то есть температурой T . В следующем параграфе эта идея используется для конструирования температурной поправки к объемной зависимости коэффициента Грюнайзена.

1.3. Температурная поправка к объемной зависимости коэффициента Грюнайзена.

Вернемся к формуле (15.1) и подчеркнем, что формула (15.1) не содержит никаких подгоночных параметров и поэтому может быть использована для построения объемной зависимости коэффициента Грюнайзена конкретного материала с привлечением лишь справочных данных по термодинамическим свойствам в некотором начальном термодинамическом состоянии, задаваемом начальным удельным объемом V_0 и начальной температурой T_0 .

Справочные данные для ряда веществ при нормальных условиях приведены в Приложении. С использованием этих данных были рассчитаны графики (15.1) для Al, Pb, Mo, и щелочногаллоидных соединений NaCl, KCl, KBr, CsBr, CsI, которые приведены на рис. 4.1а-г линиями 1. На этих же рисунках представлены экспериментальные результаты по определению коэффициента Грюнайзена Al [48], Pb [52], Mo [53], а также щелочногаллоидных соединений [54, 61] полученные в мощных ударных волнах.

На рис. 4.1 видно, что примерно до сжатия металлов в полтора раза формула (15.1) правильно описывает объемную зависимость коэффициента Грюнайзена. Но при объемах $V < 0,7V_0$ появляется рассогласование с экспериментом - экспериментальные значения коэффициента Грюнайзена как металлов, так и ионных соединений на 30-40 процентов отличаются от расчетных. Однако заметим, что в этом рассогласовании просматривается определенная закономерность. Эта закономерность заключается в том, что по мере уменьшения объема вдоль ударной адиабаты, а следовательно, по мере увеличения температуры, истинные (экспериментальные)

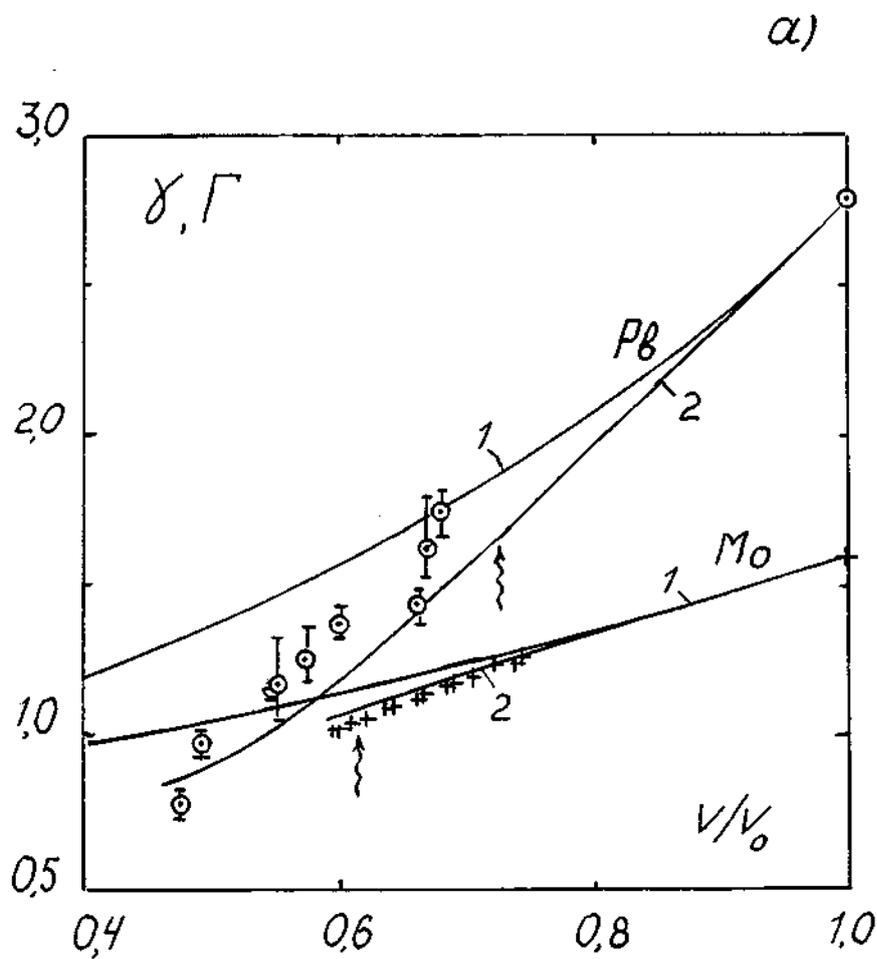


Рис. 4.1а Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена и температурная поправка для Pb и Mo. Графики 1 - расчет по (15.1); центрированные точки - эксперимент [52] для свинца, кресты - эксперимент [53] для молибдена; графики 2- расчет по (22.1) с использованием расчетной температуры из [50, 63, 64] вдоль ударной адиабаты; волнистая стрелка - плавление в ударной волне.

значения γ оказываются закономерно меньше, чем расчетные величины γ по (15.1). В связи с этим становится обоснованной попытка дополнить объемную зависимость γ , задаваемую соотношением (15.1), некоторой убывающей функцией температуры так, чтобы качественно и количественно истолковать эксперимент [48, 52-54, 61] в рамках усовершенствованного соотношения (15.1).

Оказывается, что в достаточно широком диапазоне термодинамических переменных, такой функцией с успехом может служить функция, отражающая простейшую температурную зависимость параметра ангармоничности a . Обсудим простейший вид $a(T)$.

Следуя замечанию, сделанному в конце предыдущего параграфа, "отпустим" начальную температуру T_0 в (19.1). Иными словами, считая в (19.1) величины β , C_p , K_t , θ_0 , V_0 по-прежнему константами, вычисляемыми в точке (V_0, T_0) , отведем параметру T_0 роль термодинамической температуры T . В этом случае параметр ангармоничности (19.1) становится известной функцией температуры

$$a(T) = \begin{cases} 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) + 2\beta \frac{3RnT^2}{C_p\theta_0}, & T < \theta_0/2 \\ 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{C_p}(T - \theta_0/4), & T \geq \theta_0/2, \end{cases}$$

где γ_s , как и ранее, определяется (11.1). Используя новые обозначения a_0 и q_0 , запишем эту температурную зависимость параметра ангармоничности $a(T)$ как

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0), & T < \theta_0/2 \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)), & T \geq \theta_0/2, \end{cases} \quad (21.1),$$

где

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3), \quad q_0 = 6\beta Rn/(a_0 C_p).$$

Тогда при подстановке (21.1) в (15.1) выражение (15.1) оказывается явной функцией как объема V , так и температуры T . Очевидно, что эти преобразования не изменяют функциональный вид (15.1). Тем не менее, для того, чтобы обозначить именно объемно-температурную зависимость коэффициента Грюнайзена, будем использовать для нее заглавную греческую букву Γ .

Таким образом, объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена $\Gamma(\chi)$ выражается аналогично (15.1) как

$$\Gamma(\chi) = \frac{2}{3} - \frac{2}{1-17\chi} \quad (22.1)$$

с аргументом χ в прежнем (14.1) виде:

$$\chi = \chi(V, T) = V/aV_0 \quad (23.1).$$

Новое заключается лишь в том, что теперь параметр ангармоничности a в (23.1) есть функция температуры (21.1).

В заключение этого параграфа рассмотрим полезный упрощенный способ оценки температурной зависимости параметра ангармоничности $a(T)$ и, следовательно, зависимости $\Gamma(V, T)$ для оперативного нахождения его численного значения в практических расчетах при больших по сравнению с θ_0 температурах $T > \theta_0$. Для этого, следуя логике получения (21.1), "отпустим" начальную температуру T_0 в соотношении (20.1), что дает

$$a(T) \cong 1 + 2/(\gamma_t - 2/3) + 2\beta(T - \theta_0/4)$$

Теперь, руководствуясь исключительно прагматическими целями, заменим в получившемся соотношении величину $\theta_0/4$ значением T_0 . В

=68=

результате для $a(T)$ при $T > \theta_0$, $T_0 > \theta_0$ получим выражение

$$a(T) = 1 + 2/(\gamma_t - 2/3) + 2\beta(T - T_0), \quad (24.1).$$

Отметим, что весьма произвольная замена $\theta_0/4$ на T_0 при получении (24.1) оправдывается тем, что при температурах $\sim 5\theta_0 \div 10\theta_0$ она не приводит к заметной потере точности. Так, вычисления Γ по (22.1) с применением (24.1) при больших температурах дают фактически те же результаты, что и применение (21.1) и в то же время практическое использование и расчеты $\Gamma(V, T)$ при $T > \theta_0$ оказываются максимально просты.

Обсудим теперь прямое экспериментальное подтверждение формулы (22.1).

1.4. Экспериментальное подтверждение объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена.

Заметим, что формула (22.1) качественно верно передает температурную зависимость коэффициента Грюнайзена. Действительно, в согласии с (22.1) увеличение температуры должно приводить к тому, что при одних и тех же объемах коэффициент Грюнайзена будет ближе к предельному своему значению $2/3$. Но, как отмечалось в Литобзоре [17], при очень больших сжатиях и температурах коэффициент Грюнайзена стремится к $2/3$. Таким образом, в области малых объемов и больших температур формула (22.1) имеет правильную асимптотику не только по объему, но и по температуре.

Рассмотрим еще один полуколичественный результат, вытекающий из (22.1). Для этого заметим, что коэффициент Грюнайзена будет приближаться к значению $2/3$, характерному для идеального газа, очевидно, тогда, когда тепловая энергия превысит энергию связи E_c , то есть при температурах $T_c \sim E_c/R$, где R газовая постоянная. С другой стороны, как следует из соотношения (21.1) или (24.1) предыдущего параграфа, при больших температурах объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена (22.1) имеет температурный масштаб $T_m \sim 1/2\beta$. Поскольку же, например, для индивидуальных веществ характерные температуры T_m и T_c пропорциональны, то на основании формулы (22.1) можно заключить, что при одной и той же температуре "температурная" составляющая коэффициента Грюнайзена различных элементов будет тем меньше, чем больше энергия связи данного элемента (малые коэффициенты теплового расширения). В частности у алюминия величина $E_c = 76,9$

ккал/моль в два раза меньше соответствующей величины $E_c = 157,1$ ккал/моль для молибдена. Следовательно, "температурная" составляющая Γ у молибдена должна быть меньше, чем у алюминия. На рис. 4.1 это должно проявляться в степени различия между графиком 1 и экспериментальными данными. Действительно, при ударном сжатии до $V/V_0 \approx 0,65$, когда еще оба металла находятся в твердом состоянии [29,53], температура ударносжатого алюминия составляет ≈ 3000 К [50,64], а температура ударносжатого молибдена - ≈ 6500 К [63,64]. Однако, несмотря на то, что температура Al в два раза меньше температуры Mo, тем не менее эксперимент [53] для Mo отклоняется от графика 1 (см. рис. 4.1а-4.1б) меньше, чем это происходит в случае алюминия.

Как отмечалось в параграфе 1.1, соотношение (22.1) претендует на общность для различных веществ. Покажем, что формула (22.1) дает для конденсированных сред не только качественные, но и правильные количественные результаты. Проиллюстрируем это на примере ряда индивидуальных веществ (металлов) и простых (щелочногаллоидных) соединений.

Действительно, соотношение (22.1) позволяет рассчитать зависимость коэффициента Грюнайзена вдоль ударной адиабаты, если известны температура и объем вдоль этой кривой. Эти вычисления с использованием расчетных температур из [50,64] для Pb и из [63,64] для Mo представлены на рис. 4.1а графиками 2. Аналогичный расчет Γ по (22.1) выполнен для Al с использованием расчетных температур вдоль ударной адиабаты из [50,64]. Эти расчеты представлены на рис. 4.1б графиком 2 в сопоставлении с экспериментальными данными из [48,52,53]. Видно, что расчет по (22.1) отличается меньше, чем на 20 % от эксперимента для свинца [52], меньше, чем на 5% для молибдена [53] и в пределах

б)

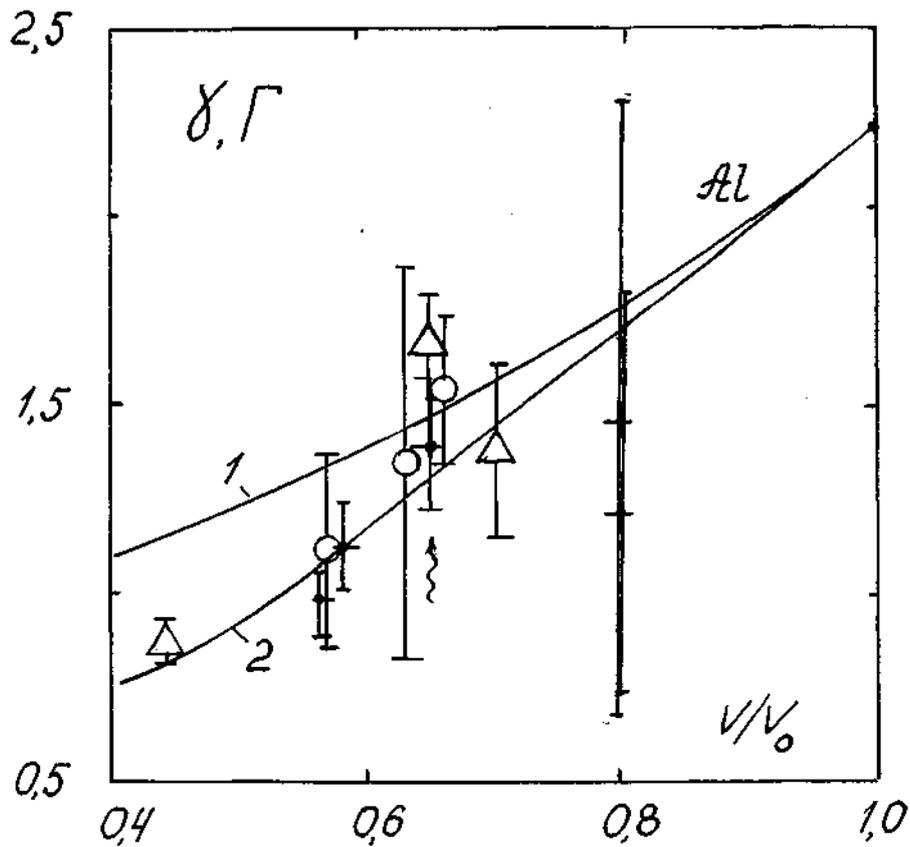


Рис. 4.16 Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена и температурная поправка для Al. График 1 - расчет по (15.1); точки - эксперимент [48] для алюминия: кресты - метод скорости звука, круги - метод регулярных отражений, треугольники - маяховское отражение; график 2 - расчет по (22.1) с использованием расчетной температуры вдоль ударной адиабаты из [50, 64]; волнистая стрелка - плавление алюминия в ударной волне.

погрешностей измерений совпадает с экспериментом для алюминия [48].

На рис. 4.1в и 4.1г показано соответствие расчетов Γ по (22.1) с экспериментом [54, 61] для расплавившихся в ударной волне щелочногаллоидных кристаллов. Следует отметить, что в этом случае оказывается возможной непосредственная проверка (22.1), поскольку для NaCl, KCl, KBr, CsBr в [54] для каждой экспериментальной точки Γ получены экспериментальные же значения как температуры, так и объема. Этот же комплект экспериментальной информации имеется и для CsI: объем в [61], объем и температура в [62]. В связи с этим экспериментальная информация [54, 61, 62] оказывается достаточной, чтобы не обращаться к расчетным значениям температуры вдоль ударной адиабаты. Как видно на примере щелочногаллоидных кристаллов, прямые вычисления Γ по (22.1) (см. графики 2 на рис. 4.1в и рис. 4.1г) практически совпадают с экспериментом для всех этих соединений за исключением KCl.

Отметим, что как и соотношение (15.1), формулу (22.1) можно трактовать как универсальную функцию одной безразмерной переменной $\chi(V, T) = V / (aV_0)$ - относительного удельного объема, нормированного на параметр ангармоничности $a(T)$. Иными словами формула (22.1) означает, что изменение объема или температуры независимо от индивидуальных характеристик твердого тела равноценно изменяет его коэффициент Грюнайзена по закону, определяемому соотношением (22.1). Следующий рисунок 5.1 служит обоснованием разумности этого вывода.

На рис. 5.1 линиями 1 представлен график (22.1) в координатах Γ - χ . Точками на линии 1 рис. 5.1а и 5.1б отмечены значения $a(T_0)$ для 37 элементов и их соединений при комнатной температуре и

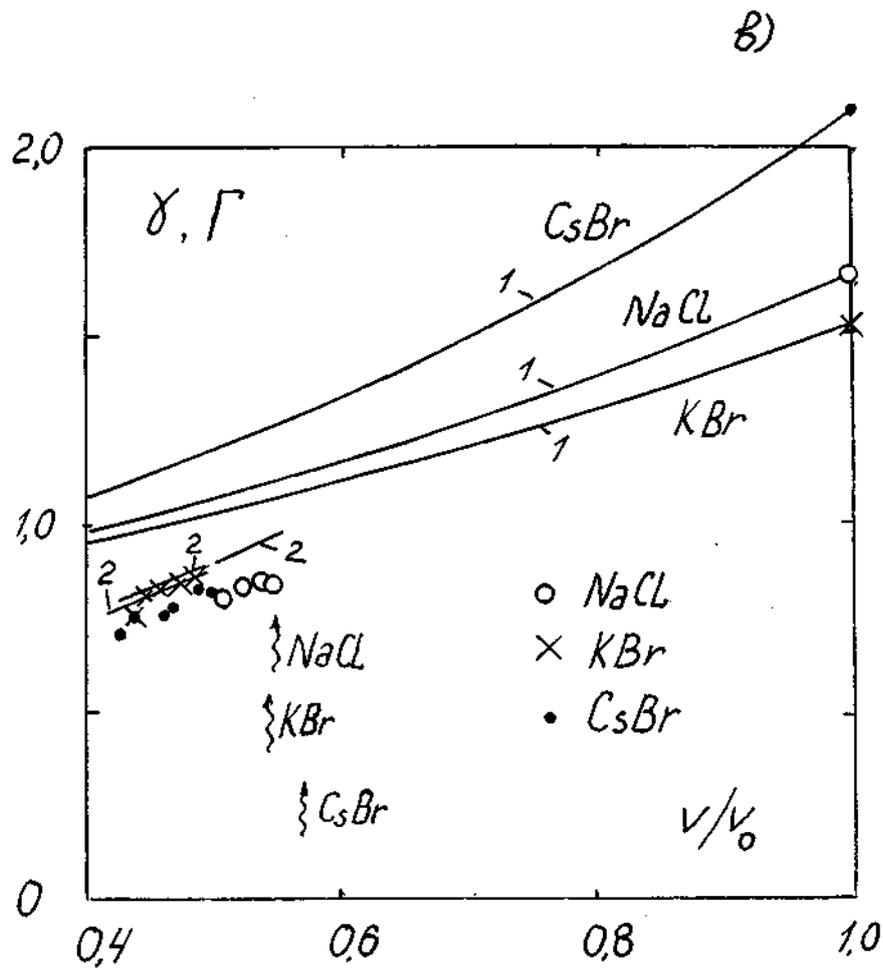


Рис. 4.1в Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена и температурная поправка для NaCl, KBr, CsBr. Графики 1 - расчет по (15.1); точки - эксперимент [54]; графики 2 - расчет по (22.1) с использованием экспериментальных данных по температуре [54] вдоль ударной адиабаты; волнистая стрелка - плавление ионных кристаллов в ударной волне.

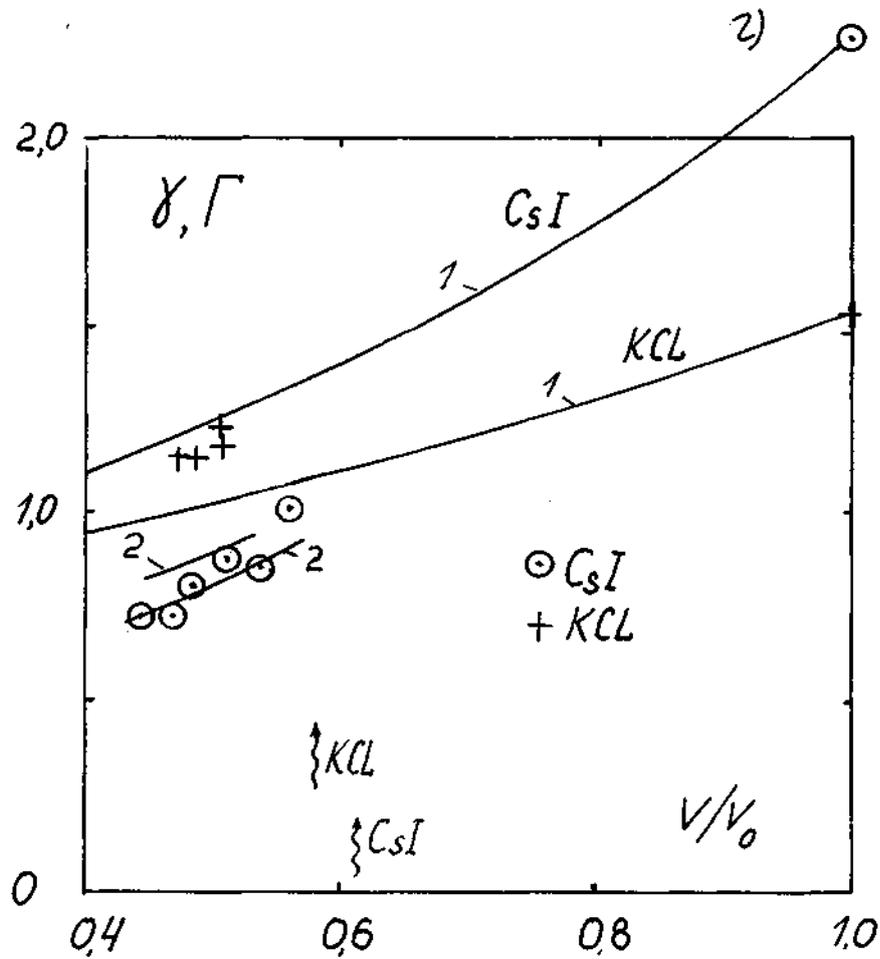


Рис. 4.1г Объемная зависимость коэффициента Грюнайзена KCl, CsI и температурная поправка для KCl. Графики 1 - расчет по (15.1); кресты - эксперимент [54] KCl; точки - эксперимент [61] CsI; графики 2 - расчет по (22.1) для KCl с использованием экспериментальных данных по температуре на ударной адиабате из [54], для CsI - с использованием экспериментальных данных по температуре на ударной адиабате из [61, 62]. Волнистая стрелка - плавление ионных кристаллов в ударной волне.

атмосферном давлении. При вычислении $a(T_0)$ использовались термодинамические свойства из [11,65] приведенные в Приложении. Таким образом, согласно (22.1), график 1 представляет ту единую траекторию, на которой должны располагаться значения коэффициента Грюнайзена различных веществ при изменении их температуры и объема. Рассмотрим, в какой степени подтверждается этот прогноз.

На линию 1 рис. 5.1в нанесены экспериментальные данные по определению коэффициента Грюнайзена металлов в сильных ударных волнах [52,53,66], пересчитанные в координаты данного рисунка. При вычислении значения переменной $\chi(V,T)$ вдоль ударной адиабаты соответствующего материала, как и ранее, использовались расчетная температура вдоль ударных адиабат Pb [50,64] и Mo из [63,64], Ti из [66]. При этом максимальные сжатия (V_0/V) и температуры T составили для Pb $\approx 2,2$ и ≈ 26000 К; для Mo $\approx 1,7$ и ≈ 12600 К; для Ti $\approx 1,6$ и ≈ 2800 К. Видно, что экспериментальные данные для этих металлов закономерно группируются около единой кривой 1.

На рис. 5.1г представлено аналогичное сопоставление графика 1 с экспериментальными данными [48] для Al. Расчетная температура до ≈ 9000 К для вычисления χ при заданном V/V_0 была также взята на ударной адиабате алюминия из [50,64]. Видно, что экспериментальные данные [48] совпадают в пределах погрешностей измерений с кривой 1.

Наконец, на рис. 5.1д показано расположение экспериментальных данных [54,61,62] в координатах Γ - χ относительно обобщенного графика 1 для щелочногаллоидных соединений. Здесь, как и выше, точки получены на основе прямых измерений объема, температуры и коэффициента Грюнайзена по данным [54,61,62]. При этом ошибка в

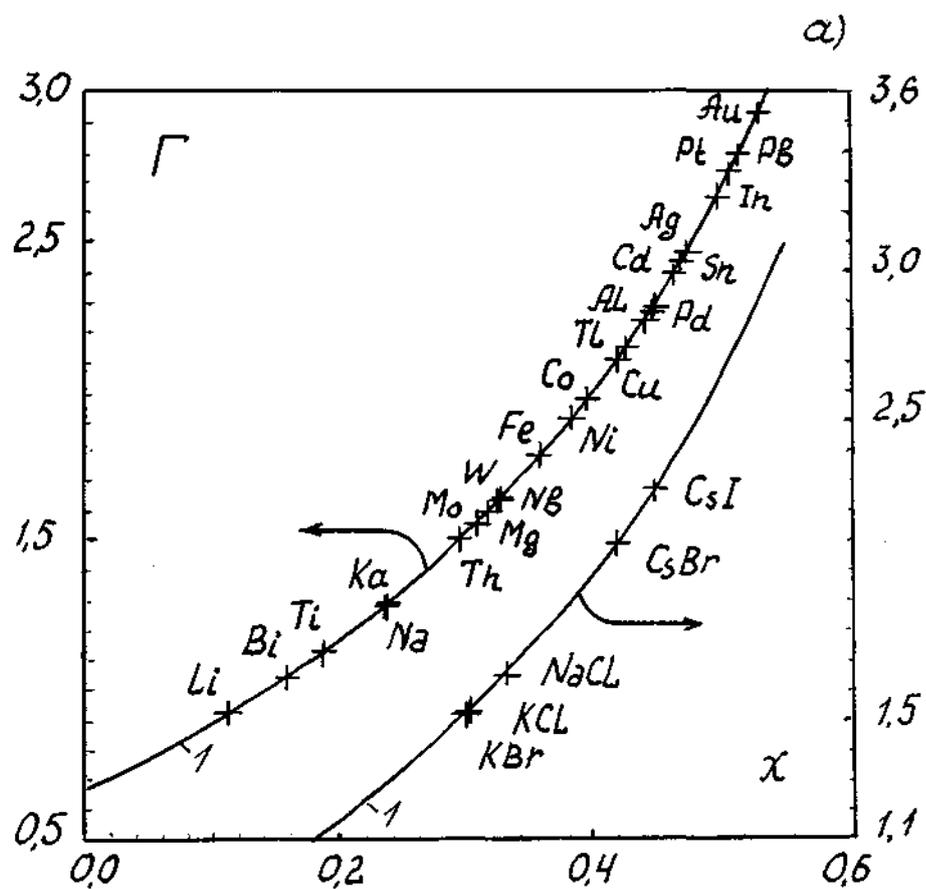


Рис. 5.1а Расположение начальных значений коэффициента Грюнайзена для некоторых металлов и щелочногаллоидных кристаллов на едином графике 1 объемно-температурной зависимости $\Gamma(\chi(V, T))$ (22.1).

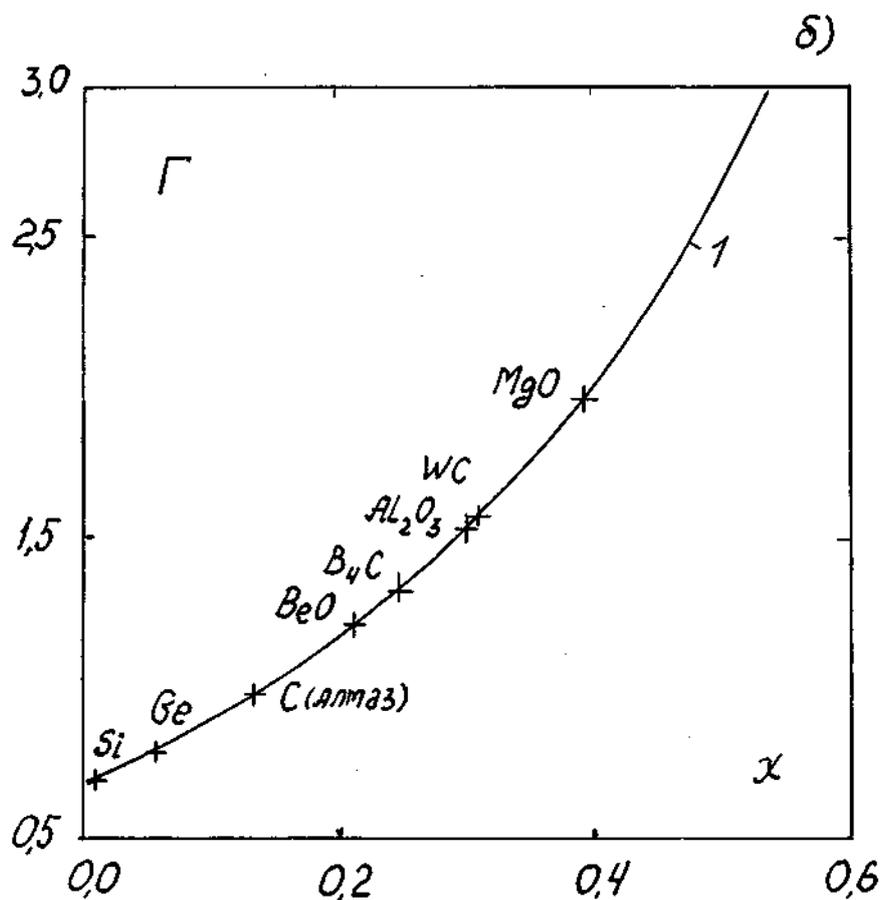


Рис. 5.16 Расположение начальных значений коэффициента Грюнайзена для некоторых окислов, карбидов, полупроводников и диэлектриков на едином графике 1 объемно-температурной зависимости $\Gamma(\chi(V, T))$ (22.1).

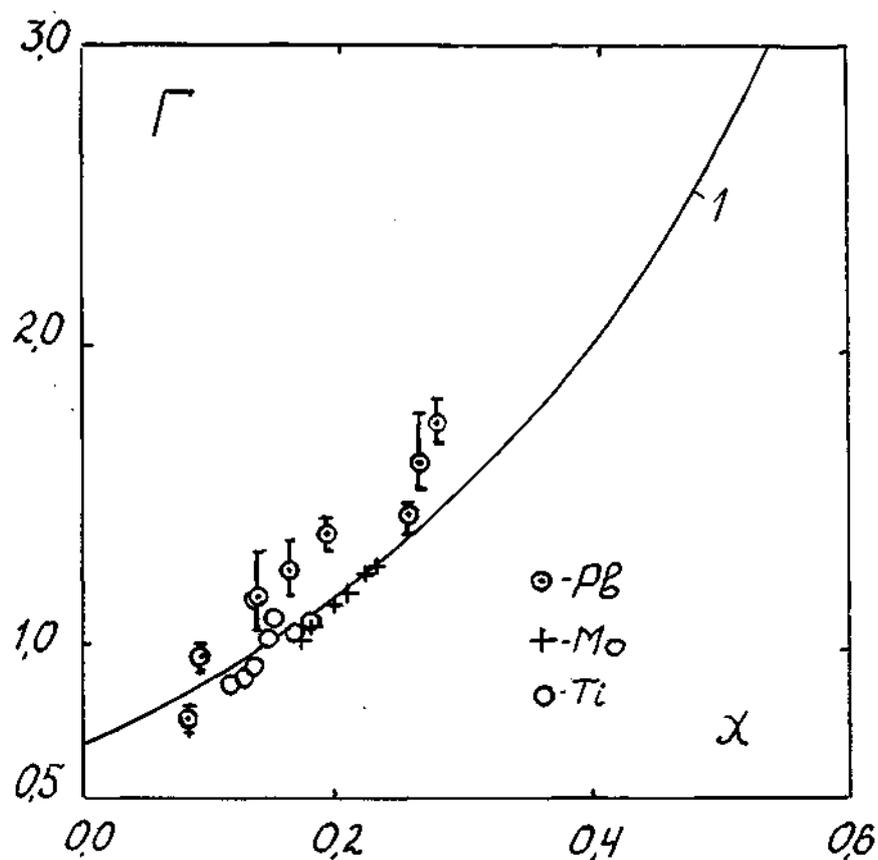


Рис. 5.1в Расположение экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена для Рв [52], Мо [54], и расчетных для Тi [66] относительно единого графика 1 объемно-температурной зависимости $\Gamma(\chi(V, T))$ (22.1).

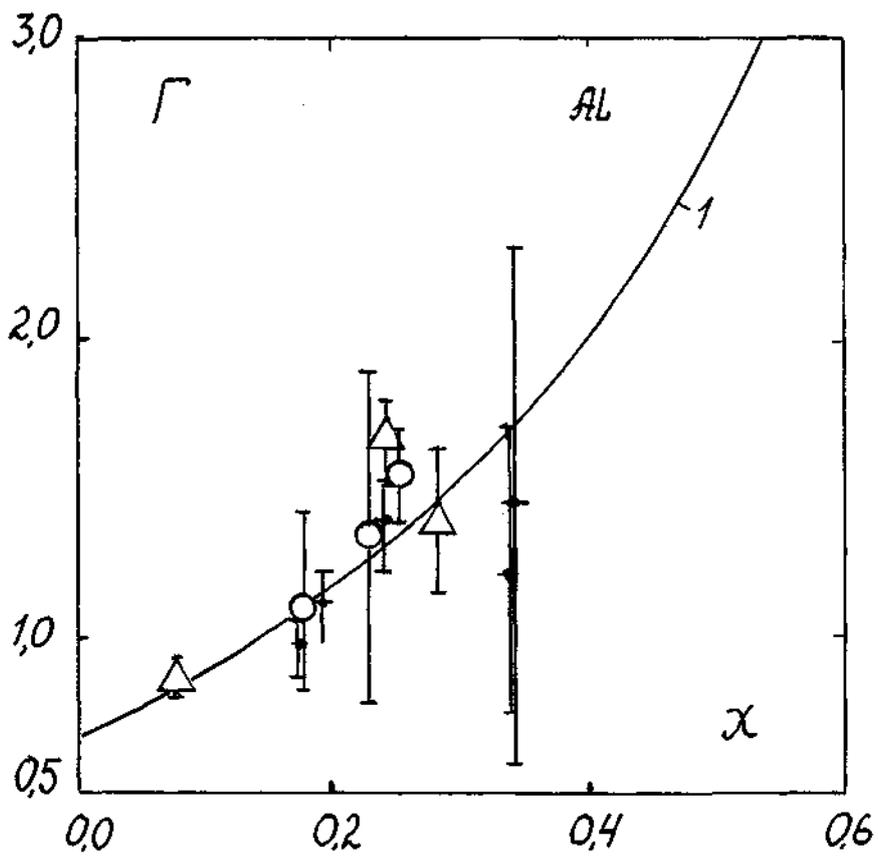


Рис. 5.1г Расположение экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена для Al [48] относительно единого графика 1 объемно-температурной зависимости $\Gamma(\chi(V, T))$ (22.1).

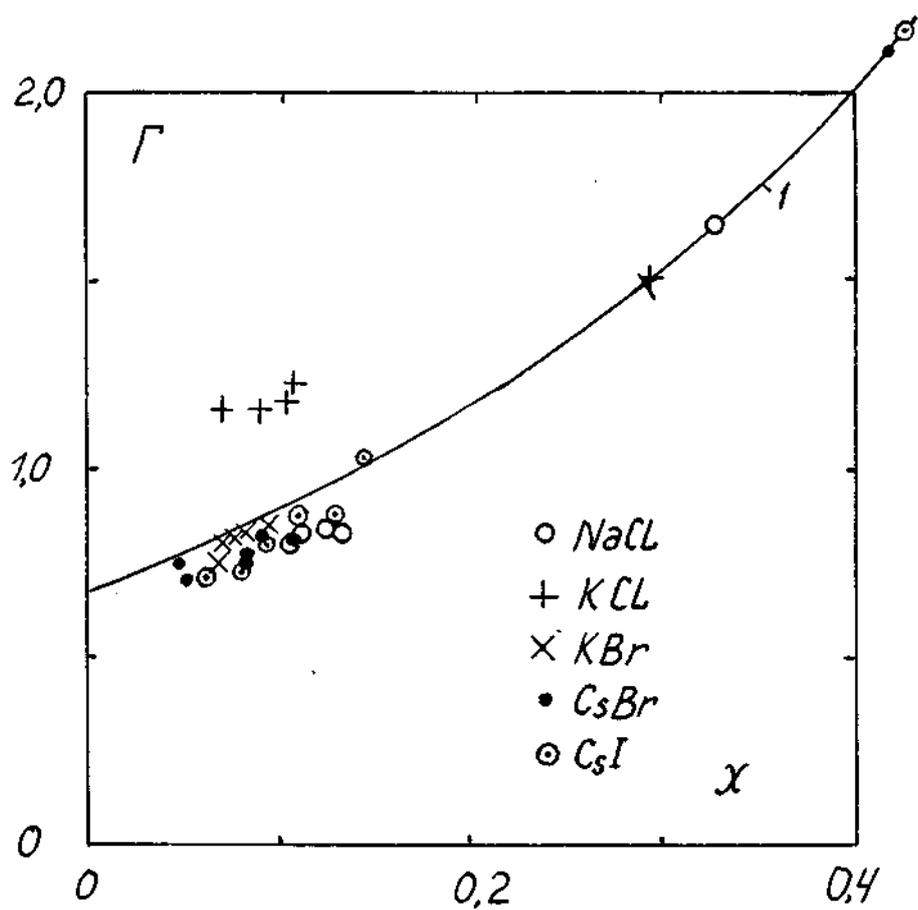


Рис. 5.1д Расположение экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена для NaCl, KCl, KBr, CsBr [54], а также CsI [61,62] относительно единого графика 1 объемно-температурной зависимости $\Gamma(\chi(V, T))$ (22.1).

измерении коэффициента Грюнайзена составляла 3-10% [67]. Как и для металлов, здесь также достигались большие (двукратные) сжатия и температуры (десятки тысяч градусов). Тем не менее, за исключением, как и ранее, KCl, для NaCl, KBr, CsBr, CsI в пределах погрешностей измерений эксперимент также ложится на общую кривую 1 и в случае перечисленных ионных кристаллов.

Таким образом, рис. 5.1 свидетельствует, что предложенная объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена (22.1) подтверждается экспериментальными измерениями этой величины вплоть до двукратных сжатий и до температур в десятки тысяч градусов для таких веществ, как Pb, Mo, Ti, Al, NaCl, KBr, CsBr, CsI. Тем самым результаты данного параграфа дают основания полагать, что для простых веществ и соединений формула (22.1) опробована до температур по крайней мере порядка тысяч градусов и до двукратных сжатий.

Рассмотрим теперь ограничения на область применения соотношения (22.1) со стороны больших объемов и малых температур, а также ограничения связанные с физическим смыслом этой формулы.

1.5. Границы применения предлагаемой объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена.

Обсудим область применения (22.1) при пониженных температурах. Хорошо известно (см, например, [11]), что при $T \ll \theta_D$, где θ_D температура Дебая, коэффициент Грюнайзена не постоянен вплоть до смены знака и, следовательно, экстраполяция (22.1) в эту область температур может оказаться слишком грубой. Так, на рис. 6.1 штриховыми линиями представлен расчет коэффициента Грюнайзена при атмосферном давлении, выполненный по (22.1). При этом изменение объема $V(T)$ определялось на основании зависимости $\beta(T)$ из [11]. Здесь же представлены соответствующие экспериментальные данные, приведенные в [11] для указанных элементов. Видно, что вычисление по (22.1) согласуется с экспериментом до температур $\approx 0,5\theta_D$, и только при меньших температурах расхождение становится значительным. Поскольку характеристические температуры Эйнштейна θ_0 и Дебая θ_D близки ($\theta_0 = 0,775-0,75\theta_D$), то этот вывод в равной степени справедлив и относительно характеристической температуры Эйнштейна.

Таким образом, на примере рассмотренных элементов видно, что предложенная температурная зависимость для коэффициента Грюнайзена (22.1) ограничена со стороны малых температур величиной порядка $0,3\theta_0$.

В этой связи сделаем существенное для дальнейшего замечание. Заметим, что величина параметра ангармоничности при нулевой абсолютной температуре определяется в соответствии с (21.1) как $a_x = a(0)$. Подчеркнем, что величина a_x будет играть ключевую роль в Главе 2. Но как следует из только что установленного

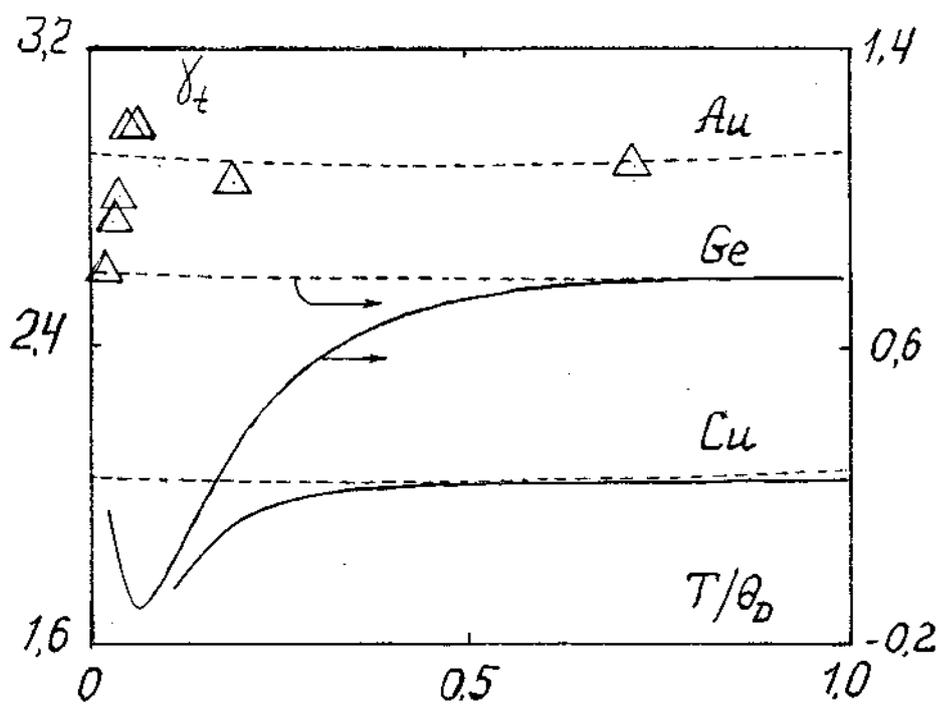


Рис. 6.1 Температурная зависимость коэффициента Грюнрайзена для Au, Cu, Ge в области низких температур при атмосферном давлении: треугольники - данные для Au [15]; сплошные линии для Ge Cu соответственно [16] и [17]; штриховые линии - расчет для Au, Ge, Cu по (22.1).

ограничения со стороны малых температур, величину a_x , определенную по (21.1), следует рассматривать лишь как первое приближение. Поэтому, забегаая вперед, отметим, что более точное значение a_x должно устанавливаться на основе дополнительных данных (см. Главу 2).

Определение параметра ангармоничности в виде комбинации физических свойств материала требует еще некоторых очевидных замечаний. Так, при выводе соотношения (22.1) отмечалось, что термодинамические свойства материала - плотность, модуль объемного сжатия, объемный коэффициент теплового расширения и т. д., определяющие параметр ангармоничности a , вычисляются при некоторых заданных начальных условиях. То есть, параметр a характеризует ту фазу, в которой существует это вещество при данных условиях. Следовательно, зависимость (22.1) количественно описывает поведение коэффициента Грюнайзена лишь этой фазы. Если же при изменении термодинамических переменных вещество испытывает фазовый переход, то, очевидно, параметр a приобретет иное значение, в соответствии с изменившимися термодинамическими характеристиками вещества. В связи с этим комментарий к рис. 4.1 требует дополнения.

Действительно, хорошо известно [29, 53, 69, 62], что как металлы, так и ионные кристаллы плавятся в сильных ударных волнах. Так, например, свинец плавится при ударном сжатии при $V/V_0 \cong 0,726$, алюминий при $V/V_0 \cong 0,656$ [29], молибден при $V/V_0 \cong 0,616$ [53]. Для щелочногаллоидных соединений соответственно NaCl - $V/V_0 \cong 0,552$, KBr - $V/V_0 \cong 0,547$, CsBr - $V/V_0 \cong 0,57$ [68, 69]. Эти значения объемов из [29, 53, 54, 61, 62, 68, 69] для соответствующих материалов отмечены волнистыми стрелками на рис. 4 а-г.

Таким образом, как уже отмечалось, экспериментальные данные

для коэффициента Грюнайзена представленные на рис. 4.1, относятся преимущественно к жидкой фазе этих веществ. В ряду рассмотренных веществ только на примере молибдена можно однозначно связать отклонение эксперимента от графика 1 (см. рис. 4.1a) с увеличением роли температурной составляющей. Для остальных веществ это отклонение можно объяснить не только температурным фактором, но и фазовыми переходами - плавлением или перестройкой кристаллической решетки в ударной волне до плавления.

Что же касается факта удовлетворительного описания объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена жидкой фазы с помощью (22.1), полученной для твердой фазы, который продемонстрирован на рис. 4.1 и рис. 5.1, то это означает следующее. В [69] проведено сопоставление термодинамических характеристик и поведения щелочногаллоидных соединений в условиях сильного сжатия и сделан вывод о том, что в таких условиях жидкость по ряду своих свойств значительно меньше отличается от твердого тела, чем при атмосферном давлении или давлении в единицы ГПа. Так, например, если при низких давлениях плавление дает скачок объема $\Delta V/V_0 \approx 20\%$, то при плавлении в ударной волне он составляет всего 2-4% [69]. По-видимому и объемно-температурные зависимости коэффициентов Грюнайзена твердой и жидкой фазы в этих условиях близки как в качественном, так и в количественном отношении. Однако если имеет место фазовый переход из одной кристаллической структуры в другую, то изменение таких свойств, как модуль объемного сжатия, коэффициент объемного расширения, характеристическая температура может быть значительным. Поэтому параметр α исходной фазы может оказаться существенно отличным от такового для новой фазы и количественное использование формулы (22.1) в этом случае даст большую

погрешность. Очевидно, именно с фазовым переходом идущим с большим изменением объема в КС1 [69], связано отклонение экспериментальных данных [54] от графика 1 (22.1), имеющее место на рис. 5.1д.

Таким образом, применение (22.1) строго говоря ограничено той фазой, для которой определен параметр a .

Следующие ограничения применимости (22.1) вытекает из формального вида этого соотношения.

Во-первых (22.1) не применимо впрямую, если окажется, что величина γ_S (11.1) точно равна $2/3$, поскольку в этом случае соотношение (21.1) даст бесконечное значение параметра ангармоничности. И хотя с математической точки зрения это означает всего лишь постоянство Γ , с физической точки зрения данное обстоятельство требует дополнительных объяснений. Однако известно, что термодинамический коэффициент Грюнайзена γ_t подавляющего большинства веществ больше $2/3$ и лишь стремится к этой величине в предельных случаях. С другой стороны, при нормальных начальных условиях очевидно $\gamma_t \cong \gamma_S$. Поэтому случай $\gamma_S = 2/3$ представляет собой экзотическую ситуацию, что, очевидно, делает эти дополнительные объяснения излишними и позволяет ограничиться лишь его констатацией.

Более существенные формальные ограничения заключаются в следующем. Как уже отмечалось в этой главе, соотношение (22.1) имеет особую точку $\chi = 1$ или $V = aV_0$, в которой коэффициент Грюнайзена обращается в бесконечность. Кроме этого, при стремлении объема к бесконечности формула (22.1) дает отрицательное значение Γ , то есть предлагаемое соотношение имеет неправильную асимптотику в пределе больших объемов.

Обсудим эти два случая подробнее. Заметим, что не физический на

первый взгляд результат в точке $\chi=1$ вместе с формулой Слетера (32.0) означает, что первая производная потенциального давления $P_\chi(V)$ по объему dP_χ/dV стремится к нулю быстрее, чем вторая d^2P_χ/dV^2 , то есть бесконечное значение Γ в точке $\chi=1$ означает правдоподобный факт - минимум (или перегиб) потенциального давления в этой точке. Более того, при некоторых дополнительных предположениях (см. следующую главу параграф 2.2) соотношение (22.1) позволяет получить разумный результат для Γ и потенциального давления $P_\chi(V)$ и в области больших растягивающих деформаций при переходе через особую точку $\chi=1$. Однако, как неоднократно отмечалось, формула (22.1) нуждается в подтверждении и проверке экспериментальными данными. Но поскольку в области больших растягивающих деформаций эксперимент гораздо беднее, чем при сжатии, то в дальнейшем будем считать область растяжений запретной для (22.1), ограничиваясь значениями объемов вдали от особой точки aV_0 , причем ограничимся областью сжатия исключительно при $V \leq V_0$.

Таким образом, подытоживая в целом первую главу, можно считать, что при сжатии в области высоких температур формула (22.1) и все выводы данной главы надежно подкреплены экспериментом. Это дает основания предпринять в обозначенной области разработку построения термодинамического потенциала с использованием авторской объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена, чему и посвящена вторая глава.

В заключении этой главы сформулируем основные ее результаты.

Основные результаты Главы 1.

1. На основе закономерностей ударно-волнового сжатия конденсированных сред установлена новая объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена

$$\Gamma = 2/3 - 2/(1-1/\chi) \quad (1).$$

Физический смысл этого соотношения заключается в том, что в обширной области объемов и температур различные объемно-температурные зависимости коэффициентов Грюнайзена разнообразных веществ могут быть сведены к единой функции (1) за счет выбора определенного масштаба по объему. При этом безразмерная переменная χ , входящая в (1), представляет собой нормированный удельный объем $\chi = V/aV_0$, который определяется посредством новой индивидуальной характеристики материала - параметра ангармоничности a . В первом приближении параметр ангармоничности является постоянной величиной в виде комбинации основных термодинамических характеристик материала - плотности, модуля объемного сжатия, теплоемкости, коэффициента объемного расширения и характеристической температуры при некоторых начальном удельном объеме V_0 и температуре T_0 . Найдено также более точное приближение, где параметр ангармоничности оказывается функцией температуры $a = a(T)$, что определяет температурную составляющую коэффициента Грюнайзена.

2. На примере ряда индивидуальных веществ (Pb, Mo, Ti, Al) и простых соединений (NaCl, KBr, CsBr, CsI) показано, что установленная объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена конденсированных сред соответствует эксперименту в диапазоне двукратного сжатия и температур $\approx 300\text{K} + 10000\text{K}$.

ГЛАВА 2.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

В Литобзоре отмечалось, что достоверное знание коэффициента Грюнайзена может составить основу для полного термодинамического описания свойств материала. Для этого путем интегрирования по объему V определения коэффициента Грюнайзена (20.0) находится характеристическая температура $\theta(V)$, а трехкратным интегрированием соотношения Слэтера (53.0) находится потенциальная энергия $E_x(V)$. Затем эти две ключевые функции встраиваются в выражение для изохорно-изотермического потенциала $F(V, T)$ в квазигармоническом приближении. В данной главе этот прием реализуется с использованием авторской объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена (22.1) применительно к выражению для изохорно-изотермического потенциала твердого тела в форме Эйнштейна (9.0).

= 87 =

2.1. Объемно-температурная зависимость характеристической температуры.

Итак, проинтегрируем определение (20.0), где в правую его часть подставлено выражение для объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V, T)$ (22.1) с расшифрованной безразмерной переменной $\chi = V/aV_0$ (23.1):

$$\left[\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} \right]_T = -\frac{2}{3} + \frac{2}{1 - \frac{2}{aV_0} V} \quad (1.2).$$

В результате для θ будем иметь:

$$\theta(V, T) = \theta_0(T) \left[\frac{a - V/V_0}{a - 1 - \frac{2}{3}} \right]^2 \left[\frac{V_0}{V} \right]^{2/3} \quad (2.2),$$

где, как и прежде, $a=a(T)$ - параметр ангармоничности (21.1).

Очевидно, что с математической точки зрения интегрирование соотношения (1.2) позволяет определить θ лишь с точностью до константы, зависящей от температуры, которая в виде нового параметра $\theta_0(T)$ вынесена в правую часть (2.2). Этот параметр, точнее - функция $\theta_0(T)$, представляет температурную зависимость характеристической температуры при значении объема V , равного начальному V_0 .

Как отмечалось в Литобзоре, зависимость $\theta(T)$ представляет предмет широких экспериментальных и теоретических исследований, в которых было показано, что для многих кристаллов величина $\theta(T)$ изменяется с температурой. Однако в то же время было установлено, что отклонения от постоянного значения равного, например, значению $\theta_0 = \theta(V_0, T_0)$ при комнатных начальных условиях,

как правило, не превышает 20% и часто менее 10%. В связи с этим обычно принимается

$$\theta_0(T) = \text{const} = \theta(V_0, T_0) = \theta_0 \quad (3.2)$$

На этом основании примем, что функция $\theta_0(T)$ в формуле (2.2) определяется соотношением (3.2). Тогда формула (2.2) с учетом (2.1) представляет собой полностью определенную объемно-температурную зависимость характеристической температуры. В дальнейшем будем считать, что величина θ_0 равна экспериментально определяемой характеристической температуре Эйнштейна при тех же начальных условиях, что и параметр агармоничности a (2.1).

Очевидно, что качественные и количественные ограничения на область применимости (2.2) аналогичны ограничениям для объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена из предыдущей главы и прежде всего - это $V \leq V_0$. Тем не менее обсудим поведение функции (2.2) не только в области сжатия, но и в области растяжения, поскольку это оттеняет физический смысл ограничений и самой формулы (2.2). При этом для наглядности сравним попутно (2.2) с функцией

$$\theta_{\Gamma}(V) = \theta_0 (V_0/V)^{\gamma},$$

определяемой интегрированием пионерской формулы Грюнайзена $(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_{T} = -\gamma$ (20.0), согласно которой величина γ есть константа, не зависящая ни от объема, ни от температуры.

На рис.1.2а представлены две эти зависимости $\theta(V)$: (2.2) и $\theta_{\Gamma}(V)$ для алюминия. При этом в формуле $\theta_{\Gamma}(V)$ в качестве γ использовалось значение коэффициента Грюнайзена (22.1) при

комнатных начальных условиях $\gamma = \Gamma_0 = \Gamma(V_0, T_0)$, которое практически равно термодинамическому коэффициенту Грюнайзена, определенному по классической формуле (31.0). На рис. 1.2а видно, что функция (2.2) при комнатной начальной температуре практически совпадает с $\theta_\Gamma(V)$ в диапазоне $0.8 < V/V_0 < 1.2$. Во всем остальном диапазоне объемов эти зависимости не только количественно, но и качественно различны. Так, если в области больших сжатий, то есть при малых объемах, $\theta_\Gamma(V)$ дает индивидуальный закон для каждого материала $\theta \sim V^{-\gamma}$, то (2.2) дает общий закон для всех веществ $\theta \sim V^{-2/3}$. Наоборот, при растяжении (увеличении объема) формула $\theta_\Gamma(V)$ для всех материалов "уводит" нулевое значение θ в общую точку на бесконечности $V=\infty$, в то время как формула (2.2) дает для характеристической температуры θ нулевое значение в индивидуальной особой точке $V=aV_0$, своей для каждого материала. Представляется, что последний результат физически разумнее.

Действительно, как отмечалось в конце первой главы (см. также параграф 2.2), при увеличении объема в a раз мы попадаем в точку сильной ангармоничности $V=aV_0$, которая характеризуется минимумом потенциального давления. И в этой же точке, согласно (2.2), зануляется характеристическая температура или, в силу связи (5.0), характеристическая частота колебаний атомов. Но это как раз та ситуация, которая детально была проанализирована в классической работе [71] (см. стр. 184-185 этой работы), и соответственно точка, где характеристическая частота становится равной нулю, характеризовалась как критическая точка, в которой исчезает правильное расположение атомов твердого тела. Таким образом, проводя параллель с этим результатом, можно трактовать особую точку $V=aV_0$ как критическую в смысле [71].

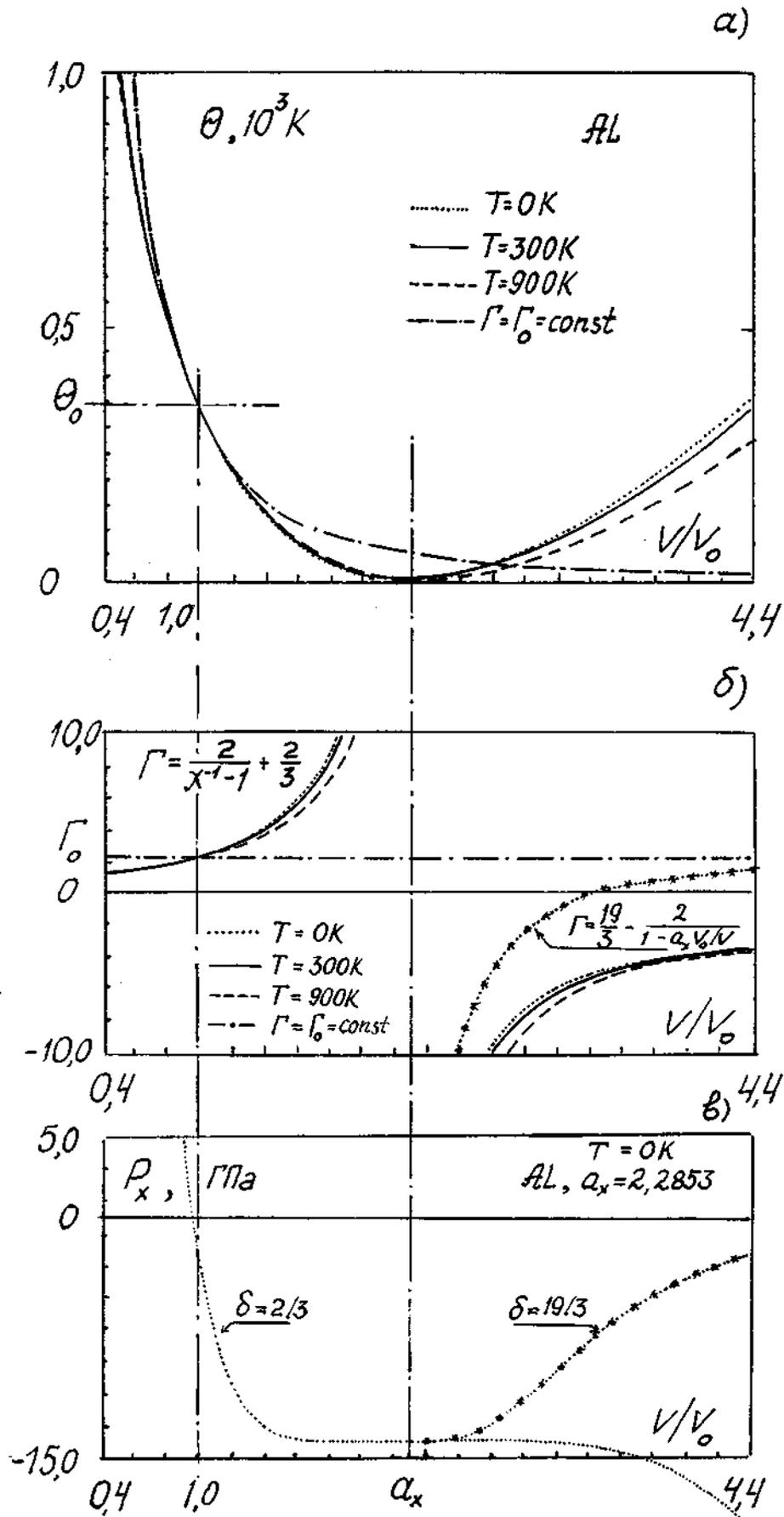


Рис. 1.2 Изотермы функций θ -(а), Γ -(б), P_x -(в) для алюминия.

Однако следует отметить, что аналогия с [71] не распространяется на значения $V > aV_0$, поскольку в этой области формула (22.1) и соответственно (2.2) дают явно неправильные результаты (см. рис. 1.2а и рис. 1.2б). Формула (22.1), как отмечалось ранее, приводит к отрицательным значениям Γ , формула (2.2) дает бесконечное увеличение характеристической частоты в области $V > aV_0$.

Рассмотрим теперь величину эффекта температурной зависимости характеристической температуры (2.2). Очевидно, что эта зависимость, как и для коэффициента Грюнайзена (22.1), по-прежнему определяется температурной зависимостью параметра ангармоничности a . Как отмечалось в конце параграфа 1.2, температурный масштаб параметра a составляет величину $T_m \sim 1/2\beta$, что для твердых тел составляет ~ 10000 К. Поэтому до этих температур температурные изменения θ , как и коэффициента Грюнайзена (22.1), будут невелики. Но поскольку величина a входит как в числитель, так и в знаменатель формулы (2.2), то температурная зависимость характеристической температуры будет еще меньше.

На рис. 1.2а представлена количественная иллюстрация этих качественных соображений на примере алюминия. На этом рисунке приведены три изотермы характеристической температуры. Как видно, в области сжатия $V < V_0$ эти изотермы располагаются так, что чем больше температура, тем ниже идет соответствующая изотерма. Причем в области сжатия изотермы практически не различаются. В области растяжения, после перехода точки $V/V_0=1$, расположение изотерм изменяется на обратное. Затем при больших объемах взаимное расположение изотерм меняется еще раз, а различие между изотермами становится заметнее. В связи с этим

подчеркнем следующее обстоятельство.

Как видно на рис. 1.2а, все изотермы проходят через одну точку $\theta_0(V_0, T_0)$. То есть объемно-температурная зависимость характеристической температуры (2.2) оказывается "центрированной" относительно произвольной начальной точки (V_0, T_0) . Этот артефакт обусловлен предположением о постоянстве $\theta_0(T)$ (3.2). Следовательно, строго говоря, предположение (3.2) должно быть уточнено. Но, как неоднократно отмечалось, исследование зависимости $\theta(T)$ представляет большую самостоятельную проблему. Поэтому и уточнение (3.2) представляет собой нетривиальную задачу. С другой стороны, результаты многих обстоятельных работ, в которых, как правило, полностью пренебрегалось температурной зависимостью характеристической температуры, (см., например, [42]), косвенно свидетельствуют, что при больших ударных сжатиях это приближение дает приемлемые результаты. Таким образом, можно считать, что приближение (3.2) не внесет слишком большой неопределенности в области сжатий. В области растяжений использование (3.2), очевидно, остается проблематичным. По этой причине, а также в связи со всем вышесказанным, как и для коэффициента Грюнайзена (22.1), будем считать для характеристической температуры (2.2) область растяжений запретной, ограничиваясь исключительно значениями $V \leq V_0$.

Установив категорическую границу для применения (2.2) в количественных расчетах, сделаем все же оценку минимального значения характеристической температуры θ_m , до которого еще имеет смысл использование (2.2) при полуколичественном рассмотрении свойств твердого тела при растяжении.

Как хорошо известно (см. [4, 8]), возможность существования

вещества в кристаллической фазе оценивается параметром де Бюра Λ , который представляет собой отношение амплитуды нулевых колебаний A_{nk} к межатомному расстоянию r

$$\Lambda = A_{nk}/r.$$

Для подавляющего большинства веществ параметр де Бюра значительно меньше единицы. Ситуация, когда Λ превосходит единицу, означает, что вещество не может существовать в кристаллической фазе. Положим, что значение $\Lambda = 0.1$ является критериальным для существования твердого кристалла и получим отсюда оценку для θ_m . Для этого детализируем числитель и знаменатель в формуле для Λ .

Амплитуда нулевых колебаний оценивается с помощью соотношения неопределенностей через энергию нулевых колебаний E_{nk} как

$$A_{nk} \geq h/(2mE_{nk})^{1/2},$$

где h - квант действия Планка, k - постоянная Больцмана, m - масса атома.

Если воспользоваться выражением E_{nk} через частоту нулевых колебаний $E_{nk} = h\nu/2$ или через характеристическую температуру $E_{nk} = k\theta_m/2$, где $\theta_m = h\nu/k$, то параметр Λ приобретает вид

$$\Lambda \geq \frac{h}{r(km\theta_m)^{1/2}}$$

Оценим межатомное расстояние r в особой точке $V = aV_0$, определяемой параметром ангармоничности a (19.1). Очевидно

$$r = (aV_0A_V/N)^{1/3},$$

где A_V - молекулярный вес, N - число Авагадро. Подставляя это выражение для r в предыдущую формулу и полагая $\Lambda = 10^{-1}$, получаем оценку для θ_m :

$$\theta_m \geq 100 \frac{h^2}{km(aV_0A_V/N)^{2/3}} \quad (4.2).$$

Величина параметра ангармоничности $a(T_0)$, а также величины, необходимые для его вычисления для ряда веществ, приведены в Приложении А. С использованием этих значений в таблице 2.2. в качестве примера представлены величины θ_m , полученные по формуле (4.2) для сильно отличающихся друг от друга кристаллов, а также для нескольких металлов.

Таблица 2.2. Оценка минимальных значений характеристической температуры θ_m твердых кристаллов по (4.2).

	$a(T_0)$	θ_m , К
С (алмаз)	8.2841	30.97
водород ($n\text{-H}_2$)	2.5557	236.39
Al	2.2767	15.91
Mo	3.1652	3.75
Cu	2.3956	8.21
Pb	1.9416	1.54
Ag	2.1159	4.11
Pd	2.2518	4.42

Возвращаясь к получению количественных результатов, рассмотрим нахождение потенциальной энергии на основе (22.1).

2.2. Потенциальная энергия и потенциальное давление.

Составим уравнение для нахождения потенциальной энергии. Для этого приравняем соотношение Слэтера (32.0) или (53.0) авторскому соотношению для коэффициента Грюнайзена (22.1) при нулевой абсолютной температуре. Очевидно, чтобы получить коэффициент Грюнайзена при нулевой температуре, следует подставить в формулу (22.1) значение параметра ангармоничности $a(T)$ при $T=0$. В результате из (53.0) и (22.1) получим:

$$-\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \left[\frac{d^3 E_X / dV^3}{d^2 E_X / dV^2} \right] = \frac{2}{3} - \frac{2}{1 - a_X V_0 / V} \quad (5.2),$$

где a_X есть значение параметра ангармоничности a (21.1) при нулевой температуре, то есть

$$a_X = a(0) = 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) \quad (6.2).$$

Подчеркнем, что выражение (6.2) для $a(0)$, как отмечалось в начале параграфа 1.5, не является точным. В связи с этим будем в дальнейшем рассматривать величину a_X как подгоночный параметр, первое приближение которого дается формулой (6.2).

Введем также для дальнейшего переменную

$$x = V/a_X V_0 \quad (7.2),$$

которой будем пользоваться специально для представления потенциальной энергии $E_X(V) = E_X(V(x a_X V_0)) = E_X(x)$ и потенциального давления $P_X(V) = P_X(V(x a_X V_0)) = P_X(x)$.

После трехкратного интегрирования (5.2) будем иметь:

$$E_X(V) = -a_X V_0 (C_1 H_X(x) + C_2 x) + C_3 \quad (8.2),$$

где H_X - полином по степеням x :

$$H_X(x) = 9 \left[\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right] \quad (9.2).$$

Три константы C_1 , C_2 , C_3 в (8.2) представляют собой константы интегрирования. Они вместе с a_X характеризуют конкретный материал и подлежат определению.

Выпишем также очевидную формулу для потенциального давления $P_X(V) = -dE_X/dV$:

$$P_X(V) = C_1 F_X(x) + C_2 \quad (10.2),$$

где $F_X = dH_X/dx$, то есть

$$F_X(x) = 3 \left[-\frac{1}{5} x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7} x^{7/3} \right] \quad (11.2).$$

Итак, формула (8.2) есть искомое выражение для потенциальной энергии $E_X(V)$.

Сразу оговоримся, что как и для $\Gamma(V, T)$ и $\theta(V, T)$ ограничимся для $E_X(V)$ областью сжатия $V \leq V_0$. Тем не менее в целях полноты картины рассмотрим поведение $E_X(V)$ и в области растяжения. Поскольку особенности потенциальной энергии E_X нагляднее вырисовываются при обсуждении потенциального давления P_X , рассмотрим именно эту функцию.

На рис. 1.2в показан график потенциального давления для

алюминия. Этот график построен с некоторым опережением событий - здесь использованы константы C_1 , C_2 , C_3 и a_x , определенные в следующей главе (см. параграф 3.1.). Но, очевидно, это не повлияет на логику рассуждений.

Как видно на рис.1.2в, в области сжатий и сравнительно небольших растяжений ($V/V_0 < 1,2$) функция P_x ведет себя традиционным образом. В области объемов $1,2 < V/V_0 \leq a_x$ наблюдается также качественно правильный ход графика: потенциальное давление $P_x(V)$ выходит на плато и в точке $V=a_x V_0$ имеет нулевую первую производную и вполне определенное конечное значение. Однако при $V > a_x V_0$ функция (10.2) так же, как θ и Γ дает качественно неправильный результат - испытыв в точке $V=a_x V_0$ перегиб, функция $P_x(V)$ стремится к бесконечно большим отрицательным значениям.

Заметим, что неправильное поведение $P_x(V)$ можно скорректировать путем следующего формального приема. Будем считать, что в выражении для коэффициента Грюнайзена (22.1) параметр ангармоничности a остается одним и тем же при любых V , в то время как постоянная $2/3$ в правой части (22.1) скачком изменяется в точке $V=a_x V_0$ от значения $2/3$ до некоторого δ при $V > a_x V_0$. Заметим далее, что при $\delta > 4/3$ интегрирование (5.2) для $V > a_x V_0$ дает для потенциального давления P_x функцию, имеющую точку перегиба и стремящуюся к нулю при больших V . Так, например, при $\delta=19/3$ путем интегрирования (5.2) имеем

$$P_x(x) = A + B(F_g(x) - F_g(1)), \quad (12.2),$$

где A , B константы интегрирования,

$$F_g(x) = -\frac{1}{9}x^{-9} + \frac{4}{10}x^{-10} - \frac{6}{11}x^{-11} + \frac{4}{12}x^{-12} - \frac{1}{13}x^{-13} \quad (13.2).$$

Потребовав, чтобы в точке $V = a_x V_0$, то есть при $x = 1$, значение (12.2) совпадало с (10.2) и, учитывая, что $F_g \rightarrow 0$ при больших x , найдем

$$A = P_x(1), \quad B = P_x(1)/F_g(1) \quad (14.2).$$

Выражения (14.2) позволяют записать при $V > a_x V_0$ потенциальное давление как

$$P_x(x) = P_x(1)F_g(x)/F_g(1), \quad (15.2),$$

Соответственно интегрирование (15.2) дает потенциальную энергию $E_x(x)$ в виде

$$E_x(x) = E_x(1) - a_x V_0 P_x(1)(H_g(x) - H_g(1))/F_g(1) \quad (16.2),$$

где H_g - интеграл от $F_g(x)$

$$H_g(x) = \frac{1}{72}x^{-8} - \frac{4}{90}x^{-9} + \frac{6}{110}x^{-10} - \frac{4}{132}x^{-11} + \frac{1}{156}x^{-12} \quad (17.2).$$

Выражение (15.2) дает качественно верный результат, который показан на рис. 1.2в звездно-пунктирной линией. Такой же линией показана зависимость для Γ при $\delta = 19/3$ на рис. 1.2б.

В соответствии с (15.2) выражение (16.2) обеспечивает выход на постоянное значение $E_c = E_x(\infty)$ при стремлении x к бесконечности:

$$E_c = E_x(\infty) = E_x(1) + a_x V_0 P_x(1)H_g(1)/F_g(1) \quad (17.2).$$

Если отождествить значение E_c (17.2) с энергией связи материала, то соотношение (17.2) может служить критерием для оптимального выбора величины δ . Например, при $\delta = 19/3$ оказывается, что для Cu и Pb расчет E_c по (17.2) дает соответственно $\cong 6.6$ и $\cong 1,65$ кДж/г, что близко к справочным значениям [65] энергии связи этих металлов 5,32 кДж/г для Cu и

0,949 кДж/г для Pb. Результаты вычислений потенциальных функций E_x , P_x , а также нулевой изотермы характеристической температуры $\theta(V, 0)$ с использованием (12.2)-(17.2) проиллюстрированы на рис. 1.2г, д для меди и свинца.

Разумеется, однако, что выкладки (12.2)-(17.2) носят полуквантитативный характер и в контексте данной работы приведены лишь для демонстрации гибкости и свободы действий при использовании авторской формулы для Γ .

Подчеркнем также, что анализ поведения функций Γ , θ , P_x , E_x в области растяжения, особенно при $V > a_x V_0$, очерчивает рамки универсальности основополагающей для данной работы объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена (22.1). Этот анализ свидетельствует, что простой и удобный вид (22.1) с хорошей точностью отражает реальность лишь в области больших температур при сжатии и нуждается в уточнении в области растяжения. Одним из возможных способов уточнения, по крайней мере в полуквантитативном отношении, как это видно на рис. 1.2в, г, д, могут служить формулы (12.2)-17.2). Но по-видимому, правильная интерпретация растяжения в развитие (22.1) лежит в другом направлении - очевидно в формуле (22.1) не хватает более высоких степеней аргумента. Однако в этой работе не будем развивать эту тему. Вместо этого, начиная со следующего параграфа и везде в дальнейшем, как и для Γ и θ , ограничимся исключительно областью $V \leq V_0$, где для характеристической температуры θ , потенциальной энергии $E_x(x)$ и потенциального давления $P_x(x)$ будем пользоваться сугубо выражениями соответственно (2.2), (8.2) и (10.2).

Применим теперь полученные в двух последних параграфах результаты для записи изохорно-изотермического потенциала.

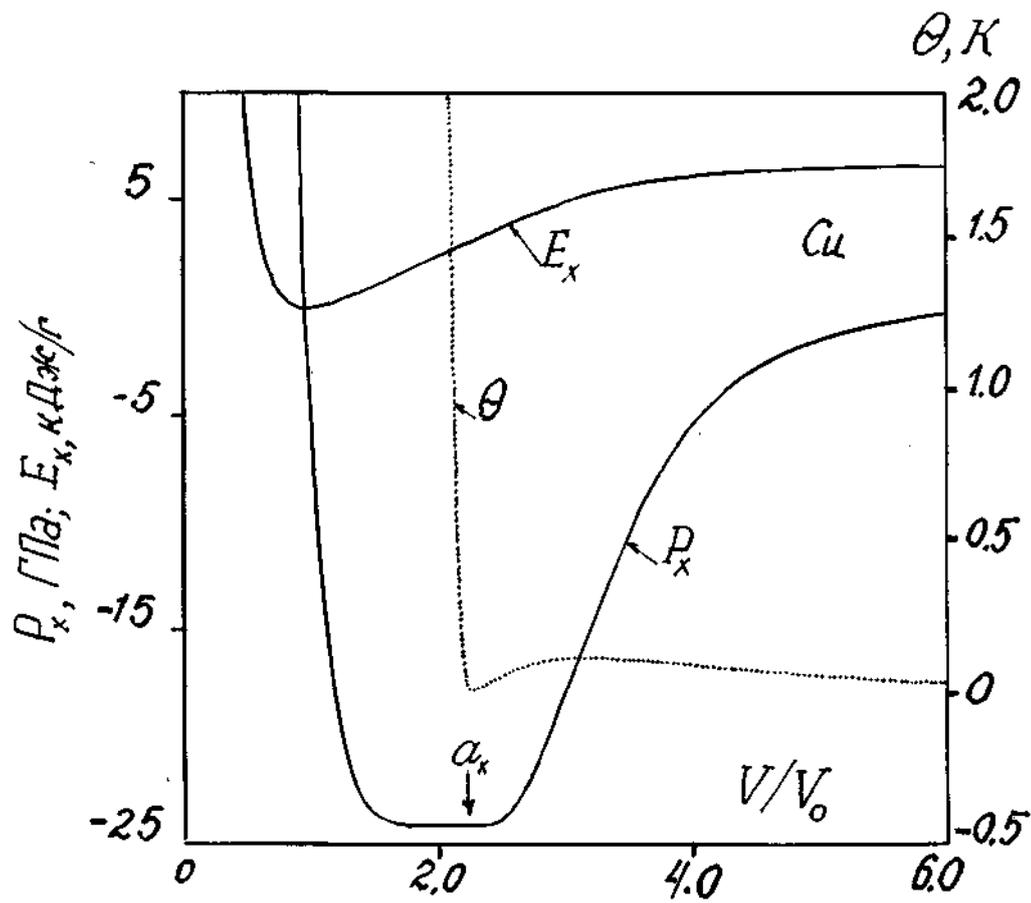


Рис. 1.2г. Расчет потенциальных функций для Cu с константами из Таблиц 1В, 2В Приложения В. Расчет $\theta(V, 0)$, $E_x(V)$, $P_x(V)$ при $V/V_0 \leq a_x = 2.2$ по формулам соответственно (2.2), (8.2), (10.2); при $V/V_0 > a_x$ расчет $\theta(V, 0)$ по формуле $\theta(V, 0) = ((a_x - V/V_0)/(a_x - 1))^2 (V_0/V)^{19/3}$, расчет $E_x(V)$ по формуле (16.2), расчет $P_x(V)$ по формуле (15.2).

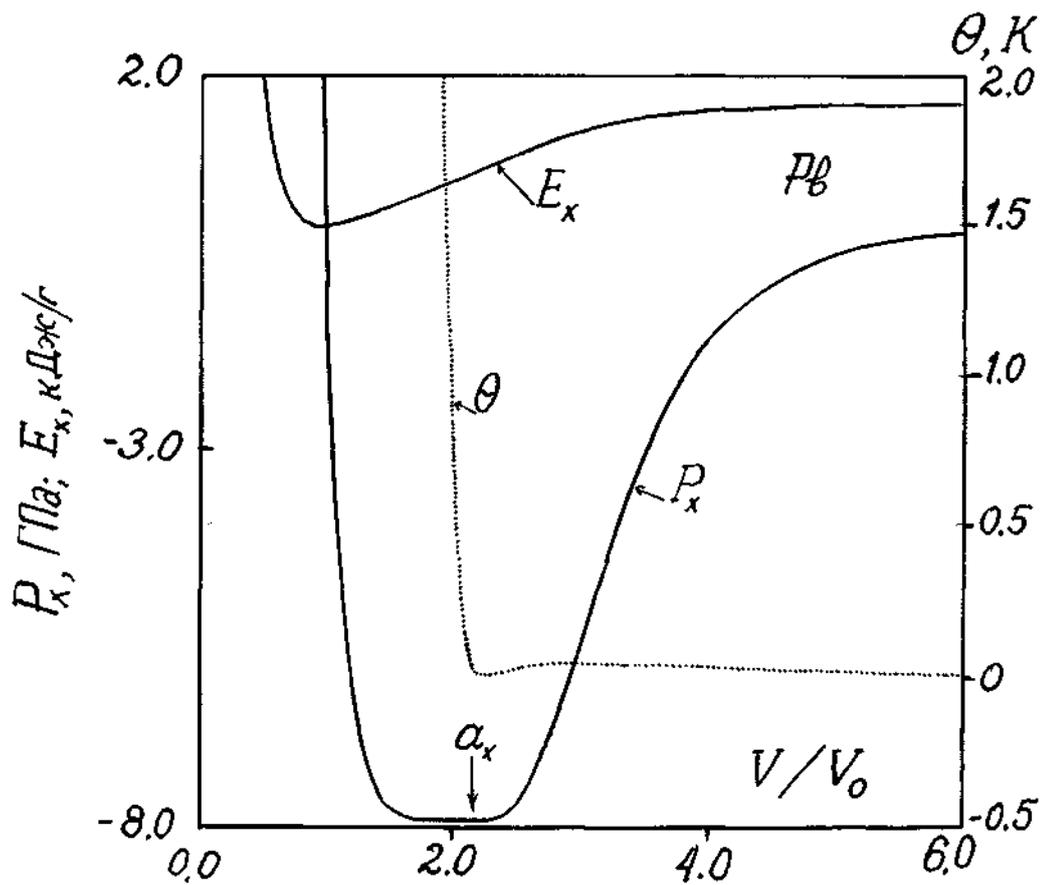


Рис. 1.2д. Расчет потенциальных функций для Pb с константами из Таблиц 1В, 2В Приложения В. Расчет $\theta(V,0)$, $E_x(V)$, $P_x(V)$ при $V/V_0 \leq a_x = 2.14$ по формулам соответственно (2.2), (8.2), (10.2); при $V/V_0 > a_x$ расчет $\theta(V,0)$ по формуле $\theta(V,0) = ((a_x - V/V_0)/(a_x - 1))^2 (V_0/V)^{19/3}$, расчет $E_x(V)$ по формуле (16.2), расчет $P_x(V)$ по формуле (15.2).

2.3. Изохорно-изотермический потенциал.

Итак, подставим формулы для характеристической температуры $\theta(V, T)$ (2.2) и потенциальной энергии $E_X(V)$ (8.2) в выражение для изохорно-изотермического потенциала $F(V, T)$ твердого тела в форме Эйнштейна в квазигармоническом приближении (9.0). В целях связности изложения продублируем некоторые соотношения из предыдущих параграфов, сохранив при этом все ранее принятые обозначения. В результате получим

$$F(V, T) = E_X(V) + 3Rn \left[\frac{1}{2}\theta + T \ln[1 - \exp(-\theta/T)] \right] \quad (18.2),$$

где

$$\theta = \theta_0 \left[\frac{a(T) - V/V_0}{a(T) - 1} \right]^2 \left[\frac{V_0}{V} \right]^{2/3};$$

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0) & , T < \theta_0/2 \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)) & , T \geq \theta_0/2, \end{cases}$$

$$\theta_0 = \text{const},$$

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) = \text{const},$$

$$q_0 = 2\beta_3 Rn / (a_0 C_p) = \text{const},$$

$$\gamma_S = \beta K_S V_0 / C_V = \text{const};$$

$$E_X(V) = -a_X V_0 (C_1 H_X(x) + C_2 x) + C_3,$$

$$H_X(x) = 9 \left[\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right],$$

$$x = V/a_X V_0,$$

$$a_X = a(0) = a_0,$$

C_1, C_2, C_3 - подлежащие определению индивидуальные константы материала.

Таким образом, в конечном счете с помощью авторской объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена (22.1), получен изохорно-изотермический потенциал (18.2), представляющий описание термодинамических свойств твердого тела.

Очевидно, что это описание является полуэмпирическим - оно опирается на пять экспериментально измеряемых в начальной точке (V_0, T_0) характеристик материала:

θ_0 - характеристическая температура Эйнштейна,

β - объемный коэффициент теплового расширения,

V_0 - удельный объем,

K_t - изотермический модуль объемного сжатия,

C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении равно P_0 , то есть при начальном давлении в точке (V_0, T_0) .

Используемые, помимо этого, в (18.2) адиабатический модуль объемного сжатия K_s и теплоемкость при постоянном объеме C_V находятся с помощью перечисленных величин β , V_0 , K_t , C_p и известных термодинамических соотношений:

$$C_V = C_p - \beta^2 K_t V_0 T_0, \quad K_s = K_t C_p / C_V.$$

Для практического применения формулы (18.2) к конкретному материалу необходим рецепт нахождения его индивидуальных констант C_1 , C_2 , C_3 . Эти константы могут быть найдены следующим образом.

Продифференцировав (18.2) по объему при постоянном значении температуры $T = T_0$, получим изотерму

$$P(V, T_0) = C_1 F_x + C_2 + P_t(V, T_0) \quad (19.2),$$

где $F_x = dH_x/dx$ (см. формулу (11.2)), $P_t(V, T_0)$ - тепловое давление

$$P_t(V, T_0) = \Gamma_0 3Rn\theta \left\{ \frac{1}{2} + 1 / (\exp(\frac{\theta}{T}) - 1) \right\} / V,$$

Γ_0 - коэффициент Грюнайзена

$$\Gamma_0 = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T = 2/3 - 2 / (1 - a(T_0)V_0/V).$$

С помощью (19.2) найдем две первые константы. Так, дифференцируя (19.2) по V и используя в точке (V_0, T_0) экспериментальное значение изотермического модуля объемного сжатия K_t , найдем C_1

$$C_1 = -a_x (K_t + V_0 (\partial P_t / \partial V)_T) / (dF_x / dx) \quad (20.2).$$

Приравнявая (19.2) начальному давлению P_0 в точке (V_0, T_0) и учитывая (20.2) получим C_2

$$C_2 = P_0 - C_1 F(x_0) - P_{t0} \quad (21.2).$$

В (20.2), (21.2) $x_0 = 1/a_x$, $P_{t0} = P_t(V_0, T_0)$.

Для того, чтобы определить третью константу C_3 , найдем предварительно корень X_0 уравнения $P_x(x) = 0$,

$$P_x(x) = C_1 F_x(x) + C_2 = 0$$

с найденными константами C_1 и C_2 . Примем далее, что при значении удельного объема

$$V_{0x} = X_0 a_x V_0 \quad (22.2)$$

потенциальная энергия $E_x = E_x(V_{0x})$ имеет нулевое значение. Тогда, подставляя C_1 и C_2 в выражение для $E_x(V) = -a_x V_0 [C_1 F_x(x) + C_2] + C_3$,

=96=

находим C_3 :

$$C_3 = V_0 a_x [C_1 H(X_0) + C_2 X_0] \quad (23.2).$$

При необходимости изменить уровень отсчета потенциальной энергии условимся прибавлять в правую часть выражения (8.2) для E_x соответствующее постоянное слагаемое E_m .

Таким образом, полуэмпирическое выражение для изохорно-изотермического потенциала (18.2) приобретает завершённую форму

$$F(V, T) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m + 3Rn \left[-\frac{1}{2} - \theta + T \ln[1 - \exp(-\theta/T)] \right],$$

где в дополнение к пяти величинам θ_0 , β , V_0 , K_t , C_p присоединены формулы (20.2), (21.2), (23.2) для вычисления трех индивидуальных констант C_1 , C_2 , C_3 и замечание относительно уровня отсчета потенциальной энергии E_m .

Как хорошо известно, частным дифференцированием изохорно-изотермического потенциала по температуре или объему определяются все термодинамические свойства; такие, как давление (19.2), теплоемкость, энтропия и т. д.. Сводка формул для наиболее распространенных свойств, получаемых с помощью (18.2), приведена в Приложении. В следующем параграфе приводятся уравнения состояния, соответствующие изохорно-изотермическому потенциалу (18.2), а также рассмотрено описание термодинамики ударного сжатия твердых тел.

2.4 Уравнения состояния и ударное сжатие твердых тел.

Введем новую вспомогательную функцию $M = M(V, T)$

$$M = -(\partial \ln \theta / \partial \ln T)_V \quad (24.2).$$

Тогда, подставляя (18.2) в уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$E = F - T(\partial F / \partial T)_V,$$

получим калорическое уравнение состояния

$$E = E_x + 3Rn\theta(1+M)\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(\frac{\theta}{T}) - 1)\right) \quad (25.2).$$

Дифференцированием (18.2) по объему при постоянной температуре T получим термическое уравнение состояния

$$P = P_x + 3Rn\frac{\Gamma}{V}\theta\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(\frac{\theta}{T}) - 1)\right) \quad (26.2),$$

$\Gamma = \Gamma(V, T)$ - коэффициент Грюнайзена

$$\Gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T = 2/3 - 2/(1 - a(T)V_0/V). \quad (27.2).$$

Комбинируя (25.2) и (26.2), получим уравнение состояния в форме Ми-Грюнайзена

$$P - P_x = H(E - E_x)/V \quad (28.2),$$

где $H = H(V, T)$ - обобщение коэффициента пропорциональности между тепловым давлением и плотностью тепловой энергии в виде объемно-температурной функции Грюнайзена

$$H = \Gamma / (1 + M) \quad (29.2).$$

Заметим, что форма соотношений (25.2)-(28.2) практически совпадает с традиционной формой уравнений состояния в которых характеристическая температура является функцией только объема. Для того, чтобы "переключить" уравнения (25.2)-(29.2) на традиционную, необходимо положить в (21.1) $a(T) \equiv a(T_0) = \text{const}$, что согласно (24.2) дает $M \equiv 0$.

Это же замечание относится и к другим свойствам, определяемым по (18.2). Так, например, выражение для энтропии $S = -(\partial F / \partial T)_V$

$$S = 3Rn \left[\frac{\theta}{T} / (\exp(\frac{\theta}{T}) - 1) - \ln[1 - \exp(\frac{\theta}{T})] + \frac{\theta}{T} M \left(\frac{1}{2} + 1 / (\exp(\frac{\theta}{T}) - 1) \right) \right] \quad (30.2),$$

при $M \equiv 0$ и $a(T) \equiv a(T_0)$ принимает форму (23.0) энтропии твердого тела в приближении Эйнштейна (9.0), где характеристическая температура $\theta = \theta(V, a(T_0))$ не зависит от температуры.

Что же касается описания термодинамики решеточной части сжатия монолитного твердого тела плоской одномерной ударной волной, то оно осуществляется путем совместного использования изохорно-изотермического потенциала и соотношения Рэнкина-Гюгонио

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P + P_0) (V_0 - V) \quad (31.2).$$

В (31.2) E_0 - внутренняя энергия, P_0 - давление и V_0 - удельный

= 99 =

объем перед фронтом стационарной одномерной ударной волны; эти же обозначения без индексов - соответствующие величины за фронтом ударной волны.

Соотношение (31.2) в комплекте с выражениями для изохорно-изотермического потенциала (18.2), энергии (25.2), давления (26.2) и энтропии (30.2) позволяет стандартным способом (см. параграф 2.5) рассчитать температуру, а затем и все термодинамические свойства вдоль ударной адиабаты. При этом расчет сильного ударного сжатия пористого материала осуществляется аналогично с той лишь разницей, что в качестве удельного объема монолитного материала V_0 перед фронтом ударной волны, в соотношении (31.2) следует использовать удельный объем пористого образца $V_{00} = mV_0$ (m - пористость), а в величине удельной внутренней энергии E_0 перед фронтом ударной волны при необходимости нужно учесть удельную поверхность пористого материала.

Итак, выражение (18.2) дает термодинамически полное описание теплофизических свойств конкретного твердого тела. Что же касается области применимости (18.2) и всех последующих формул, то она, очевидно, определяется в первую очередь теми ограничениями, которые анализировались в соответствующих параграфах при обсуждении авторских формул для коэффициента Грюнайзена (22.1), характеристической температуры (2.2) и потенциальной энергии (8.2). Тем не менее для связности изложения повторим вкратце главные из них применительно к (18.2).

Самое существенное ограничение - это ограничение областью сжатия $V < V_0$. Однако в отношении изохорно-изотермического потенциала это ограничение еще строже. Действительно, форма

(9.0) (и соответственно (18.2)) - это выражение, полученное в гармоническом приближении. Как видно, характерной чертой этих формул является наличие характеристической температуры θ под знаком логарифма. Следовательно, по мере убывания θ с ростом объема будет возрастать и значение изохорно-изотермического потенциала. Соответственно при значении $\theta = 0$ изохорно-изотермический потенциал и многие производные от него функции (тепловое давление, энтропия и т.д.) испытывают разрыв. Поэтому использование ее в области сильной ангармоничности (в принятой терминологии в области объемов $V \sim aV_0$) приведет к дополнительной неточности. В частности при стремлении V к aV_0 со стороны малых объемов характеристическая температура θ (2.2) будет стремиться к нулю, что приведет к стремлению, например, теплового давления $P_t = P - P_x$ к бесконечности.

Второе существенное ограничение со стороны низких температур приводит к тому, что входящий в (18.2) параметр ангармоничности при нулевой температуре a_x представляет собой по существу подгоночный параметр. Не исключено, однако, что первое приближение для него (6.2), то есть $a_x = a(0) = a_0$ окажется достаточным. В противном же случае необходимо должным образом откорректировать величину a_x .

Очевидно, для этой цели желательно располагать сведениями (экспериментальными или теоретическими) о каком-либо свойстве в максимально широком диапазоне термодинамических переменных. Наиболее естественными и доступными в настоящее время являются изотерма и ударная адиабата, которые известны для большого количества твердых тел. Тогда, взяв одну из этих кривых в качестве эталона и варьируя параметр a_x , следует добиться согласия расчетной кривой эталону. То значение a_x , при котором

=10/=

различие между расчетной и эталонной кривыми оказывается минимальным, принимается как истинное в том диапазоне, где справедлива эталонная кривая.

Будем для краткости называть эту процедуру подгонки параметра a_x калибровкой потенциала соответственно по изотерме, если в качестве эталона используется изотерма и калибровкой потенциала по ударной адиабате, если используется ударная адиабата. Рассмотрим калибровку потенциала более детально.

2.5. Калибровка потенциала.

При калибровке потенциала как по изотерме, так и по ударной адиабате ограничимся областью термодинамических переменных, где материал не испытывает фазовых переходов и где можно пренебречь тепловым возбуждением электронов.

Для калибровки потенциала по изотерме воспользуемся выражением для изотермы (19.2) и формулами (20.2), (21.2) для первых двух констант C_1 , C_2 . Пусть также имеется эталон - изотерма $P_T(V)$. Вычислим a_x в первом приближении по (6.2). Тогда (19.2) вместе с (20.2) (21.2) определяет явную функцию объема при заданной температуре, то есть первую расчетную изотерму $P_i(V)$. Затем вариацией a_x достигается совпадение какой-либо последующей $P_i(V)$ с $P_T(V)$.

Пусть теперь в качестве эталона задана экспериментальная ударная адиабата, например, в виде $P_H(V)$. Калибровка потенциала по ударной адиабате технически осложняется тем, что для расчета ударной адиабаты необходимо знать не только объем, но и температуру вдоль этой кривой. Тем не менее калибровку потенциала можно осуществить в рамках формул предыдущего параграфа и в этом случае.

Действительно, как хорошо известно, для полного термодинамического описания материала необходимо знать пять функций состояния: внутреннюю энергию E , температуру T , энтропию S , давление P и объем V . Зафиксируем среди пяти названных величин объем V и сформируем систему алгебраических уравнений для вычисления оставшихся неизвестных. Воспользовавшись соответственно для энтропии S - выражением (30.2), для давления

P - выражением (26.2) и для внутренней энергии E - соотношением Рэнкина-Гюгонио (31.2), получим первые три уравнения. В качестве четвертого уравнения воспользуемся выражением для температуры через внутреннюю энергию E , свободную энергию F и энтропию S : $T = (E - F)/S$. Поскольку при этом появилось новое неизвестное - F , то присоединим к имеющимся уравнениям пятое в виде соотношения (18.2) для свободной энергии F . В результате получим систему из пяти уравнений

$$\begin{aligned} S &= S(T, a_x), \\ P &= P(T, a_x), \\ E &= E_0 + \frac{1}{2}(P - P_0)(V_0 - V), \\ F &= F(T, a_x) \\ T &= (E - F)/S, \end{aligned} \quad (32.2).$$

для пяти неизвестных S, P, E, F, T для зафиксированного значения объема V .

Определив, как и ранее, параметр a_x в первом приближении по (Б.2) и решив систему (32.2), запишем ее решение при заданном значении объема V и параметра a_x в виде термодинамических функций вдоль ударной адиабаты -

$$S_h(V, a_x), P_h(V, a_x), E_h(V, a_x), F_h(V, a_x), T_h(V, a_x) \quad (33.2).$$

Теперь, как и в случае калибровки по изотерме, вариацией a_x достигается совпадение $P_h(V)$ из (33.2) и экспериментальной $P_H(V)$.

Подчеркнем, что после того, как найдено оптимальное значение a_x либо калибровкой по изотерме, либо по ударной адиабате,

решение (33.2), очевидно, позволяет рассчитывать теплофизические свойства, а затем и кинематические параметры (скорость ударной волны, массовую скорость) данного материала на ударной адиабате и тем самым предоставляет полное описание ударного сжатия материала.

Заметим, что применение данного описания термодинамики ударного сжатия, например, к металлам, требует уточнения связанного с электронным газом. Действительно, как отмечалось в Литобзоре, при описании термодинамического состояния металлов, начиная примерно с двухкратных ударных сжатий, необходимо принимать во внимание электроны проводимости. Поэтому если в качестве эталона используется ударная адиабата в области, где электронные поправки оказываются существенными, то, очевидно, в этом случае необходимо внести уточнения в процедуру калибровки потенциала. Рассмотрим поправку, связанную с этим обстоятельством.

2.6. Поправка, связанная с термически возбужденными электронами проводимости.

Пусть, как и в [12,14,15], суммарный изохорно- изотермический потенциал твердого тела $\Phi(V,T)$ помимо потенциальной и фоновой частей содержит еще и свободную энергию электронной подсистемы в виде слагаемого $F_e(V,T)$. Тогда, воспользовавшись выражением для $F(V,T)$ в качестве потенциальной и фоновой составляющей, запишем $\Phi(V,T)$ в виде

$$\Phi(V,T) = F(V,T) + F_e(V,T) \quad (34.2),$$

где $F(V,T)$ определено формулой (18.2).

Таким образом, поправка на электронный газ сводится к тому, что везде в формулах этой главы вместо соотношения (18.2) для $F(V,T)$ следует подставлять сумму $\Phi(V,T)$, определяемую (34.2). Очевидно, это приведет к тому, что многие термодинамические формулы полученные выше, должны быть дополнены электронными слагаемыми. Так, например, в выражении для энергии (25.2) давления (26.2), энтропии (30.2) появятся соответствующие аддитивные слагаемые, помеченные ниже подстрочным индексом e

$$E = E_x + 3Rn\theta(1+M)\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(\frac{\theta}{T}) - 1)\right) + E_e \quad (35.2).$$

$$P = P_x + 3Rn\frac{\Gamma}{V}\theta\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(\frac{\theta}{T}) - 1)\right) + P_e \quad (36.2),$$

$$S = 3Rn\left[\frac{\theta}{T}/(\exp(\frac{\theta}{T})-1) - \ln[1-\exp(\frac{\theta}{T})] + \frac{\theta}{T}M\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(\frac{\theta}{T})-1)\right)\right] + S_e \quad (37.2),$$

где

$$E_e = F_e - T(\partial F_e / \partial T)_V \quad (38.2)$$

$$P_e = -(\partial F_e / \partial V)_T \quad (39.2)$$

$$S_e = -(\partial F_e / \partial T)_V \quad (40.2).$$

Электронные поправки появятся и в формулах, содержащих вторые производные суммарного изохорно-изотермического потенциала (34.2). Так, например, изотермический модуль объемного сжатия $K(V, T)$ определится как

$$K = V(\partial^2 F / \partial V^2) + K_e \quad (41.0),$$

где K_e - электронный модуль объемного сжатия

$$K_e = V(\partial^2 F_e / \partial V^2) \quad (42.0).$$

В соответствии с этими электронными слагаемыми появятся незначительные изменения и в формулах (20.2), (21.2) и (23.2) для нахождения констант C_1 , C_2 , C_3 . Так новые выражения для этих констант записываются как

$$C_{1e} = -a_x (K_t + V_0(\partial P_t / \partial V)_T - K_{e0}) / (dF_x / dx) \quad (43.2),$$

$$C_{2e} = P_0 - C_1 F(x_0) - P_{t0} - P_{e0} \quad (44.2),$$

$$C_{3e} = V_0 a_x (C_1 H(x_0) + C_2 x_0) \quad (45.2),$$

где подстрочным индексом e отмечен факт учета электронных поправок, а двойным индексом e_0 обозначены значения электронных составляющих в начальном состоянии (V_0, T_0) .

Выписанных формул достаточно, чтобы осуществить калибровку потенциала по ударной адиабате с учетом поправки, связанной с

термически возбужденными электронами проводимости. Для этого необходимо подставить формулы (34.2)-(37.2) в систему (32.2) и с учетом (43.2)-(45.2) решить ее сначала для первого приближения параметра a_x . Затем, как и в предыдущем параграфе 2.5, вариацией a_x найти его оптимальное значение по эталонной ударной адиабате.

Заметим, что, как отмечалось в Литобзоре (см. формулы (77.0) - (82.0)), в области больших сжатий свободная энергия электронной подсистемы может быть записана в виде

$$F_e = -0,5\beta_0 T^2 (V/V_0)^{1/2} \quad (46.2)$$

и соответственно

$$E_e = 0,5\beta_0 T^2 (V/V_0)^{1/2} \quad (47.2),$$

$$P_e = (T^2/4V_0)\beta_0 (V_0/V)^{1/2} \quad (48.2),$$

$$S_e = T\beta_0 (V/V_0)^{1/2} \quad (49.2),$$

$$K_e = \frac{1}{8} (\beta_0/V_0) T^2 (V/V_0)^{1/2} \quad (50.2).$$

Решение системы (33.2), в которой использованы выражения (34.2) и (46.2)-(50.2), позволяет сравнительно просто рассчитывать теплофизические свойства, а затем и кинематические параметры (скорость ударной волны, массовую скорость) данного материала на ударной адиабате и тем самым предоставляет полное описание ударного сжатия материала теперь уже с учетом электронных поправок. Отметим, что учет электронной поправки при использовании (46.2) в отношении исходного комплекта параметров изохорно-изотермического потенциала сводится к тому, что к параметрам (18.2) в начальной точке (V_0, T_0, P_0) :

θ_0 - характеристическая температура Эйнштейна,

β - объемный коэффициент теплового расширения,

V_0 - удельный объем,

K_t - изотермический модуль объемного сжатия,

= 108 =

C_p - теплоемкость при постоянном давлении
добавляется

β_0 - коэффициент электронной теплоемкости, входящий в (46.2),
который определяется экспериментально.

Таким образом, подытоживая вторую главу, можно сказать, что в ней получены ключевые функции потенциальной энергии E_x и характеристической температуры θ на основе авторского соотношения для объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена. Эти функции, будучи встроены в выражение для изохорно-изотермического потенциала, позволяют получить внутренне согласованное термодинамическое описание теплофизических свойств твердого тела. В следующей главе показано, что это описание помимо внутренней согласованности обладает еще одним преимуществом - оно позволяет качественно и количественно интерпретировать равновесные термодинамические свойства кристаллических твердых тел с единой точки зрения, не делая различия по характеру межатомных сил взаимодействия в кристаллах.

Основные результаты Главы 2.

Основные результаты Главы 2 заключены в выражении для изохорно-изотермического потенциала $F(V, T)$ с авторскими ключевыми функциями для характеристической температуры θ и потенциального давления E_x :

$$F(V, T) = E_x(V) + 3Rn \left[\frac{1}{2}\theta + T \ln[1 - \exp(-\theta/T)] \right],$$

где $\theta = \theta(V, T) = \theta_0 \left[\frac{a(T) - V/V_0}{a(T) - 1 - \theta_0} \right]^2 \left[\frac{V_0}{V} \right]^{2/3}$,

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0) & , T < \theta_0/2 \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)) & , T \geq \theta_0/2, \end{cases}$$

$$\theta_0 = \text{const},$$

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) = \text{const},$$

$$q_0 = 2\beta_3 Rn / (a_0 C_p) = \text{const},$$

$$\gamma_S = \beta K_S V_0 / C_V = \text{const};$$

$$E_x(V) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3,$$

$$H_x(x) = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right),$$

$$x = V/a_x V_0,$$

a_x - подгоночный параметр,

C_1, C_2, C_3 - индивидуальные константы материала.

Важным результатом Главы 2 является также предложенные процедуры:

а) нахождения индивидуальных констант материала C_1, C_2, C_3 ,

и

б) калибровки потенциала, то есть нахождения параметра ангармоничности a_x при нулевой абсолютной температуре.

ГЛАВА 3.

ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕРМОДИНАМИКА СЖАТИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Как отмечалось в параграфе 2.3, предложенное в Главе 2 описание термодинамических свойств твердого тела является полуэмпирическим, использующим в некоторой начальной точке (V_0, T_0, P_0) численные экспериментальные значения таких величин, как характеристическая температура Эйнштейна θ_0 , коэффициент объемного расширения β , удельный объем V_0 , изотермический модуль объемного сжатия K_t и удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p . Поэтому количественная интерпретация термодинамических свойств материала на основе результатов Главы 2 с необходимостью будет зависеть от погрешностей измерения перечисленных величин. Следовательно, применение формулы (18.2) для количественного описания свойств твердых тел следовало бы начать с анализа влияния этих погрешностей на точность получаемых результатов. Однако, определение чувствительности всего комплекта формул (18.2)-(33.2) как целого к величине экспериментальных погрешностей θ_0 , β , V_0 , K_t , C_p в общем виде оказывается чрезвычайно громоздким. Ситуация еще более усугубляется при необходимом учете влияния на численные результаты подгоночного параметра a_x . Поэтому в данной работе избран иной путь иллюстрации эффективности и достоверности предложенного подхода, а именно: в Главе 3 на конкретных примерах разнообразных твердых тел доказывається, что в рамках предложенного подхода оказывается возможным единообразно и точно интерпретировать термодинамическое поведение твердых тел такого обширного класса, как твердые кристаллические материалы.

= /// =

Интерпретация термодинамического поведения какого-либо кристаллического вещества осуществляется следующим образом. Сначала вычисляются параметры изохорно-изотермического потенциала (18.2) данного вещества. Для этого

1. в научной литературе находятся значения пяти свойств θ_0 , β , V_0 , K_t , C_p в некоторой начальной точке (V_0, T_0, P_0) и затем с использованием этих значений вычисляются постоянные параметры модели a_0 , q_0 ;

2. определяется величина подгоночного параметра a_x в первом приближении по формуле (6.2) и затем, согласно параграфу 2.3, вычисляются индивидуальные константы C_1 , C_2 , C_3 вещества;

3. с помощью найденных значений θ_0 , a_0 , q_0 , a_x , C_1 , C_2 , C_3 вычисляется какое-либо свойство (обычно изотерма или ударная адиабата) и сравнивается с эталоном - экспериментальной зависимостью (обычно экспериментальной изотермой или ударной адиабатой);

4. если расчет не совпадает с эталоном, то производится калибровка потенциала согласно параграфу 2.5. При этом такие параметры модели, как θ_0 , a_0 , q_0 , остаются без изменений, в то время как a_x , C_1 , C_2 , C_3 приобретают новые, уточненные значения.

С использованием θ_0 , a_0 , q_0 и уточненного комплекта параметров a_x , C_1 , C_2 , C_3 рассчитывается любое требуемое термодинамическое свойство рассматриваемого вещества, изохорно-изотермический потенциал которого есть (18.2), в чем и заключается интерпретация термодинамического поведения этого вещества.

3.1. Изотермическое и ударное сжатие металлов.

Рассмотрим термодинамическое поведение металлов при сжатии на примере Al, Ag, Cu, Pd, Mo и Pb. Выбор именно этих металлов в качестве иллюстративного ряда мотивируется тем, что в общедоступной научной литературе помимо обычных термодинамических свойств (см. Приложение) для большинства из них имеется еще и ряд уникальных экспериментальных и теоретических данных [29, 36, 52, 53, 71-84].

3.1.1. Изотермическое сжатие металлов

На рис.1.3а показаны изотермы, рассчитанные по формуле (19.2) с использованием первого приближения a_x (б.2), для ряда металлов в сравнении с экспериментом [72-74]. На рис.1.3а видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных изотерм до давлений ≈ 20 гигапаскалей для всех металлов.

На рис.1.3б сплошными линиями показана экстраполяция изотерм рис.1.3а в область более высоких давлений. Здесь же представлены экспериментальные данные [74] для соответствующих металлов. Как видно, по мере увеличения давления теоретический расчет в первом приближении для a_x дает увеличивающееся расхождение с экспериментом. Так, рис. 1.3б свидетельствует о том, что при 100 ГПа первое приближение дает ошибку $\approx 10\%$. В связи с этим для металлов была выполнена калибровка потенциала. Результаты калибровки для Ag, Cu, Pd, Mo по экспериментальным изотермам этих металлов из [74] показаны на рис. 1.3б.

На рис. 1.3б штриховыми линиями показан расчет соответствующих изотерм с уточненными после калибровки

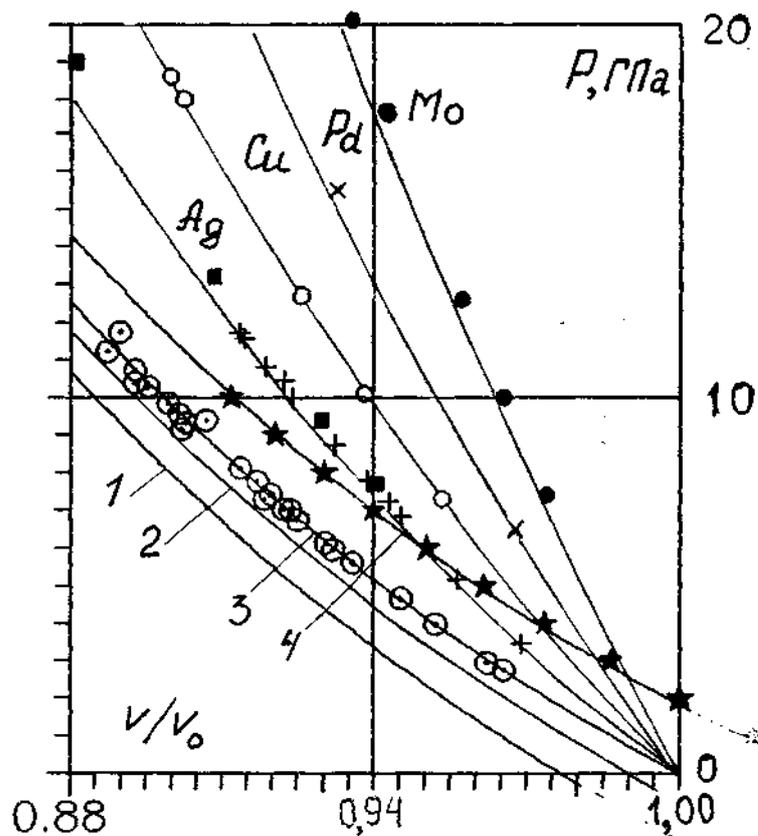


Рис. 1.3а Расчет изотерм (19.2) металлов (Al, Ag, Cu, Pd, Mo) с использованием первого приближения для a_x (6.2) на фоне экспериментальных данных из [72-74]: для Ag, Cu, Pd, и Mo температура на изотерме $T_i=300$ К, экспериментальные точки ■ - Ag, о - Cu, × - Pd, • - Mo из [74] при $T_i=300$ К; для Al изотерма 3 - при $T_i=300$ К, изотерма 4 - при $T_i=673$ К, экспериментальные точки о - Al при $T_i=300$ К из [72], звезды - Al при $T_i=673$ К из [73]; потенциальное давление (10.2) для Al - 1, изотерма Al при $T_i=0$ К -2.

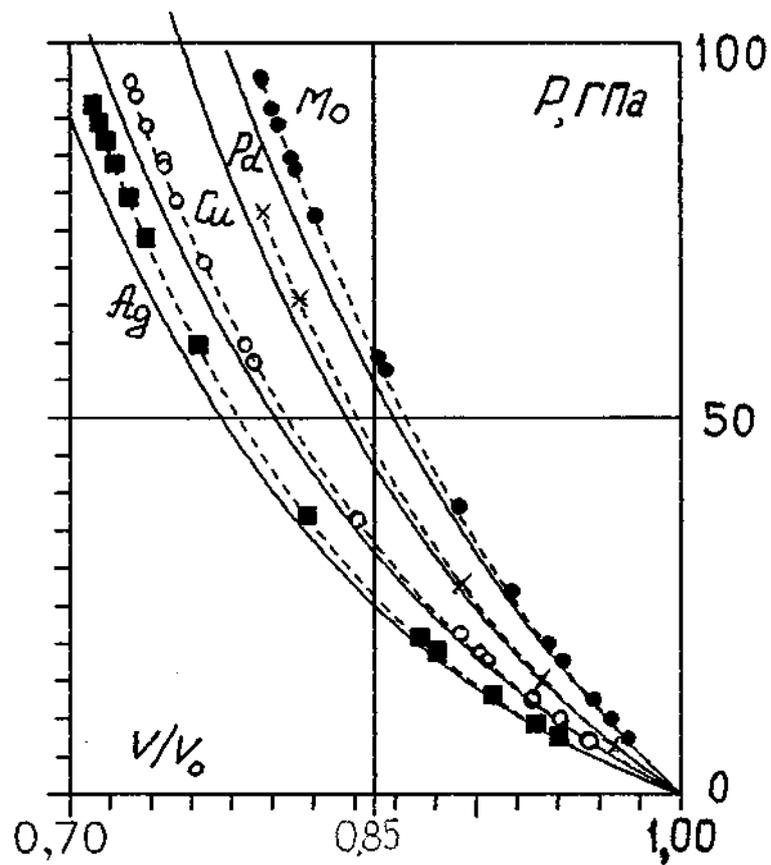


Рис. 1.36 Калибровка потенциала для Ag, Cu, Pd, Mo по экспериментальным изотермам при $T_i=300\text{K}$ из [74]. Сплошные линии - продолжение графиков рис. 1.3а, штриховые - расчет изотерм (19.2) с уточненным комплектом a_X, C_1, C_2, C_3 ; точки - эксперимент [74] в обозначениях рис.1.3а.

потенциала константами a_x , C_1 , C_2 , C_3 . Как видно, после калибровки потенциала удается единообразно и точно интерпретировать изотермическое сжатие Ag, Cu, Pd, Mo до давлений 100 ГПа.

Используемые при этом уточненные путем калибровки потенциала константы a_x , C_1 , C_2 , C_3 , для каждого металла приведены в Приложении. В этом же Приложении приведены уточненные путем калибровки потенциала константы для некоторых других веществ (свинец, алмаз иодистый цезий и др.), термодинамические свойства которых рассматриваются в этом и последующих параграфах данной главы.

Заметим далее, что, например, для алюминия расчетная изотерма (см. рис.1.3а) совпадает с экспериментом не только при комнатной температуре - график 3 и эксперимент [72], но и при повышенной до 673 К температуре - график 4 и эксперимент [74]. На этом же рисунке для алюминия для сравнения приведены расчетные графики различных составляющих давления: потенциального давления - линия 1 и изотермы при $T = 0\text{K}$ (нулевой изотермы) - линия 2.

Таким образом, рис.1.3 в целом свидетельствует о том, что изохорно- изотермический потенциал (18.2) достоверно отображает как потенциальные, так и тепловые компоненты свойств металлов. Проиллюстрируем этот вывод детальнее. Для этого обсудим построение линий плавления и описание ударного сжатия некоторых металлов, где наряду с потенциальной начинает играть существенную роль и тепловая составляющая в соотношении (18.2).

3.1.2. Линии плавления Линдемана.

Как хорошо известно, для построения линии плавления необходимо приравнять химические потенциалы жидкой и твердой

фазы и решить полученное уравнение (см. [29]). Однако, как отмечалось в Литобзоре, на практике часто используется критерий плавления Линдемана, который для Эйнштейновской модели твердого тела выражается формулой (83.0) (см. Литобзор). При использовании для характеристической температуры θ авторского соотношения (2.2) формула (83.0), то есть критерий Линдемана, приобретает следующий вид

$$T_{m1} = T_{m0} (V_{m0}/V)^{2/3} \left[\frac{(a_{m0}-1)(aV_0-V)}{(a-1)(a_{m0}V_0-V_{m0})} \right]^4 \quad (1.3),$$

где двойной индекс m_0 придается величинам у начала линии плавления, $a = a(T)$ - параметр ангармоничности (21.1), $a_{m0} = a(T_{m0})$ - значение параметра ангармоничности при температуре плавления T_{m0} . Очевидно, с помощью (18.2) можно представить (1.3) в обычно используемых координатах: температура T - давление P .

Заранее ясно, что критерий Линдемана дает приближенные результаты. Однако погрешность формулы (83.0) зависит помимо погрешности самого критерия еще и от достоверности, например, выражения для объемной зависимости характеристической температуры. Рассмотрим в какой степени этот критерий соответствует реальности для металлов при использовании авторских формул (2.2) и (18.2), необходимых для вычисления линий плавления по (1.3). Везде ниже при построении линий плавления Линдемана (1.3) использовались параметры (18.2), приведенные в Приложении.

На рис. 2.3а линией 1 представлен график (1.3) для свинца в сравнении с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов. Как известно (см, например, [75]), при повышении давления свинец испытывает ряд слабо выраженных полиморфных

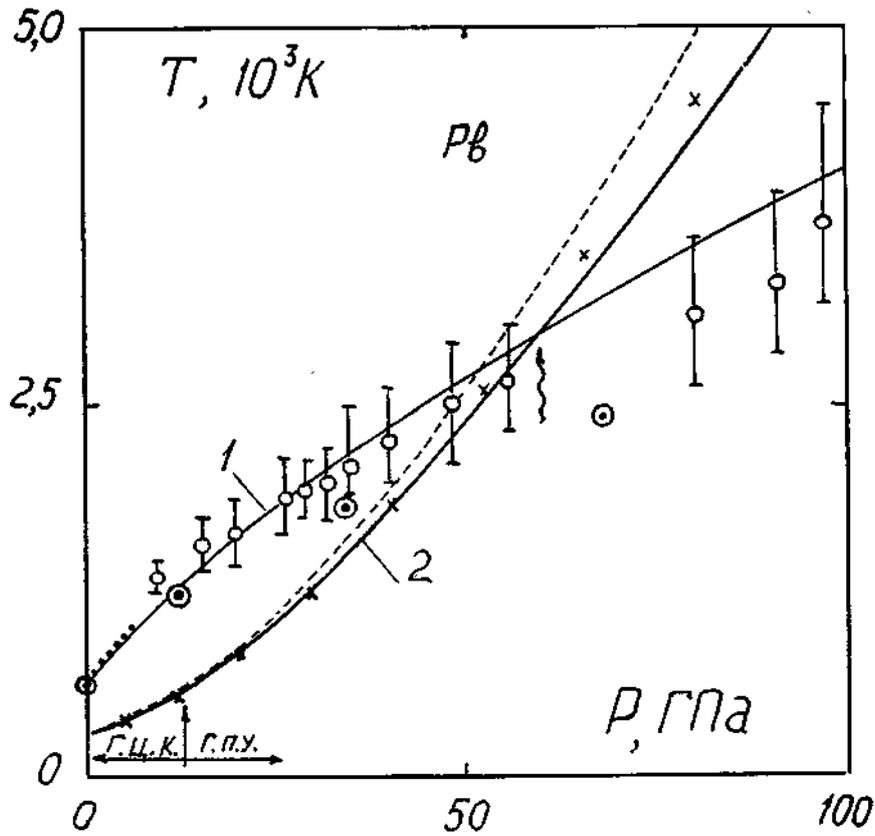


Рис. 2.3а Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия T свинца от давления P . 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению • - [76]; ○ - [78]; теоретические результаты по плавлению ⊙ - [29]. Авторский расчет температуры ударного сжатия без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. x - расчет температуры ударного сжатия свинца с учетом электронов из [64]. Пересечение линий 1 и 2, то есть начало плавления на ударной адиабате отмечено волнистой стрелкой.

переходов. При комнатных начальных условиях этот металл имеет гранецентрированную кубическую решетку (г. ц. к.), которая устойчива до ≈ 13 ГПа, после чего свинец переходит в гексагональную плотноупакованную (г. п. у.) структуру. Следовательно, линия 1 характеризует плавление только фазы низкого давления, то есть свинца, имеющего г. ц. к. структуру. Как видно на рисунке 2.3а, до 10 ГПа авторская линия плавления Линдемана практически совпадает как с экспериментом [76], приведенном в [77], так и с теоретической работой [29].

Очевидно, продолжение линии 1 в область более высоких давлений не совсем корректно из-за вышеупомянутых полиморфных переходов. Тем не менее, как видно на рис. 2.3а, критерий Линдемана в форме (1.3) соответствует эксперименту [78] вплоть до 100 ГПа. Отметим, что результаты теоретической работы [29] также не выходят за пределы погрешностей [78], хотя и расположены в области минимальных величин экспериментальных [78] температур плавления свинца.

В этой связи заметим, что диапазон экспериментальных данных [78] уникален. Поэтому провести такое сравнение для других металлов пока затруднительно. Однако хорошее согласие графика (1.3) с экспериментом [78] до рекордно высоких давлений и его непротиворечивость с теоретическими результатами [29] дает основание пользоваться линиями плавления Линдемана (1.3) и для других материалов.

Авторские линии плавления Линдемана для Al, Cu, и Mo представлены на рис. 2.3б-2.3г линиями 1. Как видно на этих рисунках, линии 1 для Al и Cu согласуются с экспериментом при невысоких давлениях соответственно из [79] и [80], а также с теоретическими результатами [29] с той же степенью точности, что

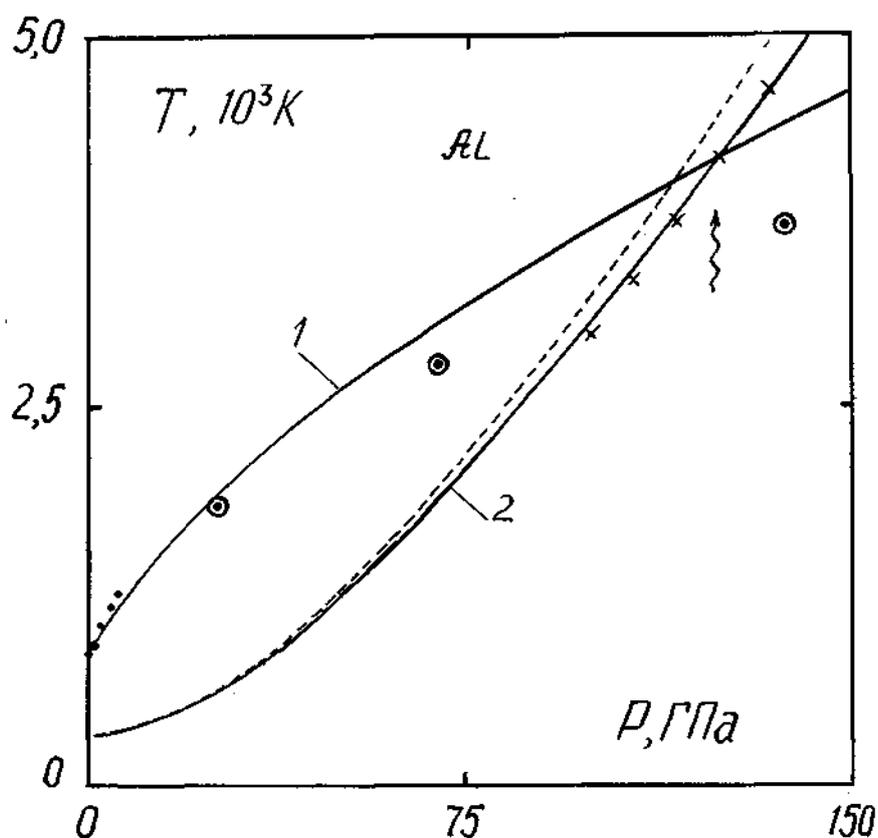


Рис. 2.36 Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия T алюминия от давления P . 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению • - [79]; теоретические результаты по плавлению ⊙ - [29]. Авторский расчет температуры ударного сжатия без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. x - расчет температуры ударного сжатия алюминия из [64]. Пересечение линий 1 и 2, то есть начало плавления на ударной адиабате отмечено волнистой стрелкой.

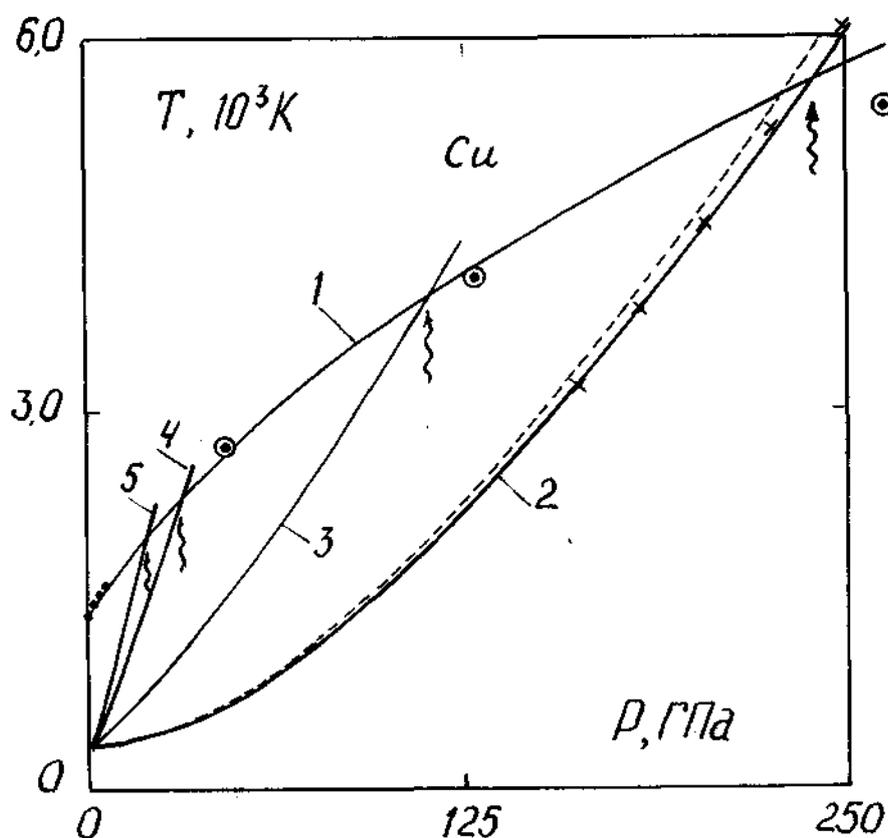


Рис. 2.3в Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия T меди от давления P . 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению • - [80]; теоретические результаты по плавлению ⊙ - [29]. Авторский расчет температуры ударного сжатия монолитной меди без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. x - расчет температуры ударного сжатия меди из [64]. Авторский расчет температуры ударного сжатия пористой меди с учетом электронов: линия 3 - пористость $m = 1,13$; 4 - $m = 1,41$; 5 - $m = 1,56$. Пересечения линии 1 с 2, 3, 4 и 5 то есть начало плавления на ударных адиабатах для различных пористостей отмечены соответствующими волнистыми стрелками.

и для свинца. Что же касается молибдена, то до давлений 9 ГПа наклон линии 1 (см. рис. 2.3г), равный $dT/dP=29,6$ К/ГПа, совпадает с экспериментальным значением этой величины 34 ± 6 К/ГПа из [81]. Однако при сопоставлении линии 1 для молибдена с литературными данными в области давлений 200 ГПа и выше требуется дополнительный комментарий.

Действительно в [53] сообщается, что при ударном сжатии Мо наблюдается фазовый переход этого металла из объемноцентрированной кубической (о.ц.к.) решетки в некую неизвестную фазу. При этом в [53] оценены начальные давление 210 ГПа и температура 4000 К перехода. В то же время при сжатии молибдена в алмазных наковальнях до 272 ГПа при 300 К никаких переходов не обнаружено [75]. Тем не менее одним из авторов [53] проведены теоретические исследования, где все-таки предсказывается фазовый переход молибдена и дана теоретическая линия плавления Мо до 200 ГПа [82]. Этот результат показан на рис. 2.3г линией 3. Наконец, в цитированной выше работе [53] дается также экспериментальное значение начала плавления в ударной волне неизвестной фазы молибдена - 390 ГПа и 10000 К. Как видно, экстраполяция линии 3 проходит приблизительно точку плавления [53]. Но, с другой стороны, теоретическая линия 3 не согласуется с экспериментом при ~ 9 ГПа. Таким образом относительно линии плавления молибдена в области высоких давлений к настоящему времени нет устоявшегося мнения. В этой ситуации можно считать, что авторская линия плавления Линдемана 1 дает приемлемую зависимость температуры плавления молибдена от давления в диапазоне давлений до $\cong 400$ ГПа. Действительно, как видно на рис. 2.3г, линия 1, совпадая с экспериментом при малых давлениях, в области высоких давлений отличается от всех имеющихся оценок

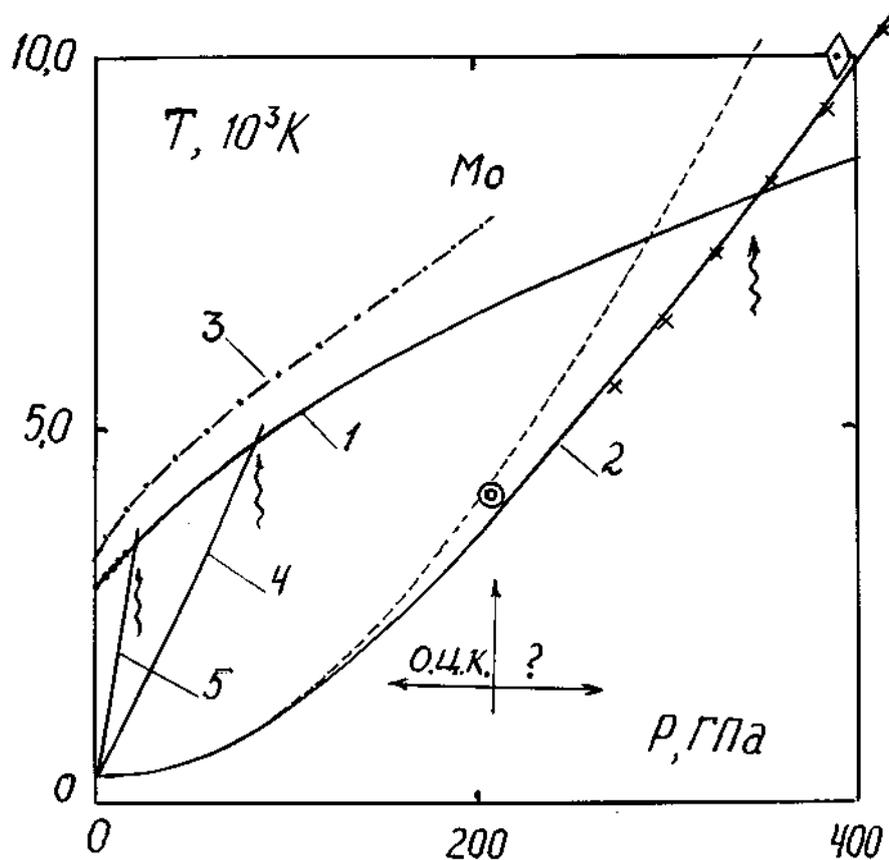


Рис. 2.3г Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия T молибдена от давления P . 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению \cdot - [81]; теоретические результаты по плавлению - штрихпунктирная линия 3 - [82]. Авторский расчет температуры ударного сжатия монокристаллического Мо без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. \times - расчет температуры ударного сжатия Мо из [64]. Авторский расчет температуры ударного сжатия пористого молибдена с учетом электронов: линия 4 - пористость $m = 1,26$; 5 - $m = 1,82$. Пересечения линии 1 с 2, 4 и 5 то есть начало плавления на ударных адиабатах для различных пористостей отмечены соответствующими волнистыми стрелками. \odot - начало полиморфного перехода молибдена при ударном сжатии по [53], \diamond - начало плавления молибдена на ударной адиабате по [53].

не более, чем на 15 % по температуре.

Таким образом, изохорно- изотермический потенциал (18.2) позволяет с приемлемой точностью строить зависимость температуры плавления от давления металлов до давлений в сотни ГПа и тысяч градусов.

3.1.3. Ударное сжатие металлов.

В последних параграфах предыдущей главы была описана процедура расчета термодинамики ударного сжатия твердых тел с учетом потенциальной и фононной составляющей изохорно-изотермического потенциала (см. параграф 2.5), а также с учетом поправки, связанной с электронами проводимости (см. параграф 2.6). Как отмечалось в этих параграфах, используя (18.2), (34.2) и (46.2) с заданным комплектом параметров θ_0 , β , K_t , C_p , a_x , C_1 , C_2 , C_3 , β_0 , можно рассчитать температуру, а затем и любую термодинамическую или кинематическую величину вдоль ударной адиабаты. Рассмотрим в качестве примера описание ударного сжатия Al, Cu, Pb, Mo, находящихся первоначально как в монолитном, так и пористом виде, но в обоих случаях остающихся в твердом состоянии за фронтом ударной волны.

На рис. 2.3а-2.3г показаны результаты расчета температуры вдоль ударных адиабат монолитных Al, Cu, Pb и Mo без учета - штриховые линии и с учетом электронов - сплошные линии 2. Отметим, что, как видно, авторский расчет (линии 2) практически совпадает с расчетом температур ударного сжатия из [64], показанным на этих же рисунках косыми крестами. На рис. 2.3в и рис. 2.3г показаны также результаты авторского расчета температуры вдоль ударных адиабат пористых Cu, и Mo.

Очевидно, пересечение линий 1 и 2 устанавливает границы

существования твердой фазы при ударном сжатии рассматриваемых монокристаллических металлов. Точки пересечения линий 1 и 2, то есть точки начала плавления при ударном сжатии отмечены на рис. 2.3а-2.3г и последующих рисунках волнистыми стрелками. Отметим, что эти точки разумно согласуются с данными других авторов. Так, например, согласно рис. 2.3г молибден плавится в ударной волне при 340 ГПа, что совпадает с результатом для этого металла из [12]. Однако, как отмечалось выше, критерий Линдемана дает приблизительную зависимость температуры плавления от давления. Поэтому и точки начала плавления на ударных адиабатах, определенные по точкам пересечения линий 1 и 2 на рисунках 2.3а-2.3г также неточны. Оценим погрешность давлений, отмеченных волнистыми стрелками на этих рисунках на примере свинца (см. рис. 2.3а), для которого можно вообразить достоверную экспериментальную линию плавления проходящую через точки [78].

Как видно на рис. 2.3а, авторская линия плавления Линдемана, начиная с ≈ 25 ГПа, по сравнению с экспериментальной линией дает прогрессирующее завышение температуры. В отношении определения начала плавления свинца при ударном сжатии это приводит к тому, что начало плавления оказывается примерно на 10 % меньше, чем координата точки пересечения линий 1 и 2. На этом основании примем, что и для остальных металлов давление начала плавления на ударной адиабате, полученное с помощью линий 1 и 2 определено с этой же точностью, то есть может оказаться завышенным на 10-20%.

Аналогично результатам для монокристаллических образцов точки пересечения линий 1 с соответствующими зависимостями температур ударного сжатия для пористых образцов меди и молибдена на рис. 2.3в и рис. 2.3г определяют точки начала плавления на ударных

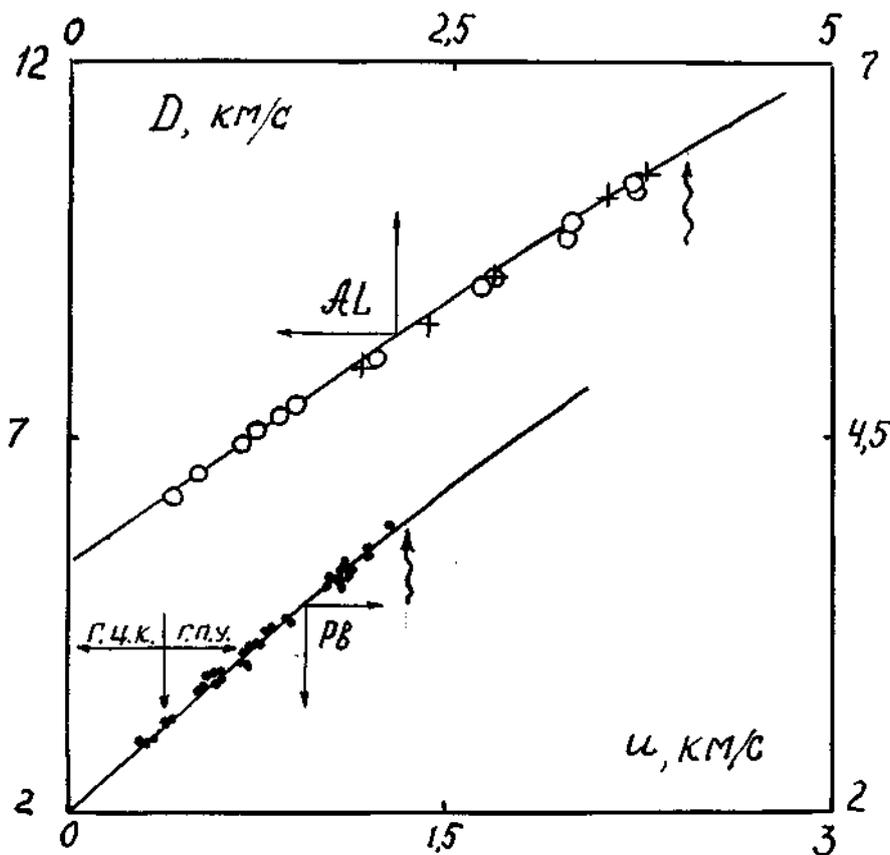


Рис. 3. За Ударные адиабаты Al и Pb в координатах скорость ударной волны D - массовая скорость u . Сплошнe линии - расчет, точки - эксперимент: \circ - данные арзамасских ученых для Al, приведенные в [64]; $+$ - данные Л. В. Альтшулера с сотрудниками, приведенные в [83]; \bullet - данные из [84], приведенные в [12]. Здесь и далее волнистыми стрелками обозначено начало плавления на ударных адаибатах.

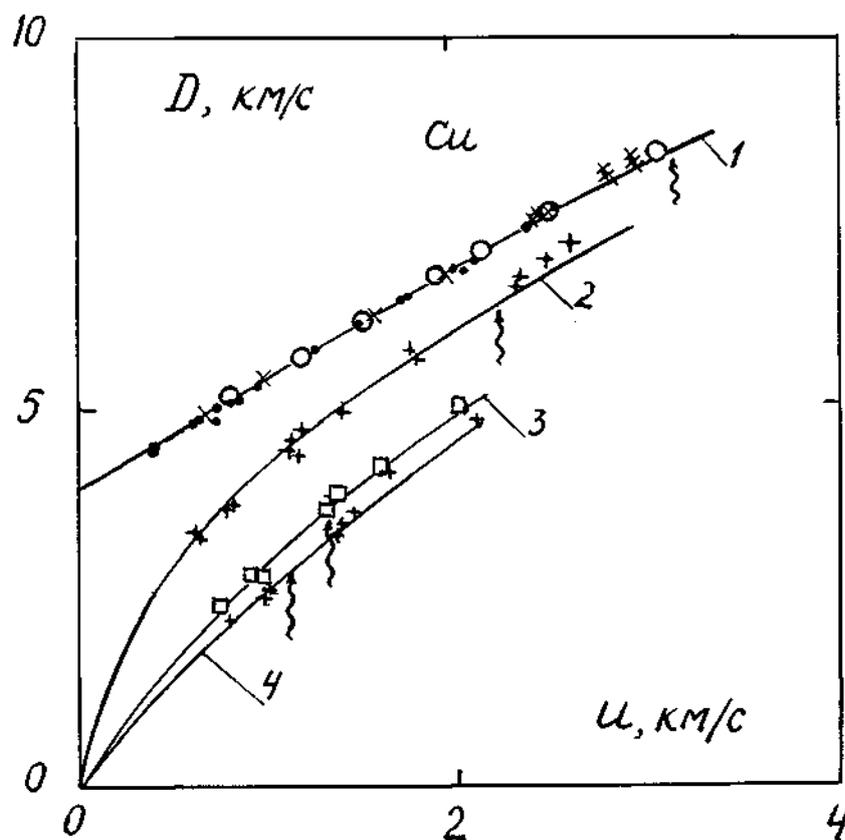


Рис. 3.36 Ударные адиабаты Cu для образцов с различной пористостью m в координатах скорость ударной волны D - массовая скорость u . Сплошные линии - расчет: 1 - монолитный материал, 2 - $m = 1,13$; 3 - $m=1,41$; 4 - $m=1,56$. Точки - эксперимент: о - [85], \times и \bullet - данные [42]; центрированные кресты, \square , и $+$ - данные [42] для пористых образцов соответственно при $m=1,13$; $m=1,41$ и $m=1,56$ (данные [42] приведены в [83]).

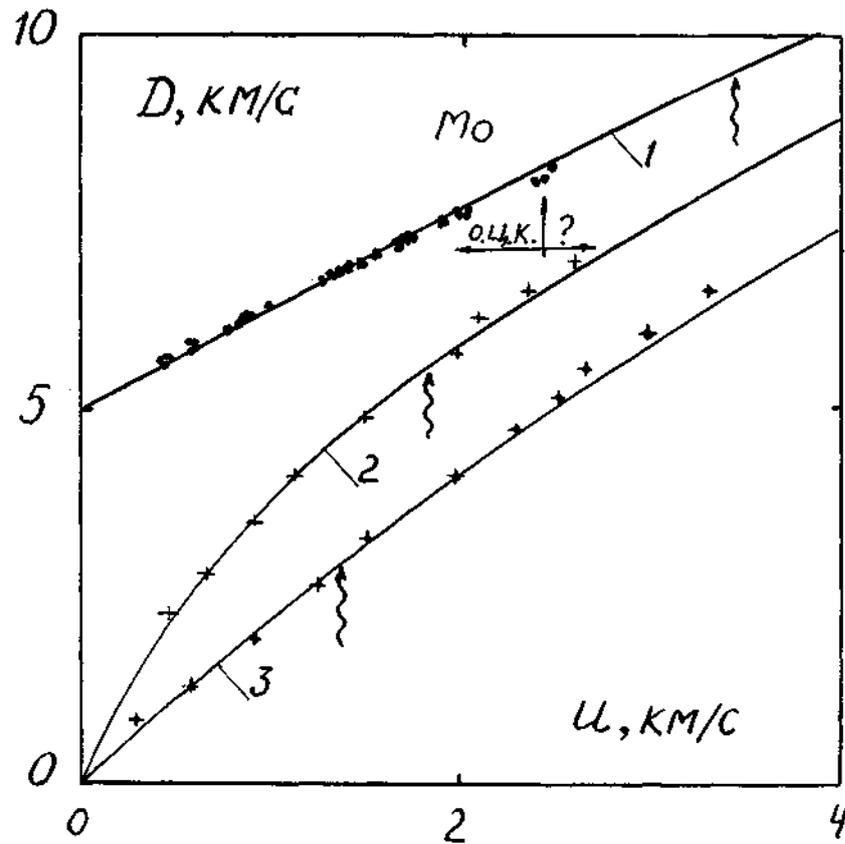


Рис. 3.3в Ударные адиабаты Mo для образцов с различной пористостью m в координатах скорость ударной волны D - массовая скорость u . Сплошнe линии - расчет: 1 - монолитный материал, 2 - $m = 1,26$; 3 - $m=1,82$. Точки - эксперимент: \cdot - [42], $+$ и центрированные кресты данные [42] для пористых образцов молибдена соответственно при $m=1,26$; $m=1,82$. (данные [42] приведены в [83]).

адаиабатах металлов, имевших первоначально различную пористость. В целом же рис. 2.3а-2.3г устанавливают границы области существования твердой фазы за фронтом ударной волны для металлов с различной пористостью. Рассмотрим с учетом этих границ соответствие расчетных и экспериментальных ударных адиабат монолитных и пористых металлов.

На рис. 3.3а показан расчет ударных адиабат твердых монолитных Al и Pb на фоне экспериментальных данных. Такое же сопоставление сделано для Cu и Mo на рис. 3.3б и 3.3в. При этом для меди и молибдена рассмотрены ударные адиабаты не только монолитных, но и пористых образцов. Как видно, совпадение расчета и эксперимента вполне удовлетворительное во всех случаях.

Подчеркнем, что расчет ударного сжатия произведен при использовании комплекта параметров θ_0 , β , K_t , C_p , a_x , C_1 , C_2 , C_3 , β_0 , определенных только по статическим данным. Следовательно, согласие расчета и эксперимента на рис. 3.3 демонстрирует совпадение уже следствий авторского подхода и независимого ударноволнового эксперимента, что является аргументом в пользу достоверности этого подхода.

В заключение параграфа, посвященного металлам, рассмотрим авторские результаты для потенциальных функций (потенциальной энергии $E_x(V)$ (8.2) или потенциального давления $P_x(V)$ (10.2)) на примере Al, Pb, Cu, Mo и экстраполяционные возможности авторской формулы для потенциального давления (10.2) в область больших сжатий.

3.1.5. Потенциальные функции Al, Cu, Pb, и Mo.

На рис. 4.3а показаны графики потенциальной энергии (8.2) для трех металлов Al, Cu, Pb,. При этом в таблице 3.1.5. для

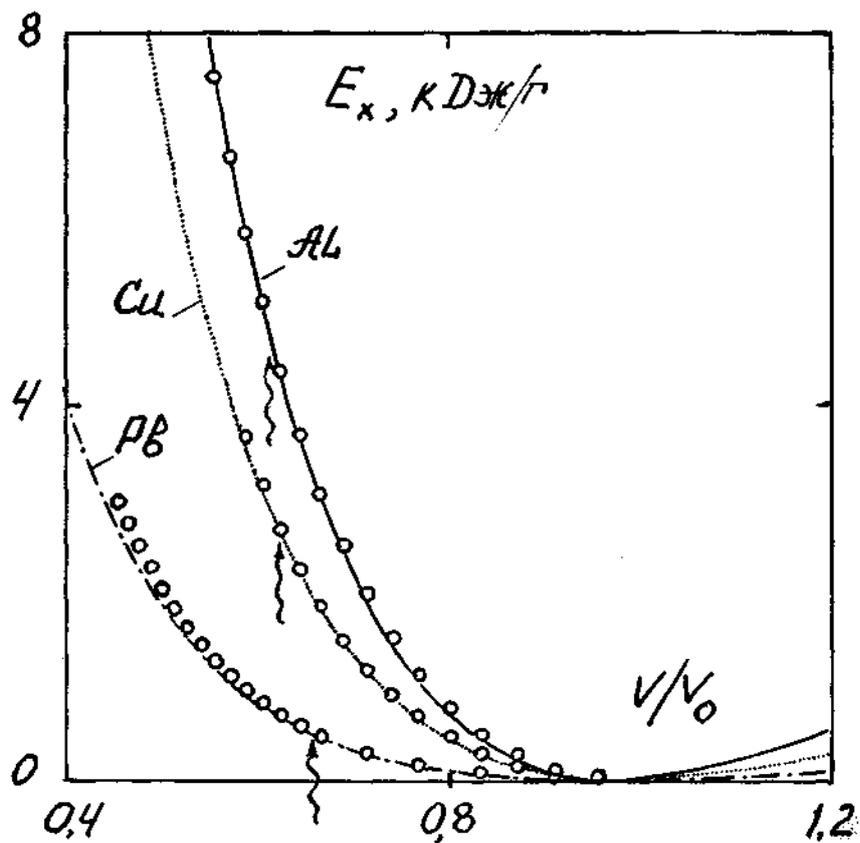


Рис. 4. За Зависимость потенциальной энергии металлов $E_x(V)$ от объема V . Сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии расчет $E_x(V)$ по (8.2) соответственно для г.ц.к. Al, г.ц.к. Cu и г.ц.к. Pb. Точки - данные [50] для соответствующих металлов, полученные путем обработки экспериментальных результатов по ударному сжатию. Волнистыми стрелками отмечены объемы начала плавления на ударных адиабатах Al, Cu и Pb.

удобства изложения приведены используемые константы - V_0 , a_x , C_1 , C_2 , C_3 (см. Приложение В) анализируемых металлов.

На рис. 4.3а представлены также результаты, полученные путем обработки ударноволновых экспериментальных данных в [50]. Как видно на этом рисунке, авторские результаты находятся в хорошем соответствии с данными [50] вплоть до двухкратных сжатий. Расхождение наблюдается лишь при приближении к трехкратному сжатию свинца - результаты [50] располагаются выше авторского графика $E_x(V)$ для Pb. Обсудим, какая из этих зависимостей более приемлема для г.ц.к. свинца. Для этого обратимся к рис. 4.3б.

На рис. 4.3б показано потенциальное давление $P_x(V)$, рассчитанное по (10.2) - сплошная линия 1 и результаты для потенциального давления из [50] - кресты на фоне дополнительных данных [75,87] по свинцу. Здесь кружки [87] представляют теоретический расчет изотермы г.ц.к. свинца при температуре 300 К. Расчет потенциального давления свинца в [87] проведен из "первых принципов" с использованием метода LMT-орбиталей; расчет тепловой части давления в [87] проводился также из "первых принципов" в приближении нелокального псевдопотенциала. Экспериментальные данные [75] относятся к изотермическому сжатию свинца при $T = 300$ К после двух полиморфных переходов: г.ц.к. \rightarrow г.п.у. \rightarrow о.ц.к., то есть о.ц.к. свинца.

Таблица 3.1.5.

	a_x	$V_0^{-1}, \text{г/см}^3$	$C_1, \text{ГПа}$	$C_2, \text{ГПа}$	$C_3, \text{кДж/г}$
Al	2,2853	2,69	-181,38402	3764,08434	-1610,65699
Cu	2,20	8,937	-415,73218	8634,85173	-1068,87546
Mo	2,50	10,22	-423,04821	8763,28895	-1083,25545
Pb	2,14	11,337	-153,12626	3181,48417	-301,82935

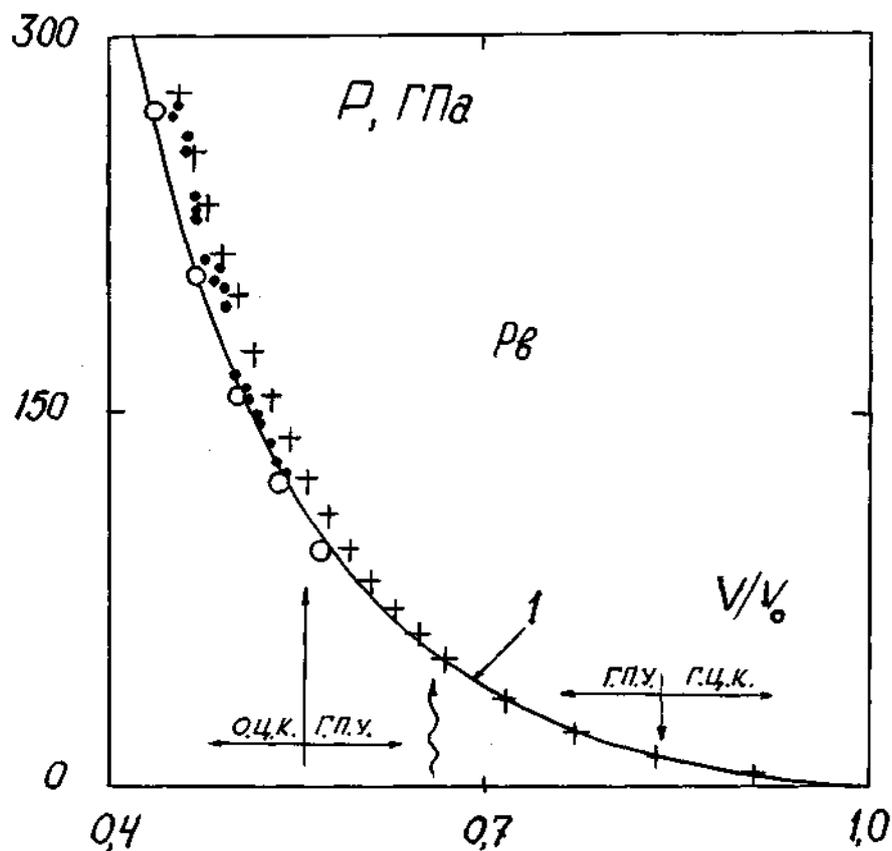


Рис. 4.36 Зависимость потенциального давления $P_x(V)$ свинца от объема. Линия 1 - расчет $P_x(V)$ для г.ц.к. свинца по формуле (10.2). \circ - теоретический расчет изотермы г.ц.к. свинца при температуре $T=300\text{K}$ из [87]; \bullet - экспериментальная изотерма при $T = 300\text{K}$ о.ц.к. свинца [75]; $+$ - данные [50] для свинца, полученные путем обработки экспериментальных результатов по ударному сжатию. Прямые стрелки - объемы начала полиморфных переходов [75]; волнистая стрелка - объем начала плавления на ударной адиабате.

Рис. 4.3б позволяет заключить, что, начиная примерно с 50 ГПа, авторский график 1 представляется более оптимальным, чем результаты [50]. Действительно, будем считать, что результаты [87] наиболее точны. Заметим далее, что потенциальное давление должно быть, очевидно, меньше, чем суммарное давление на изотерме. На рис. 4.3б видно, что авторская линия 1 в совокупности с изотермой [87] согласуется в то время, как данные [50] противоречат этому требованию - точки потенциального давления из [50] располагаются как над теоретической изотермой г.ц.к. свинца [87], так и над экспериментальной изотермой о.ц.к. свинца [75]. Обсудим причину этого несоответствия.

Представляется, что в качестве главной причины рассогласования между данными [50] с одной стороны и [87], [75], а также линией 1 - с другой, можно назвать тот факт, что при извлечении потенциальных функций из данных по ударному сжатию в работе [50] никак не учитывалось плавление. В то же время очевидно, что потенциальные функции для твердого металла и его расплава различны. Поэтому при значениях объема, соответствующих плавлению в ударных волнах (эти значения отмечены на рис. 4.3б и 4.3а волнистыми стрелками), в данных [50], вообще говоря, должна возникать некая особенность - разрыв или по крайней мере излом. Но, как видно на рис. 4.3б и 4.3а, ничего подобного не наблюдается. Заметим однако, что, начиная именно с этих объемов, можно констатировать увеличивающееся расхождение между линией 1 и данными [50], которое особенно заметно для свинца. Таким образом, данные [50] по потенциальным функциям, извлеченные из экспериментов по ударному сжатию за точкой плавления на ударной адиабате, характеризуют потенциальную энергию не твердых металлов, а скорее всего в каком-то приближении относятся к

расплавам этих металлов.

Рассмотрим теперь экстраполяцию потенциального давления (10.2) для твердых металлов из таблицы 3.1.5 в область 10-50 кратных сжатий.

3.1.6. Экстраполяция потенциального давления твердых металлов в область больших сжатий.

Как отмечалось в Литобзоре, представить потенциальную энергию какой-либо простой функцией с небольшим числом параметров в области давлений от 0 до 10 ТПа не удастся. Авторские функции для потенциальной энергии (8.2) и потенциального давления (10.2) представляют собой небольшие полиномы по степеням сжатия и фактически содержат лишь один подгоночный параметр a_x . Обсудим, в какой степени эти функции могут восполнить отмеченный дефицит.

Как было показано выше, авторские потенциальные функции с успехом могут быть использованы в области до двух - трех кратных сжатий твердого тела. Рассмотрим поведение потенциального давления $P_x(V)$ (10.2) в области более высоких давлений. При этом сначала остановимся на промежуточной области - между двух-трехкратным и десятикратным сжатием, где эксперимент вообще отсутствует, а получение теоретических данных наиболее затруднительно. Затем коснемся области выше 10-20 кратного сжатия, начиная с которых применимы теоретические модели, например, модель Томаса-Ферми [15, 30, 32].

На рис. 4.3в сплошными линиями показаны графики потенциального давления (10.2) с использованием параметров из таблицы 3.1.5 для Al, Pb и Mo в диапазоне примерно от двухкратных до десятикратных сжатий. На рис. 4.3в штриховыми линиями представлены также графики интерполяционных формул

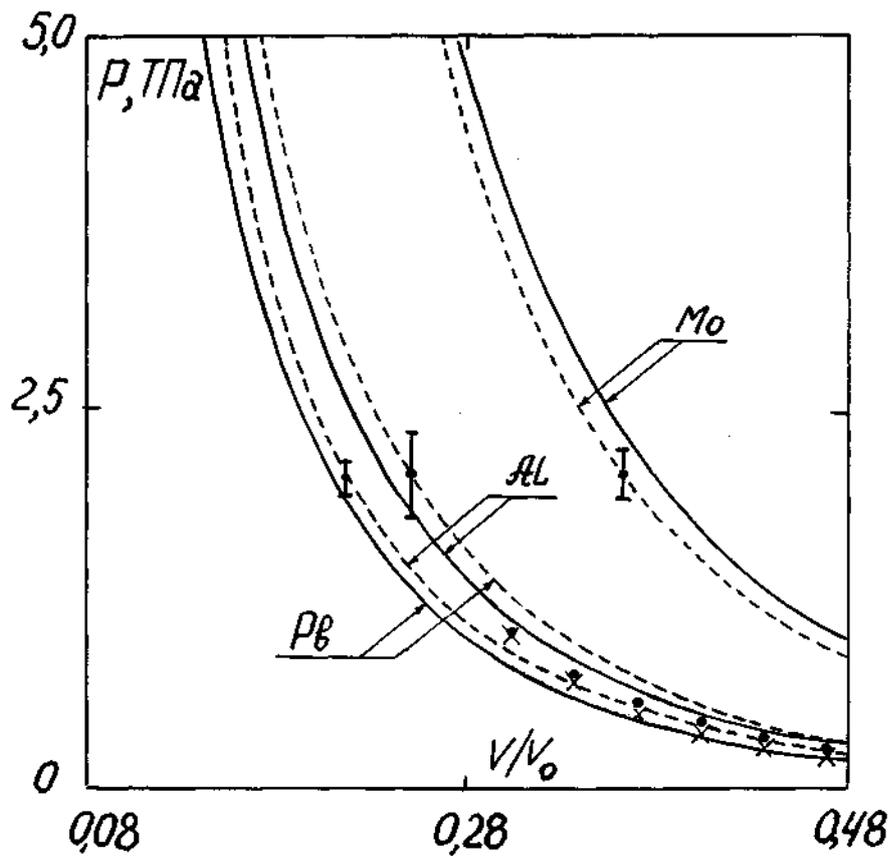


Рис. 4.3в Экстраполяция потенциального давления Al, Pb, Mo в промежуточную (десятикратную) область сжатий. Сплошные линии - расчет $P_X(V)$ по (10.2) соответственно для г.ц.к. Al, г.ц.к. Pb и о.ц.к. Mo. Штриховые линии - расчет холодного сжатия вещества по интерполяционным формулам из [36]. • - теоретическая изотерма г.ц.к. Al из [87]; × - теоретическая изотерма г.ц.к. Pb из [87].

холодного сжатия веществ, рассчитанных по формуле (51.0) (см. Литобзор) из [36]. В качестве погрешностей на этих графиках проставлены величины, указанные в [36]. Наконец, на этом же рисунке приведены теоретические изотермы для Al и Pb из [87]. Рис. 4.3в свидетельствует, что результаты [36], [87], а также авторские результаты, совпадают между собой с точностью $\cong 15$ процентов.

Таким образом, авторская потенциальная функция дает примерно такие же количественные результаты, что и [36], [87]. В то же время отметим, что (8.2) или (10.2) обладают некоторыми преимуществами перед [36] и [87]. Так, расчет потенциального давления по (10.2) окажется несравненно проще, чем процедура [87]. Преимущество же (10.2) перед формулой (51.0) из [36] заключается в том, что для (10.2) нужен лишь один подгоночный параметр, в то время как формула из [36] содержит три подгоночных коэффициента.

Однако следует отметить, что преимущество авторских формул перед [36] теряется по мере дальнейшего увеличения сжатий. Действительно, как отмечалось в Литобзоре, интерполяционные формулы [36] построены так, что два старших коэффициента суммы (51.0) имеют точное квантостатистическое значение: в [36] величина коэффициентов при $(V/V_0)^{-5/3}$ и $(V/V_0)^{-4/3}$ сразу постулируется так, чтобы обеспечить условие совпадения с моделью Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками [30] (ТФП) в области высоких давлений. Что же касается формулы (10.2), то, во-первых, в ней коэффициент при степени $(V/V_0)^{-4/3}$ оказывается нулевым, а, во-вторых, коэффициенты при $(V/V_0)^{-5/3}$ явно и неявно содержат величину подгоночного параметра a_x . Следовательно, совпадение коэффициентов при $(V/V_0)^{-5/3}$ в (10.2) и (51.0) из

[36] может оказаться только случайным. В действительности же, как видно в таблице 3.1.6 на примере Al, Pb, Mo, и этого не происходит.

Действительно, в первой колонке таблицы 3.1.6 приведены значения коэффициента $a_5 = -3C_1 a_X^{5/3} / 5$, то есть коэффициента при $(V/V_0)^{-5/3}$ из формулы (10.2). Для вычисления a_5 использовались данные предыдущей таблицы 3.1.5. Во второй колонке таблицы 3.1.6 приведен коэффициент b_5 из формулы (51.0), пересчитанный в ГПа по данным [36]. В третьей колонке дано отношение b_5/a_5 и, наконец, в четвертой колонке указан заряд Z ядра атома.

Таблица 3.1.6

	a_5 , ГПа	b_5 , ГПа	b_5/a_5	Z
Al	431, 51	1527, 59	3, 54	13
Cu	928, 26	7239, 26	7, 80	29
Mo	1168, 89	11921, 68	10, 20	42
Pb	326, 50	12028, 93	36, 84	82

Как видно в таблице 3.1.6, величина b_5 в разы превышает величину a_5 , причем отношение b_5/a_5 существенно увеличивается по мере увеличения заряда ядра атома Z .

Таким образом, хотя авторская формула (10.2) для потенциального давления имеет качественно правильную асимптотику при больших сжатиях - $\sim (V/V_0)^{-5/3}$, в количественном отношении эта формула приводит в области больших сжатий к заведомо неточным (заниженным) результатам.

Разумеется, что никаких разумных критериев нахождения границ применимости экстраполяции (10.2) в области сто кратных сжатий указать невозможно. Этот вопрос следует решать в каждом

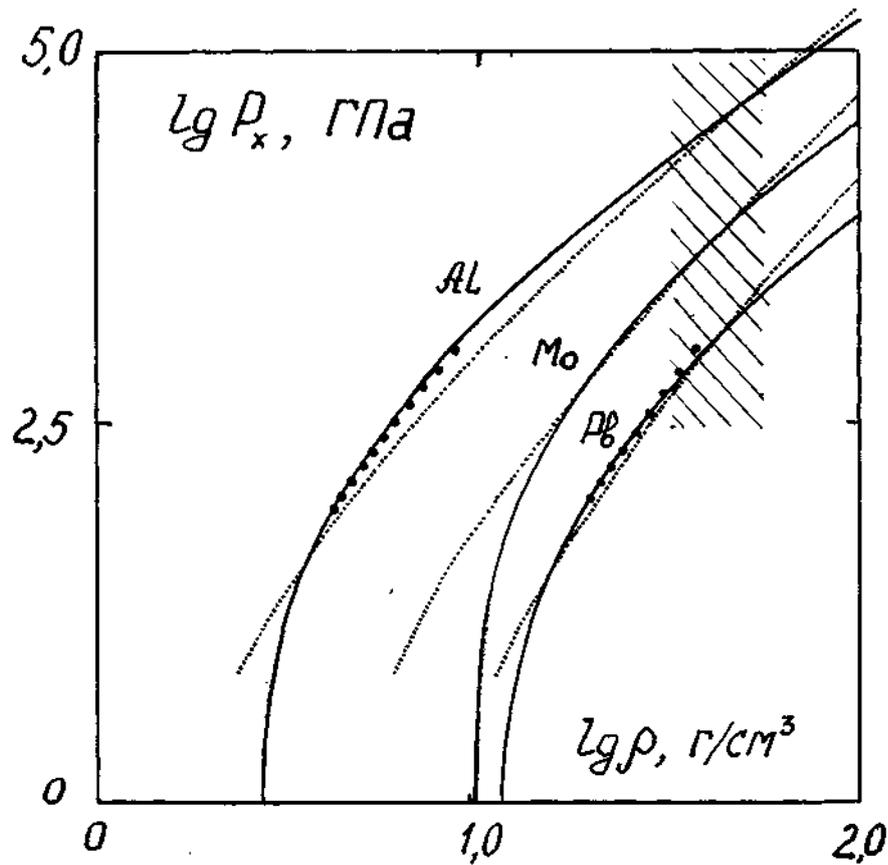


Рис. 4.3г Граница экстраполяции авторских графиков потенциальных функций для Al, Pb, Mo. Сплошные линии - расчет потенциального давления $P_x(V)$ по (10.2) соответственно для г.ц.к. Al, г.ц.к. Pb и о.ц.к. Mo. Точечные линии - данные Н. Н. Калиткина и Л. В. Кузьминой для сжатия Al, Pb и Mo по модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками при $T = 0\text{ K}$. Штриховкой отмечена область пересечения графиков (10.2) с результатами фундаментальной теории.

конкретном случае прямым сопоставлением результатов фундаментальной теории и полуэмпирического описания. Так, например, на рис. 4.3г приведены количественные результаты, позволяющие ориентировочно указать область применимости (10.2) для таких металлов, как Al, Pb, Mo.

На рис. 4.3г точечными линиями показаны фундаментальные теоретические расчеты сжатия металлов при температуре $T=0$ К по модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками. Эти данные были любезно предоставлены авторами [32] Н. Н. Калиткиным и Л. В. Кузьминой. Сплошные линии на рис. 4.3г являются графиками потенциального давления (10.2) с коэффициентами, указанными в таблице 3.1.5. Как видно на этом рисунке, координата пересечения точечных и сплошных линий, после которой (10.2) дает заниженные значения, наблюдается при значении логарифма плотности $\lg \rho \approx 1,6$, что соответствует значению плотности $\rho \approx 40$ г/см³. Это значение плотности соответствует $\approx 13-15$ кратному сжатию алюминия и $\approx 4-5$ кратному сжатию свинца и молибдена.

Таким образом, подытоживая на этом вопрос об экстраполяции потенциального давления (10.2) в область больших сжатий, можно сказать, что авторские формулы для потенциальных функций (8.2) и (10.2) могут служить удобным инструментом при описании свойств твердого тела в области больших давлений вплоть до пяти - десяти кратных сжатий.

3.2. Изотермическое и ударное сжатие ионного кристалла CsI.

Рассмотрим в рамках авторского подхода интерпретацию статического и ударного сжатия твердого иодистого цезия (CsI) с объемно центрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической решеткой. Свойства этого материала при комнатных начальных условиях взяты из научной литературы [65,88] и приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1. Справочные данные для кристалла CsI при $T = 300\text{K}$ и $P = 10^{-4}\text{ГПа}$.

θ_0 , К	76,5
ρ_0 , г/см ³	4,51
C_p , Дж/моль К	52,5
K_{t0} , ГПа	11,89
β , 10^{-6} 1/К	145,8
E_m , кДж/г	0,0

Примечание к таблице 1: характеристическая температура Эйнштейна θ_0 находилась с помощью характеристической температуры Дебая θ_D в точке (V_0, T_0) как $\theta_0 = 0,75\theta_D$.

На рис. 5.3 показаны изотерма коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V, T_0)$, рассчитанная по (22.1) - линия 1 и изотерма характеристической температуры $\theta(V, T_0)$, рассчитанная по (2.2) - линия 2. Расчеты графиков (1) и (2) выполнены при температуре $T_0 = 300\text{K}$ с использованием только данных таблицы 3.2.1. На этом же

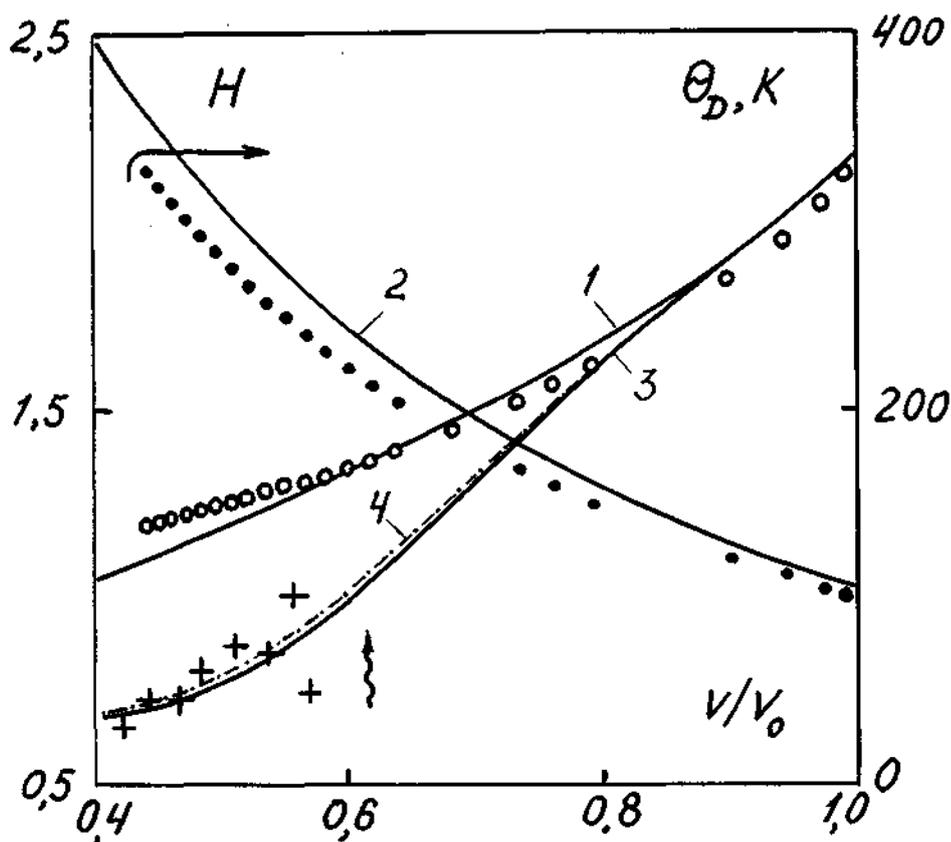


Рис. 5.3 Функция Грюнайзена H и характеристическая температура Дебая $\theta_D = \theta/0,75$ для CsI. 1 - расчет Γ по (22.1) при $T=300\text{K}$; 2 - расчет θ_D при $T=300\text{K}$ с помощью (2.2) $\theta_D = \theta/0,75$; о и • - вычисления соответственно Γ и θ_D при $T=300\text{K}$ из [88]; 3 и 4 - расчет H по (29.2) вдоль ударной адиабаты соответственно без учета и с учетом электронов; + - эксперимент [61].

рисунке точками показаны расчеты объемных зависимостей коэффициента Грюнайзена и характеристической температуры Дебая из [88], которые сделаны с использованием эффективного межатомного парного потенциала CsI. Как видно, отличие авторских графиков от данных [88] составляет не более единиц процентов.

Обсудим изотермическое (при $T=300\text{K}$) сжатие CsI. Как известно [89], при давлениях 39 Гпа происходит переход кристаллической решетки иодистого цезия от кубической к тетрагональной. Рассмотрим сжатие кубической фазы CsI. Для этой фазы был выполнен теоретический расчет сжатия с применением метода присоединенных плоских волн [88]. Результаты [88] показаны на рис. 6.3 кружками. Вычисления [88] близки к экспериментальным данным [89], которые представлены точками на этом же рисунке. В то же время эксперимент [90] для кубической фазы CsI (см. центрированные кружки на рис. 6.3) расположен несколько выше результатов [88] и [89]. В [90] эксперимент аппроксимирован соотношением Берча-Мурнагана, график которого показан линией 1 на рис. 6.3. Таким образом, данные [88-90] очерчивают некоторую полосу для изотермического сжатия кубического CsI, заключенную между кружками [88] и линией 1 из [90].

Рассмотрим теперь интерпретацию результатов по изотермическому сжатию кубического CsI в рамках авторского описания. Для этого заметим, что вариацией подгоночного параметра a_x из формулы (6.2) можно с хорошей точностью аппроксимировать результаты любой из работ [88-90]. Так на рис. 6.3 линиями 2 и 3 показана авторская изотерма соответственно при $a_x=1,79$ и при $a_x=2,05$. Как видно, график 2 оптимально располагается среди экспериментальных данных [90], а график 3 с тем же успехом проходит через данные [88] и [89]. Для

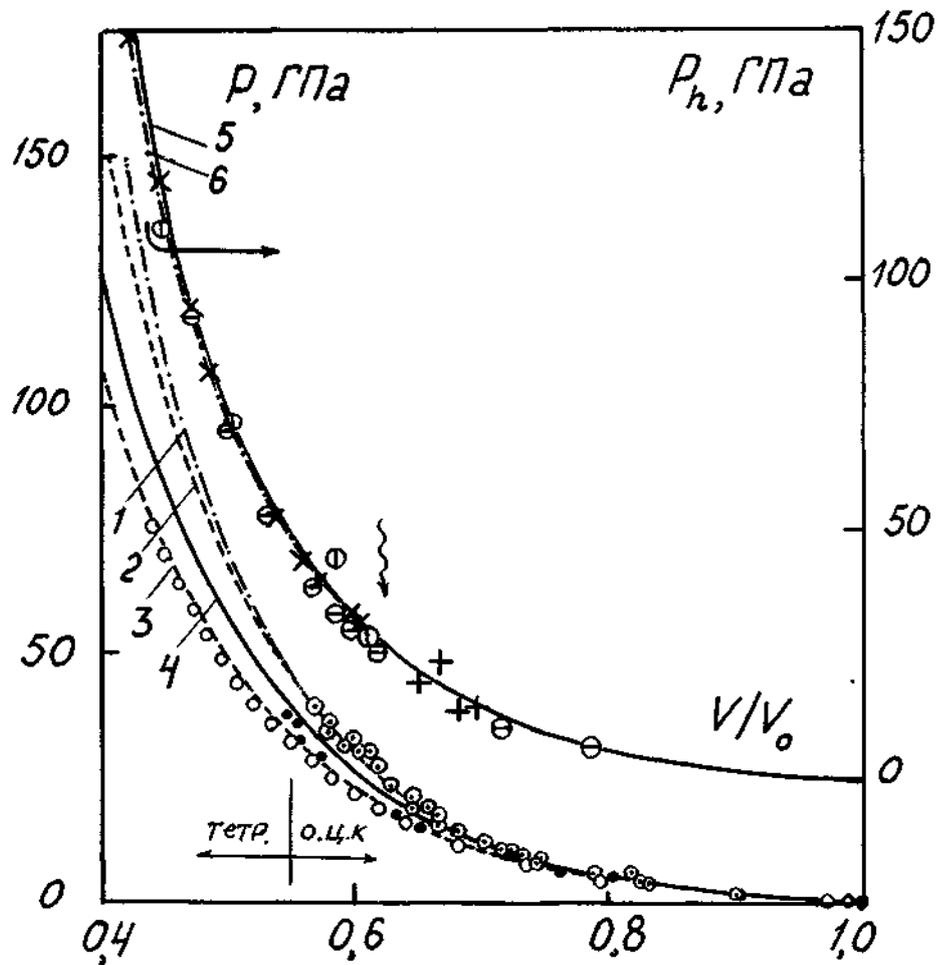


Рис. 6.3. Изотермическое и ударное сжатие CsI. ○, ●, ⊙ - литературные данные по изотермическому сжатию соответственно из [88], [89], [90]; ×, ●, ⊙, + - эксперимент по ударному сжатию соответственно из [61], [62], [92], [83]; 5 и 6 - авторский расчет ударного сжатия соответственно без учета и с учетом электронов; остальные обозначения в тексте.

дальнейшего, не отдавая предпочтения каким-либо данным из [88-90], будем пользоваться значением $a_x=1,92$. При этом значении a_x получается изотерма 4 (см. рис. 6.3), которая проходит посередине между данными [88-90]. Комплект констант для изохорно-изотермического потенциала о.ц.к. кристалла CsI, соответствующий $a_x=1,92$, приведен в таблице 3.2.2. В этой же таблице для сравнения приведены аналогичные параметры, соответствующие $a_x=1,79$ и $a_x=2,05$.

Таблица 3.2.2 Параметры изохорно-изотермического потенциала для о.ц.к. кристалла CsI.

Номер колонки	1	2	3
a_0	2,25276	2,25276	2,25276
q_0 , 1/K	$12,301 \cdot 10^{-5}$	$12,301 \cdot 10^{-5}$	$12,301 \cdot 10^{-5}$
a_x	1,92	1,79	2,05
C_1 , ГПа	-76,73320	-119,83411	-52,69469
C_2 , ГПа	1596,08533	2493,98642	1095,23888
C_3 , кДж/г	-340,72103	-495,79227	-250,00764
$1/V_{0x}$, г/см ³	4,70191	4,69938	4,70389

Примечание к таблице 3.2.2: При вычислениях термодинамических свойств CsI использовались параметры только из первой колонки таблицы, соответствующей $a_x=1,92$. Вторая и третья колонки приведены для демонстрации изменения параметров авторской модели в зависимости от подгоночного параметра a_x .

Очевидно, результаты подгонки a_x , как и ранее для металлов на рис. 1.3б, демонстрируют лишь аппроксимационную эффективность предложенной схемы. Обсудим теперь прогностические возможности авторского подхода на примере ионного кристалла. Для этого, используя комплект констант для $a_x=1,92$, рассчитаем ряд термодинамических свойств твердого кубического CsI вдоль ударной адиабаты и покажем, что они согласуются с имеющимися независимыми ударноволновыми экспериментальными данными.

На рис. 6.3 линией 5 показан расчет давления P_h вдоль ударной адиабаты на фоне экспериментальных данных для CsI. Как известно [62], при значении объема, отмеченного волнистой стрелкой на рис. 6.3 (и всех остальных рисунках этого параграфа), иодистый цезий плавится в ударной волне. Следовательно, участок линии 5 слева от волнистой стрелки относится к ударному сжатию метастабильного твердого кубического CsI, в то время как справа - линия 5 представляет расчет, который может быть сопоставлен с экспериментом. С учетом этого можно заключить, что выполненный расчет совпадает с данными по ударному сжатию твердого кубического CsI.

Заметим, что в соответствии с [29], плавление слабо отражается на ударной адиабате в координатах давление-объем. С этой точки зрения тот факт, что линия 5 на рис. 6.3 практически не отличается от экспериментальных ударноволновых данных, расположенных слева от волнистой стрелки и соответствующих расплаву этой фазы, представляется непротиворечивым. Более того, в [69] отмечалось, что для щелочно-галлоидных соединений в условиях сильного сжатия жидкость по ряду своих свойств значительно меньше отличается от твердого тела, чем при атмосферном давлении или давлении в единицы гигапаскалей. Так,

например, если при низких давлениях плавление дает скачок объема $\cong 20\%$, то при плавлении в ударной волне он составляет всего 2-4% [69]. По-видимому, можно отметить еще ряд свойств вдоль ударной адиабаты, которые оказываются близки как для твердой фазы, так и для расплава. Действительно, на рис. 5.3 крестами обозначены экспериментальные данные по коэффициенту Грюнайзена для жидкой фазы CsI вдоль ударной адиабаты из [61]. На этом же рисунке линией 3 представлен расчет функции Грюнайзена $H(V, T)$ (29.2) вдоль ударной адиабаты твердого CsI. Как видно, линия 3 проходит через эксперимент [61].

Аналогично H ведет себя и модуль объемного сжатия. Так, на рис. 7.3 крестами показана экспериментальная зависимость адиабатического модуля объемного сжатия B_S жидкого CsI вдоль ударной адиабаты [61]. Здесь же линией 1 показан авторский расчет для B_S вдоль ударной адиабаты твердой фазы CsI. Как видно, график 1 лишь незначительно (примерно на 10%) превышает данные [61].

На рис. 7.3 линией 3 представлен также расчет объемного коэффициента теплового расширения $\beta(V, T)$ твердого CsI вдоль ударной адиабаты. Кроме этого здесь же точками представлены два значения β вдоль ударной адиабаты в области жидкой фазы. Эти два значения вычислены в [91] по экспериментальным данным [61]. На рис. 7.3 видно, что, согласно авторскому расчету (см. линию 3), величина β уменьшается в десятки раз и проходит через данные [91].

Наконец, на рис. 8.3 сплошными линиями 1 и 2 показан авторский расчет соответственно температуры и теплоемкости вдоль ударной адиабаты твердого CsI. Здесь же точками представлен эксперимент по температуре [62] и крестами - по теплоемкости [61] расплава.

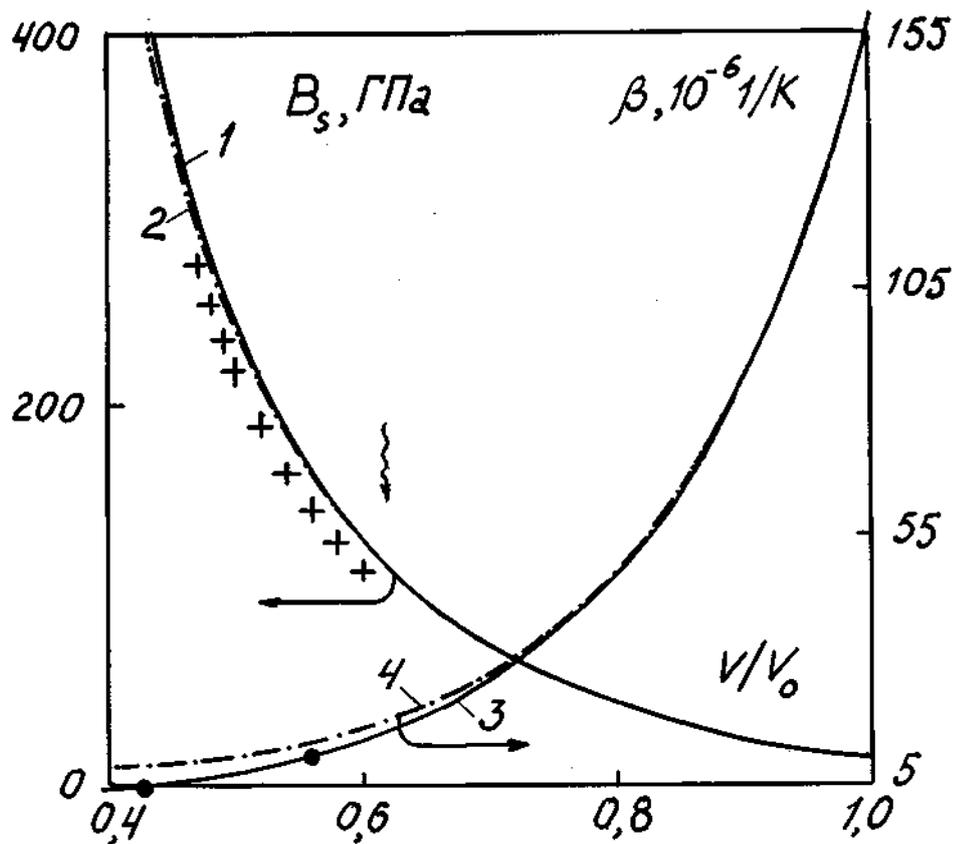


Рис. 7.3. Модуль объемного сжатия B_s и объемный коэффициент теплового расширения β вдоль ударной адиабаты CsI. 1,3 - авторский расчет без учета электронов; 2,4 авторский расчет с учетом электронов; + - эксперимент [61] для B_s ; • - данные для β из [91].

Как видно, расчет температуры совпадает с крайней правой точкой [62], которая относится еще к твердой фазе, но в дальнейшем расхождение нарастает. В еще большей степени наблюдается различие для рассчитанной теплоемкости твердой фазы и экспериментальных данных для расплава. Таким образом, в отличие от ударного сжатия, сжимаемости, объемного модуля, коэффициента Грюнайзена и объемного коэффициента теплового расширения, температура и теплоемкость вдоль ударной адиабаты для твердой фазы CsI и расплава при высоких давлениях и сжатиях существенно различны.

В заключение этого параграфа заметим, что различие температуры и теплоемкости для жидкого и метастабильного твердого CsI помимо прочего может быть истолковано вкладом термически возбужденных электронов, которые появляются в расплаве. С этой целью воспользуемся суммарным выражением изохорно-изотермического потенциала (34.2) из Главы 2, который обычно применяется [12, 14, 15, 16, 50] для учета вклада электронной подсистемы в твердых телах

$$\Phi(V, T) = F(V, T) + F_e(V, T) \quad (2.3),$$

где, как и ранее (см. Главу 2 формулу (46.2)), выражение для $F_e(V, T)$ имеет вид

$$F_e(V, T) = -0,5\beta_0 T^2 (V/V_0)^{1/2},$$

обычно используемый для описания вклада электронов проводимости в области больших сжатий. Пусть первое слагаемое $F(V, T)$ в (2.3) задано с комплектом параметров для $a_x = 1,92$ из таблиц 3.2.1 и 3.2.2. В результате для проводящего кристалла CsI получим изохорно-изотермический потенциал, формально аналогичный (34.2) из параграфа 2.6 предыдущей главы.

Разумеется, что сконструированное для гипотетического

кристалла CsI с электронной проводимостью выражение (2.3) отличается от свободной энергии расплава по целому ряду факторов. Действительно, вообще говоря, потенциальная энергия E_x и характеристическая температура θ расплава и твердой фазы не совпадают. Кроме того, (2.3) никак не учитывает энтропийное различие твердого тела и жидкости. Наконец в (2.3) не принято во внимание изменение константы E_m . Тем не менее пренебрежем этими различиями. То есть будем считать, что выражение (2.3) есть изохорно-изотермический потенциал расплава иодистого цезия, содержащего электронную подсистему, и применим (2.3) для ориентировочной оценки электронного вклада в расплаве. Для этого воспользуемся формально процедурой, задаваемой формулами (46.2)-(50.2) для описания ударного сжатия материала с учетом электронных поправок из предыдущей главы.

Заметим далее, что согласно принятому приближению в (2.3) величина β_0 в выражении для $F_e(V, T)$ представляет собой коэффициент электронной теплоемкости, который берется из данных при низких температурах. Однако в данном случае будем считать его подгоночным параметром, который подберем так, чтобы сократить различие между расчетом и экспериментом по теплоемкости вдоль участка ударной адиабаты, относящейся к расплаву. Как видно на рис. 8.3, это удастся сделать при разумном значении $\beta_0 = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ кДж/гК}^2$ - расчеты и температуры, и теплоемкости вдоль ударной адиабаты с учетом электронов по (2.3), при этом значении β_0 , показанные на рис. 8.3 штрихпунктирными линиями соответственно 3 и 4, близки к эксперименту. Оценки влияния электронов на остальные свойства показаны соответствующими штрихпунктирными линиями на рисунках 5.3-8.3 (см. подписи к рисункам). Как видно на этих рисунках, учет электронов в

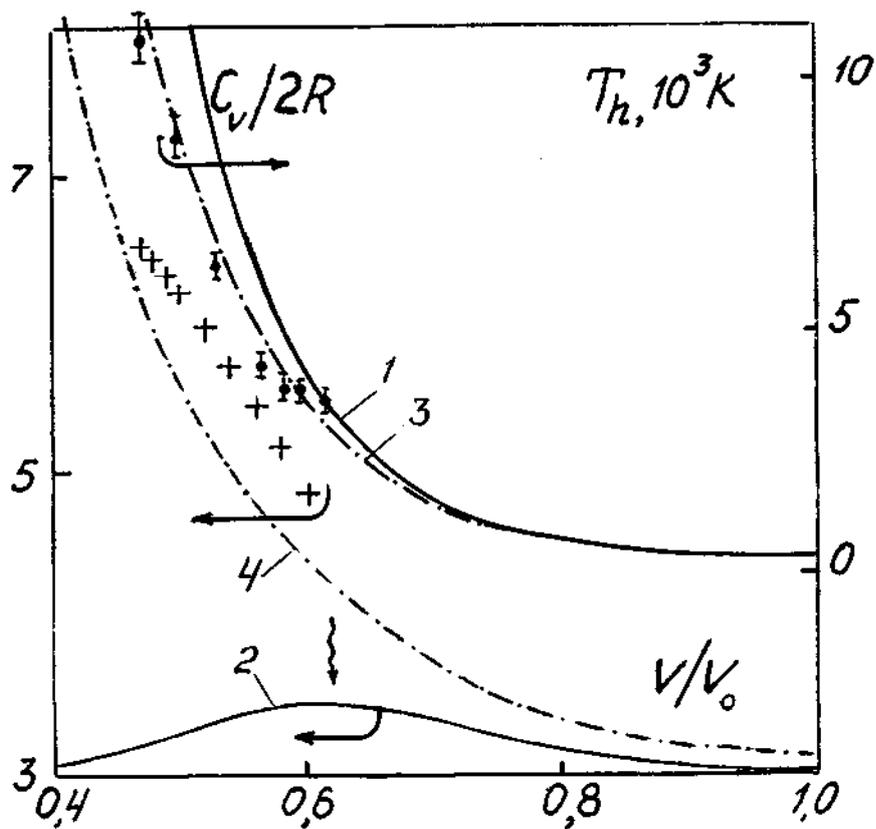


Рис. 8.3. Теплоемкость C_V и температура T_h вдоль ударной адиабаты CsI. R - газовая постоянная; 1,2 - авторский расчет соответственно T_h и C_V без учета электронов; 3,4 авторский расчет соответственно T_h и C_V с учетом электронов; + - эксперимент [61] для C_V ; • - данные для T_h из [62].

приближении (2.3) оказывает малое влияние на ударную сжимаемость, модуль объемного сжатия, коэффициент Грюнайзена, объемный коэффициент теплового расширения и в то же время существенно улучшает соответствие расчетов и эксперимента по температуре и теплоемкости. Этот результат может служить подтверждением того, что различие температуры и теплоемкости для твердого и жидкого CsI обусловлено главным образом вкладом термически возбужденных электронов расплава.

В целом, подытоживая вышеизложенные результаты, можно сказать, что предложенное в предыдущей главе явное выражение для изохорно-изотермического потенциала позволяет рассчитывать термодинамические свойства не только металлов, но и ионного о.ц.к. кристалла иодистого цезия до давлений порядка сотни гигапаскалей и до температур в несколько тысяч градусов.

3.3 Термодинамические свойства валентного кристалла алмаза при высоких давлениях и температурах.

Покажем теперь, что ключевые функции изохорно-изотермического потенциала (18.2) в авторском виде могут быть использованы для описания термодинамических свойств не только металлических и ионных кристаллов, но и валентного кристалла - алмаза.

Необходимые для расчетов термодинамических свойств алмаза по (18.2) исходные данные этого кристалла при комнатных начальных условиях взяты из справочной литературы [65, 93, 94] и наряду с $\theta_0 = 1320$ К из [9] приведены в таблице 3.3.1. С помощью данных этой таблицы определены параметры изохорно-изотермического потенциала (18.2) для алмаза, которые представлены в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.1. Справочные данные для алмаза при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 1$ атм.

θ_0 , К	1320.0
ρ_0 , г/см ³	3.515
C_p , Дж/мольК	6.109
K_t , ГПа	560.0
E_m , кДж/г	0.15826

Таблица 3.3.2. Параметры $F(V, T)$ для алмаза.

a_0	8.282446
q_0 , 1/К	$2.958 \cdot 10^{-6}$
a_x	8.282446
C_1 , ГПа	-27.28853
C_2 , ГПа	348.44318
C_3 , кДж/г	-761.02331

В дальнейшем все расчеты термодинамических свойств алмаза производились только по соответствующим формулам Главы 2 с

опорой лишь на данные этих двух таблиц. Результаты расчетов показаны на рисунках 9.3 -13.3. Обсудим эти результаты.

Для алмаза оказалось достаточным первое приближение a_x в широком диапазоне давлений. Так, на рис. 9.3 показаны расчеты изотерм и ударной адиабаты монолитного алмаза. Здесь же приведены экспериментальные данные по изотермическому [94] и ударноволновому [95] сжатию этого материала. Как видно, расчет практически совпадает с экспериментом обоих типов. Расхождение возникает лишь для ударных давлений около 400 ГПа.

На рис.10.3 показан расчет зависимости скорости ударной волны D от массовой скорости u монолитного и пористого алмаза. Видно, что и здесь теоретический расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом как для монолитного, так и для пористого материала в широком диапазоне переменных. Не останавливаясь подробно на соотношении расчета с экспериментом $m=1.098$ из [96] в связи с малым количеством экспериментальных точек для этой пористости, отметим еще раз, что рассогласование с экспериментом [95] наблюдается лишь для крайних правых точек. При этом расчет с учетом поверхностной энергии пористого образца (пунктирная кривая) и без него (сплошная кривая) практически не различаются.

Итак, наибольшее расхождение расчета и эксперимента [95] наблюдается для монолитных образцов алмаза при давлениях 313 ГПа и особенно 596 ГПа. Эту разницу можно скорректировать путем подгонки a_x , в результате чего согласие расчета и эксперимента улучшается. Но в данном случае эта корректировка представляется малооправданной по следующей причине.

Как хорошо известно, экстраполяция D -и зависимости к значению $u=0$ обычно дает величину D , близкую к объемной скорости звука. Однако в случае монолитного алмаза данные [95] этому правилу не

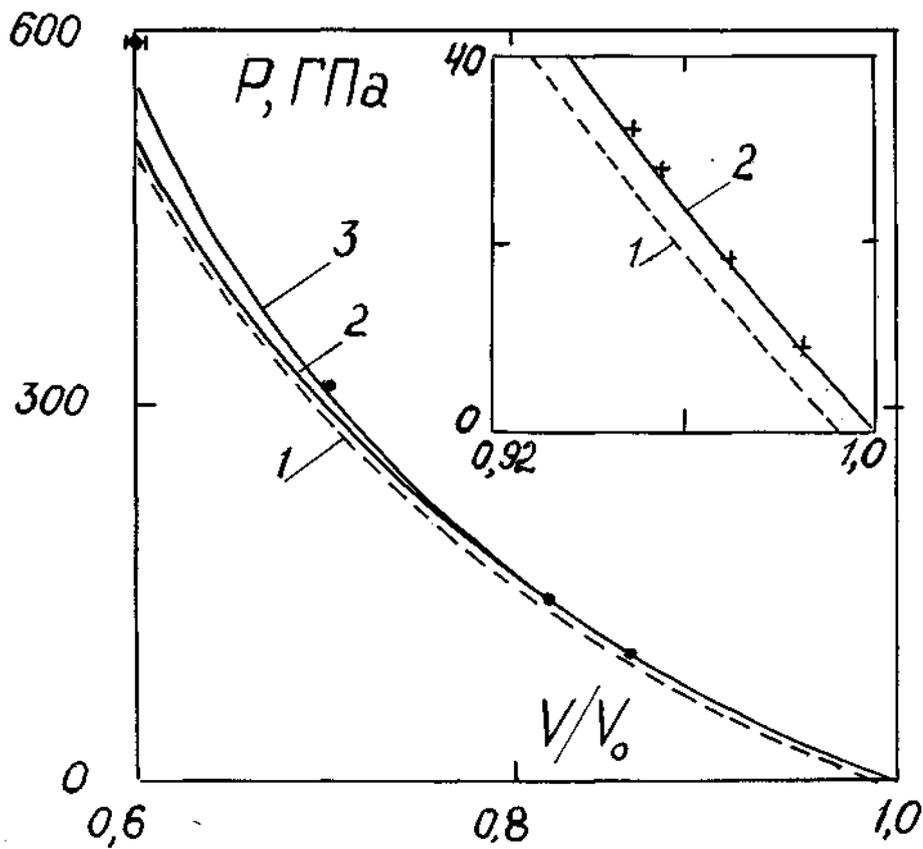


Рис. 9.3 Сжатие монолитного алмаза. 1 - потенциальное давление P_x , рассчитанное по (10.2); 2 - изотерма при $T=300\text{K}$, рассчитанная по (19.2); 3 - ударная адиабата, рассчитанная с использованием (18.2) и (31.2); + - эксперимент [94] по изотермическому сжатию; • - эксперимент [95] по ударному сжатию.

удовлетворяют. На этот факт впервые обращено внимание в [97]. При этом само различие между D и объемной скорости звука истолковано в [97] тем, что максимальные экспериментальные точки [95] относятся к другой фазе углерода. В [97] предполагалось, что этой фазой является металлический углерод. Очевидно, возможно и иное предположение: поскольку температуры ударного разогрева для этих точек заведомо высоки, то этой фазой может быть и алмазная жидкость. Но в любом случае ситуация такова, что крайние точки [95] относятся к другой фазе материала и, следовательно, подгонять величину a_x под эти точки, имея в виду исходную фазу алмаза, некорректно. Более того, в данной ситуации необходимо указать границы области применимости выражения (18.2) с константами из таблицы 3.3.2 для твердого алмаза. Оценим эту область, предполагая, что крайние точки из [95] относятся к алмазной жидкости. Для этого обратимся к рис. 11.3.

На рис. 11.3 линиями 1-3 представлен расчет температур ударного сжатия образцов алмаза различной пористости. Как отмечалось выше, авторские расчеты характеризуют лишь ту фазу материала, в которой он существует при заданных начальных условиях, то есть твердого алмаза. Если же ударная адиабата пересекает границу между твердым телом и жидкостью, то после пересечения, как это уже отмечалось в подобных ситуациях этой главы, расчет значения температур на рис. 11.3 или какого-либо свойства следует относить к гипотетическому перегретому твердому телу, а не к реальной жидкости.

Что же касается границы между твердой и жидкой фазой в координатах температура-давление, то есть кривой плавления $T_m(P)$, то, как известно, долгое время считалось, что эта кривая для углерода имеет отрицательный наклон, как для кривой 4 из

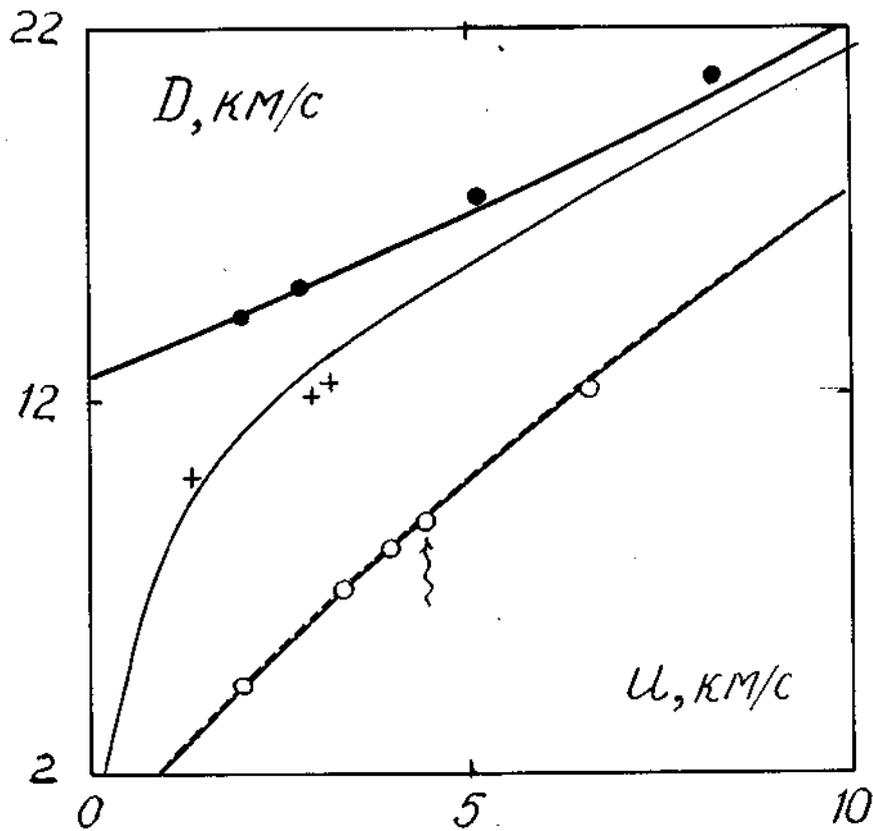


Рис.10.3 Зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости u для алмаза. Точки - эксперимент: • - монолитный и ○ - пористый ($m = 1,85$) алмаз из [95] (волнистая стрелка - начало плавления), + - пористый ($m=1,098$) алмаз из [96]. Сплошные линии - расчет без учета поверхностной энергии образца. Пунктир - расчет с учетом поверхностной энергии пористого образца ($m=1,85$), равной $7,0 \text{ Дж/м}^2$ [93].

[98] (см. рис. 11.3). Однако начиная с [99,100], возобладала противоположная точка зрения. Опираясь на результаты [99,100] и некоторые другие данные, автор [98] предложил ориентировочную зависимость для $T_m(P)$ в виде графика 5. В современных работах приводятся участки кривых плавления, которые в тройной точке имеют положительный наклон, равный 10 ± 20 К/ГПа. Так, наклон графика $T_m(P)$ в теоретических работах [101] и [102] равен соответственно 19К/ГПа, и 10,4 К/ГПа. График $T_m(P)$ из [102] показан линией 6 на рис. 11.3. В работе [103] даются экспериментальные данные для этой величины - 10,2 К/ГПа, и координаты тройной точки $P_{tr} = 13,5 \pm 0,5$ ГПа, $T_{tr} = 4470 \pm 70$ К. Данные работы [103] показаны точкой и линией 7 на рис. 11.3. Как видно на рис. 11.3, совокупность результатов работ [98-103] по кривой плавления позволяет установить точку начала плавления на ударной адиабате 3 пористого алмаза из [95] - как следует из рис. 11.3 плавление наступает при давлении 74 ± 8 ГПа, что соответствует расчетной температуре 5200 ± 400 К. На рис. 10.3 это состояние отмечено волнистой стрелкой. Что же касается области более высоких давлений, достигнутых в [95] для монолитного алмаза, то, очевидно, эта область оказывается для данных [98-103] слишком далекой, чтобы можно было выполнить какую-либо оправданную экстраполяцию. В этой связи логично обсудить ход кривой плавления Линдемана для алмаза.

Как отмечалось в Литобзоре и в параграфе 3.1 этой главы, в эйнштейновской модели твердого тела соотношение Линдемана для температуры плавления T_{mI} включает объем V и характеристическую температуру Эйнштейна θ : $T_{mI} = T_{m0} (V/V_{m0})^{2/3} (\theta/\theta_{m0})^2$, где двойной индекс $m0$ придается величинам у начала кривой плавления. При использовании для θ авторского соотношения (2.2) кривая

плавления Линдемана приобретает вид

$$T_{ml} = T_{mo} (V_{mo}/V)^{2/3} \left[\frac{(a_{mo}-1)(aV_o - V)}{(a-1)(a_{mo}V_o - V_{mo})} \right]^4 \quad (3.3),$$

где $a_{mo} = a(T_{mo})$. Если воспользоваться данными [103], то есть принять, что $T_{mo} = T_{tr} = 4470$ К и рассчитать $V_{mo} = V(P_{tr}, T_{mo})$, то с помощью (18.2), как и в параграфе 3.1, можно представить кривую плавления (3.3) в координатах рис. 11.3, как это показано линией 8 на этом рисунке.

На рис. 11.3 видно, что линия 8 практически совпадает с экспериментом [103] вблизи тройной точки, а ее форма повторяет характер кривой плавления 5 из [98]. Линия Линдемана 8 пересекает ударную адиабату монокристаллического алмаза в точке А (688 ГПа, 8300 К). Однако с учетом результатов работы [78] эту точку следует рассматривать лишь как максимальную оценку начала плавления монокристаллического алмаза в ударной волне. Действительно, в параграфе 3.1, где при подробном сопоставлении экспериментальных данных по плавлению свинца [78] и линии плавления Линдемана для этого металла (см. рис. 2.3а) отмечалось, что линия плавления Линдемана дает ощутимое по сравнению с экспериментом завышение температуры плавления уже при 100 ГПа. Очевидно, что с увеличением давления линия Линдемана может приводить к большой погрешности. В этой связи установление границы области применимости выражения (18.2) с константами из таблицы 3.3.2 для твердого алмаза в области максимальных давлений из [78] по-прежнему затруднительно.

Таким образом, на основании рисунков 9.3-11.3 можно сказать, что предлагаемый изохорно-изотермический потенциал для твердого алмаза согласуется с экспериментом по статическому и ударному

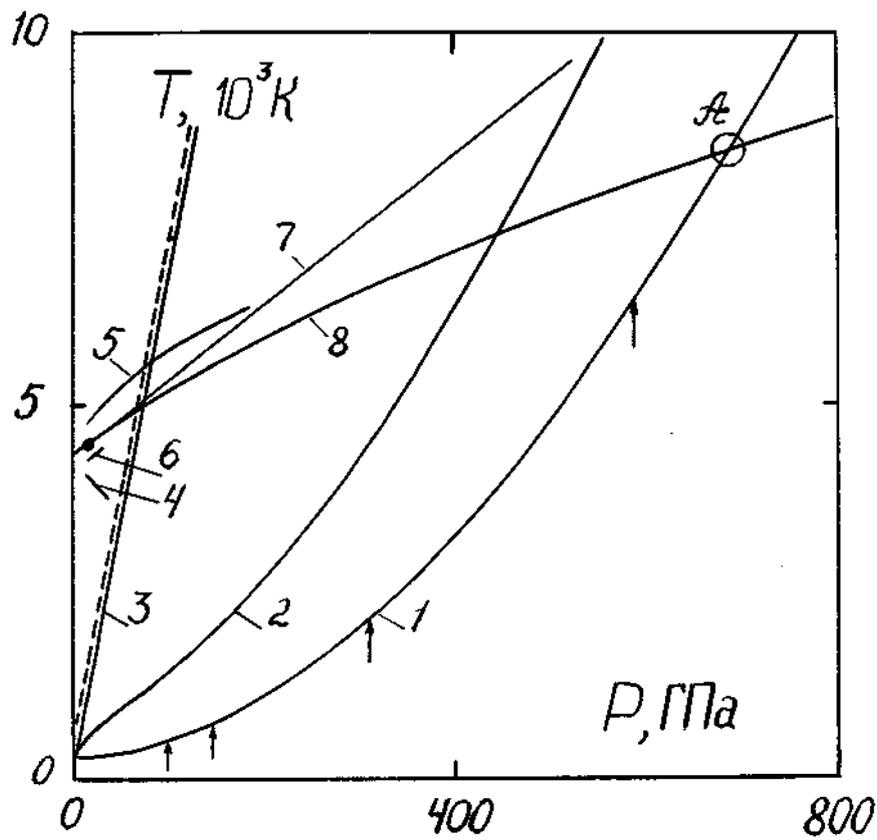


Рис.11.3. Температура ударного сжатия 1-3 и кривые плавления 4-8 алмаза. 1 - монокристаллический алмаз (стрелками отмечены значения давлений из [95]), 2 - пористый ($m=1,098$) алмаз, 3 - пористый ($m=1,85$) алмаз. Расчет 1-3 без учета поверхностной энергии образца. Пунктир - расчет с учетом поверхностной энергии пористого образца с пористостью $m = 1,85$. Кривые плавления: 4, 5 - [98]; 6 - [102]; 7 - [103]; 8 - расчет линии Линдемана по (3.3).

сжатию по крайней мере в диапазоне давлений $0 \div 74$ ГПа и температур $300 \div 5200$ К.

В заключение обсудим для алмаза величину эффекта, связанную с введением температурной составляющей характеристической температуры $M \neq 0$ согласно (24.2). Как отмечалось в параграфе 2.4, "переключение" комплекта формул (24.2)-(29.2) на случай $M=0$ практически осуществляется тем, что в (21.1) следует считать температуру T постоянной, равной T_0 . При этом оказывается $a(T) \equiv a(T_0) = const$, что согласно (24.2) дает $M = -(\partial \ln \theta / \partial \ln T)_V \equiv 0$.

Очевидно, что при $M=0$ формула (18.2) представляют собой модель Эйнштейна для твердого тела в квазигармоническом приближении, где коэффициент Грюнайзена зависит лишь от объема. Соответственно произведение температуры на частную производную энтропии (30.2) по температуре дает эйнштейновскую теплоемкость $C_V(T)$ при постоянном объеме. Эта кривая, рассчитанная при $M=0$ показана линией 1 на рис. 12.3. Соответствующие вычисления теплоемкости при постоянном давлении $C_P(T)$ показаны линией 2. Если же вычисления вести при M не равном нулю, то расчетные зависимости C_V и C_P в масштабе рис. 12.3 оказываются не отличимы от соответствующих линий 1 и 2.

На рис. 12.3 представлены также экспериментальные данные для $C_P(T)$ для алмаза, приведенные в [93]. Как видно, теория дает удовлетворительные результаты, начиная с температур ≈ 200 К. При низких по сравнению с θ_0 температурах, как и следовало ожидать при использовании приближения Эйнштейна, теоретическая зависимость $C_P(T)$ дает слишком быстрое уменьшение теплоемкости.

Таким образом, предложенная схема дает удовлетворительные результаты по теплоемкости алмаза в диапазоне температур

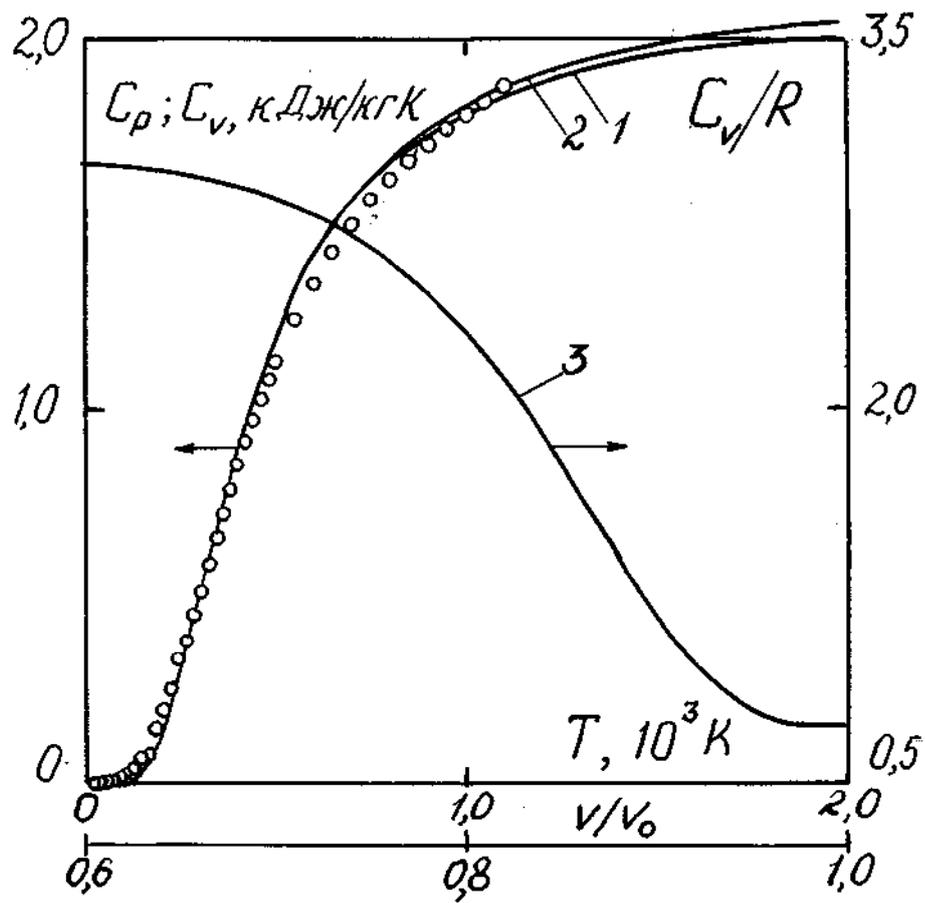


Рис.12.3. Теплоемкости твердого алмаза . 1 - расчет C_V при $V=V_0$; 2 - расчет C_p при атмосферном давлении; о - экспериментальные данные, представленные в [8]; 3 - расчет приведенной теплоемкости C_V/R вдоль ударной адиабаты (R - газовая постоянная).

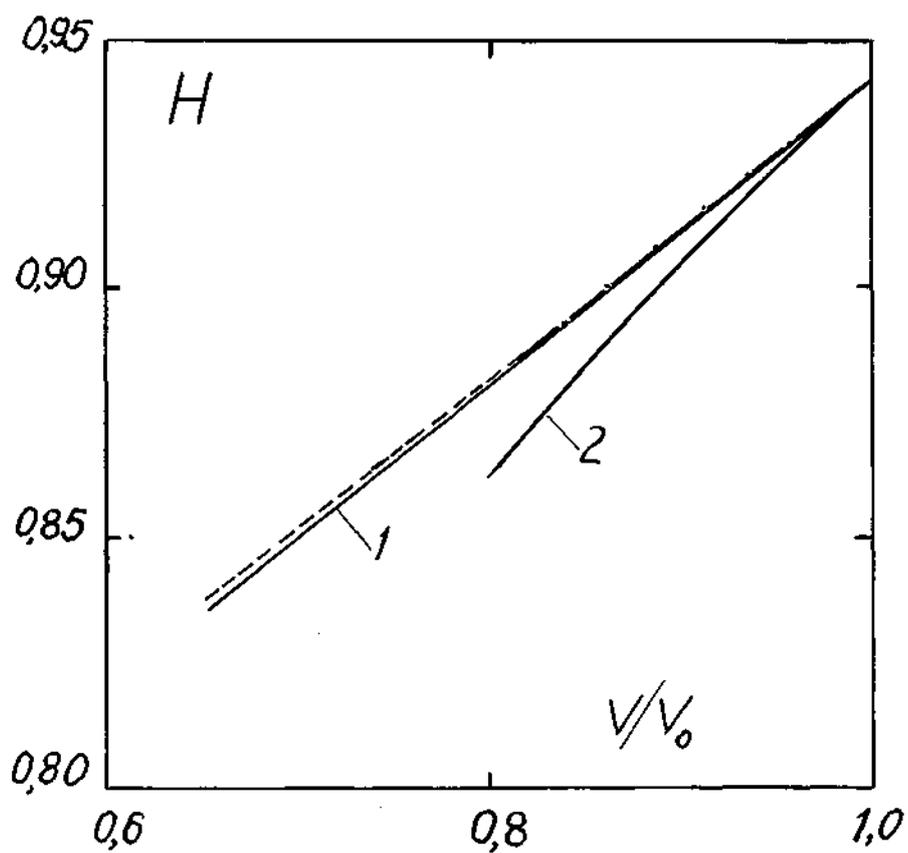


Рис. 13. 3. Функция Грюнайзена H (29.2) вдоль ударных адиабат алмаза. Расчет H при $M \neq 0$ для монолитного - 1 и пористого ($m=1,85$) -2 алмаза . Пунктир и штрихпунктир - то же в приближении $M = 0$.

$\approx 200-1200\text{K}$, причем роль функции M здесь невелика.

Вклад функции M становится заметным лишь при более высоких температурах. Так, на рис. 13.3 показан расчет функции Грюнайзена $H(V, T)$ (29.2) вдоль ударных адиабат при условии $M \neq 0$ (сплошные линии) и в приближении $M=0$ (пунктирная линия для монолитного и штрихпунктирная для пористого $m=1,85$ алмаза). Однако следует и на этот раз отметить, что для алмаза и здесь эффект невелик, составляя около 3%. В соответствии с этим расчет температур ударного сжатия алмаза, представленный на рис. 11.3, мало чувствителен к условию $M \neq 0$. Так, в масштабе рис. 11.3 зависимости $T(P)$ вдоль ударных адиабат при $M=0$ и $M \neq 0$ не различаются.

Отметим, что незначительное влияние температурной поправки для алмаза, связанное с коэффициентом M , определяется параметром q_0 и обусловлено его малой величиной (см. табл. 3.3.2) для алмаза. Для других материалов это условие может не выполняться.

Таким образом, подытоживая результаты этого параграфа, можно заключить, что выражение для изохорно-изотермического потенциала (18.2) позволяет достоверно рассчитывать термодинамические свойства алмаза в диапазоне давлений от нуля до сотен гигапаскалей и температур от комнатной до 5000 К.

Как известно, валентный кристалл алмаза является уникально жестким материалом. Другой крайностью - необычайно сжимаемым кристаллом является молекулярный твердый водород. Рассмотрим в заключение Главы 3 интерпретацию изотермического сжатия молекулярного кристалла твердого водорода в рамках той же схемы, что и для металлических, ионных и валентных кристаллов.

3.4. Изотермическое сжатие молекулярного кристалла твердого водорода.

Как хорошо известно, изучение поведения твердого водорода при высоких давлениях представляет собой весьма обширную область научной деятельности. Этой проблеме и в частности уравнению состояния данного материала посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, в которых получены важные результаты [15], [104-117]. Тем не менее состояние дел здесь таково, что до сих пор ощущаются трудности при теоретическом описании термодинамических свойств твердого водорода. Так, например, в доступной литературе не обнаружено удобного выражения для изохорно-изотермического потенциала, которое позволяло бы с единой точки зрения интерпретировать весь комплекс экспериментальных результатов по термодинамическим свойствам молекулярного твердого водорода при давлениях, начиная с единиц гигапаскалей.

Оказывается, однако, что выражение для изохорно-изотермического потенциала (18.2) и процедура калибровки потенциала из параграфа 2.5 позволяют количественно интерпретировать такие термодинамические свойства молекулярного твердого водорода, как модуль объемного сжатия, теплоемкость, коэффициент теплового расширения, коэффициент Грюнайзена и т. д. в диапазоне давлений от единиц до десятков гигапаскалей. Но, как подчеркивалось в [15], молекулярные кристаллы имеют ряд особенностей, которые требуют определенных оговорок при использовании для их описания дебаевского или эйнштейновского приближений. Поэтому прежде, чем обсуждать результаты применения

(18.2), рассмотрим некоторые особенности, возникающие при использовании квазигармонического приближения в случае кристалла молекулярного водорода.

Начнем с того, что молекулярный кристалл твердого водорода - это хрестоматийный пример так называемых квантовых кристаллов. Этот кристалл состоит из молекул малой массы, которые связаны слабыми силами. Поэтому оказывается, что амплитуда колебаний атомов сравнима с межмолекулярным расстоянием, что затрудняет безоговорочное использование гармонического или квазигармонического приближений. Применимость этих приближений для динамики решетки сжатого молекулярного водорода специально исследовалось в [104,105]. Прочитав здесь вкратце основные тезисы из анализа [15] и [104] применительно к модели кристалла молекулярного водорода в эйнштейновском приближении, не затрагивая вопросов о фазовых переходах твердого молекулярного водорода, например, в металлическую или жидкую фазу.

Итак, как только что отмечалось, межмолекулярные силы в молекулярном кристалле невелики - они гораздо меньше мощных внутримолекулярных сил взаимодействия атомов, составляющих молекулу. Поэтому простейшее приближение для твердого молекулярного водорода заключается в представлении колебаний атомов совокупностью нормальных колебаний решетки, в узлах которой находятся точечные частицы. Эти точечные частицы представляют собой жесткие, невращающиеся и без внутренних колебаний двухатомные молекулы.

Если же принимать во внимание вращения и внутримолекулярные колебания молекул, то связанные колебания атомов следует рассматривать как совокупность нормальных колебаний решетки (в узлах которой находятся двухатомные молекулы), колебаний атомов

внутри молекул и несвободных вращений молекул. Такие колебания являются промежуточным случаем между двумя предельными моделями.

В первой модели вращение молекул рассматривается как свободное и независимое от колебаний атомов в молекуле и колебаний решетки.

Во второй модели, с невращающимися молекулами, все степени свободы атомов рассматриваются как колебательные, описываемые дебаевским или эйнштейновским приближением.

При этом слагаемые термодинамических функций, связанные с тепловым движением атомов, в этих двух моделях могут значительно различаться.

Здесь следует еще раз подчеркнуть, что при давлениях меньше приблизительно 3 ГПа энергия нулевых колебаний перестает быть малой поправкой к потенциальной энергии взаимодействия молекул. Следовательно, при малых давлениях обе модели должны применяться осмотрительно. Тем не менее в области больших давлений (больших сжатий) применение квазигармонического приближения для твердого молекулярного водорода оправдано. Так, в [104] показано, что в области сильно сжатого молекулярного водорода ($V \sim 20 - 50$ а. е. / атом) отношение амплитуды колебаний к межмолекулярному расстоянию составляет меньше 5%. Поэтому в области больших сжатий и невысоких температур можно считать обоснованным использование обеих моделей - условно говоря с вращающимися и невращающимися молекулами. При этом тепловые составляющие в обоих случаях, как обычно для квазигармонического случая, оказываются меньше потенциальных, в связи с чем принимается, что потенциальная энергия $E_X(V)$ молекулярного кристалла водорода одинакова для обеих моделей.

В случае свободно вращающихся молекул изохорно-

изотермический потенциал $F(V, T)$ помимо потенциальной $E_x(V)$ и решеточной тепловой части $F_{tl}(V, T)$ содержит функции, характеризующие вращение молекул $F_{tr}(V, T)$ и колебания атомов внутри молекул $F_{tv}(V, T)$

$$F(V, T) = E_x(V) + F_{tl}(V, T) + F_{tr}(V, T) + F_{tv}(V, T) \quad (4.3).$$

Для модели с невращающимися молекулами изохорно-изотермический потенциал $F(V, T)$

$$F(V, T) = E_x(V) + F_t(V, T) \quad (5.3).$$

содержит помимо $E_x(V)$ только одну тепловую составляющую - функцию $F_t(V, T)$, которая, как отмечалось, не совпадает с тепловыми членами из (4.3).

В научной литературе используются обе модели. При этом, как отмечалось в [106], термодинамический потенциал молекулярного водорода не может быть рассчитан с необходимой точностью. Поэтому в теоретическом плане чаще всего прибегают к полуэмпирическому описанию, как, например, в [106]. В этой работе использована модель, где учитывается вращение молекул.

В последнее время интенсивное развитие и применение техники алмазных наковален обусловило появление экспериментальных данных по целому комплексу термодинамических свойств твердого молекулярного водорода при высоком давлении [107]. При обработке экспериментальных данных в этой работе используется вторая модель (5.3), в которой тепловые члены трактуются в дебаевском приближении.

Заметим однако, что в обеих этих работах, пожалуй, самая

большая неопределенность связана с вопросом об объемной зависимости потенциальной энергии. Действительно, в [106] объемная зависимость характеристической дебаевской температуры в F_{t1} из (4.3) получалась дифференцированием потенциальной энергии по объему. Но при этом для потенциальной функции использовано выражение (50.0), которое применительно к молекулярному водороду содержит пять эмпирических констант [106].

Для описания экспериментальных данных авторы [107] неоднократно использовали различные модельные соображения, касающиеся потенциальных функций. Так, в частности для модуля объемного сжатия опосредовано применялось выражение для потенциальной энергии, подобное (44.0), или же экспериментальная зависимость модуля объемного сжатия просто аппроксимировалась квадратичной функцией давления. Наконец, отметим, что в [108, 113] для уравнения состояния твердого водорода использовался потенциал Берча-Мурнагана (49.0).

Что же касается расчетов потенциальных функций с помощью межмолекулярных потенциалов, развитых в 70-80 годах (см., например, [109, 110]) в области низких давлений, то, как подчеркивалось в [108], многие из них не выдержали проверку экспериментальными данными, полученными в последнее время с помощью техники алмазных наковален. В частности расчетные изотермы [109, 110] твердого молекулярного водорода в области давлений 10-40 ГПа оказались завышенными на 20-30 % по сравнению с экспериментальными.

Таким образом, для объемной зависимости потенциальной энергии, а следовательно и для других термодинамических потенциалов молекулярного твердого водорода до настоящего

времени нет устоявшегося общепринятого выражения. В этой ситуации представляется вполне оправданной попытка использовать изохорно-изотермический потенциал (18.2).

Очевидно, использование (18.2) означает принятие второй модели (5.3) с невращающимися молекулами, причем не в дебаевском, а в эйнштейновском приближении системы независимых осцилляторов с авторским видом ключевых функций для потенциальной энергии $E_X(V)$ (8.2) и характеристической температуры $\theta(V, T)$ (2.2). Однако, в связи с альтернативой (4.3) и (5.3) и выбором (5.3), учет температурной зависимости θ в (2.2) представляется величиной так сказать второго порядка малости и, следовательно, малооправданным. Поэтому с целью максимальной простоты и ясности конечных результатов примем еще одно упрощение.

Будем считать, что для молекулярного твердого водорода характеристическая температура θ является функцией только V . Как отмечалось в параграфе 2.4, а также в предыдущем параграфе, это упрощение сводится к тому, что в формуле (21.1) для параметра ангармоничности a температуру T следует считать постоянной, равной T_0 , что делает θ функцией только одной переменной и тем самым превращает вспомогательную функцию M из (24.2) в тождественный ноль. В остальном формальная канва и в том числе авторский вид ключевых функций E_X и θ остаются без изменений, а сам изохорно-изотермический потенциал (18.2) по существу становится тождественен приближению Эйнштейна (9.0), где характеристическая температура $\theta(V, a(T_0))$ зависит только от объема.

Наконец, заметим, что характеристическая температура колебаний атомов в молекуле водорода θ_V достаточно высока (см. [15]) - она составляет величину $\theta_V = 6100$ К. Поэтому, если

ограничиться случаем температур $T \ll \theta_V$, то изохорно-изотермический потенциал (18.2) будет представлять собой простейшее эйнштейновское приближение для кристалла твердого водорода, в узлах которого находятся невращающиеся, без внутренних колебаний двухатомные молекулы водорода.

Построим теперь в этом приближении изохорно-изотермический потенциал (18.2) для твердого молекулярного водорода, а затем рассмотрим авторскую интерпретацию литературных экспериментальных данных по теплофизическим свойствам этого молекулярного кристалла.

Построение (18.2) начнем с того, что выберем начальные условия (V_0, T_0, P_0) в области сильных сжатий твердого молекулярного водорода и вычислим в этом состоянии параметр ангармоничности a (21.1). Как неоднократно отмечалось, для этого необходимо знать пять термодинамических свойств в точке (T_0, P_0) : коэффициент объемного расширения β , теплоемкость при постоянном давлении C_p , изотермический модуль объемного сжатия K_t , удельный объем V_0 и характеристическую температуру θ_0 . Указанных свойств достаточно и для определения функции характеристической температуры (2.2). Все эти "инсталляционные" термодинамические величины β , C_p , K_t , V_0 , θ_0 для молекулярного твердого нормального ($n\text{-H}_2$) водорода в области больших сжатий можно непосредственно найти в [107].

В работе [107] с использованием техники алмазных наковален экспериментально определена изотерма $P(V)$ при температуре $T_0 = 295$ К, а также объемные зависимости $\theta(V)$, $\Gamma(V)$, $K_S(V)$, $C_V(V)$, $C_p(V)$ и $\beta(V)$ вдоль этой изотермы в диапазоне объемов $2,44 \leq V \leq 3,79$ см³/г. В соответствии с этим в таблице 3.4.1. приведены искомые значения удельного объема V_0 , изотермического модуля объемного

сжатия K_t , теплоемкости при постоянном давлении C_p и коэффициента объемного сжатия β в самом нижнем по давлению термодинамическом состоянии $P_0 = 6,4$ ГПа, $\rho_0 = 1/V_0 = 0,2639$ г/см³ и $T_0 = 295$ К из [107].

Таблица 3.4.1.

Термодинамические свойства твердого молекулярного нормального ($n\text{-H}_2$) водорода в термодинамическом состоянии $T_0 = 295$ К; $P_0 = 6,4$ ГПа [107].

V_0 , см ³ /г	3,7894
K_t , ГПа	18,7
C_p , Дж/мольК	21,36
β , 10^{-6} /К	239,0
θ_0 , К	543,0

В этой же таблице приведено значение характеристической температуры Эйнштена $\theta_0 = 0,75\theta_D$, где θ_D - характеристическая температура Дебая. В качестве θ_D использовано значение $\theta_D = 724$ К - величина характеристической температуры Дебая в точке ($T_0 = 295$ К; $P_0 = 6,4$ ГПа) из [107].

Используя величины таблицы 3.4.1., рассчитаем объемную зависимость характеристической температуры по авторской формуле (2.2) и сопоставим результат с литературными данными.

Авторский результат представлен линией 1 на рис. 14.3. При этом переход от эйнштейновской температуры θ (2.2) к дебаевской

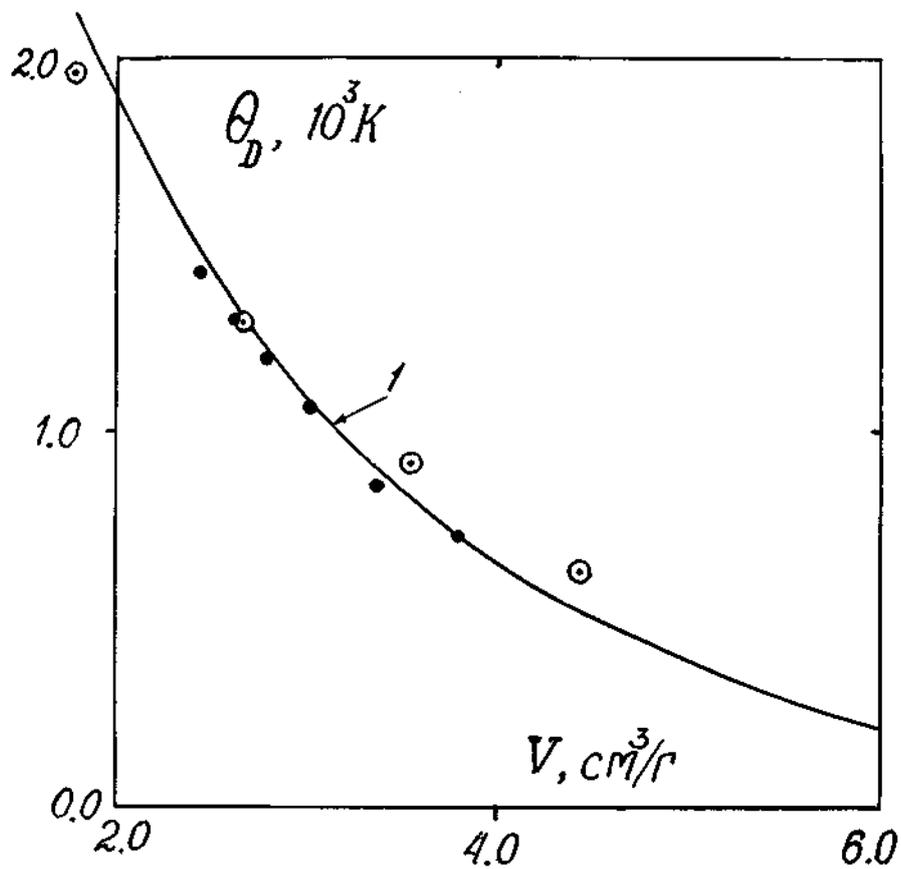


Рис. 14.3 Объемная зависимость характеристической температуры Дебая $\theta_D = \theta / 0,75$ для молекулярного кристалла нормального водорода. 1 - расчет $\theta(V)$ при $T=295K$ с помощью (2.2), $\theta_D = \theta / 0,75$; • - экспериментальные значения θ_D при $T=295K$ из [107]; ⊙ - теоретический расчет $\theta_D(V)$ из [104].

θ_D осуществлялся, как и ранее, делением на постоянный коэффициент $\theta_D = \theta / 0,75$. На этом же рисунке точками представлены остальные пять экспериментальных значений $\theta_D(V)$ из [107], а также результаты теоретических расчетов $\theta_D(V)$ из [104]. Видно, что все три результата практически совпадают между собой. Обсудим некоторые выводы, следующие из этого совпадения.

Как отмечалось в начале этого параграфа, в [104] обоснована область сжатий, где применение гармонического приближения является правомерным. Сам же расчет $\theta_D(V)$ в [104] выполнен не в приближении парного взаимодействия молекул, как обычно, а в приближении трехчастичного взаимодействия. Фактически современные экспериментальные данные [107] являются подтверждением правильности предпосылок и уточненных теоретических расчетов работы [104].

Заметим далее, что отсюда следуют два важных вывода применительно к авторской трактовке. Во-первых, справедливость дебаевского приближения с зависящей от объема характеристической температурой в данном случае означает одновременно и правомерность применения изохорно-изотермического потенциала в квазигармоническом приближении, то есть потенциала типа (3.0) для твердого водорода в исследуемой области сжатий. Во-вторых, совпадение авторского графика (2.2) с данными [107] и [104] на рис. 14.3 позволяет надеяться, что в рассматриваемой области окажется приемлемой не только дебаевская модель, но и простейшая эйнштейновская модель твердого водорода (9.0) с невращающимися, без внутримолекулярных колебаний молекулами водорода. Иными словами, анализ данных, представленных на рис. 14.3, дает основание полагать, что изохорно-изотермический потенциал (18.2) с авторскими ключевыми функциями потенциальной энергии и

характеристической температуры, окажется хорошим приближением для молекулярного кристалла твердого водорода в диапазоне объемов обозначенных в [104] - $V \approx 20 \div 50$ а. е. / атом, что соответствует $V \approx 1,8 \div 4,43$ см³/г и температур до 300 К. Этот вывод детально подтверждается последующими рисунками.

Так, на рисунке 15.3 показан авторский расчет объемной зависимости коэффициента Грюнайзена по формуле (22.1) с использованием данных таблицы 3.4.1. Здесь же показаны экспериментальные значения этой величины из [107]. Как видно, небольшое ($\sim 10\%$) различие наблюдается лишь для первой точки; остальные же пять точек практически лежат на авторском графике (22.1) - линии 1.

Прежде чем продолжить сравнение авторских результатов с данными [107] выполним калибровку потенциала (см параграф 2.5) по изотерме $P(V)$ из [107]. Результаты этой калибровки в виде комплекта констант для изохорно-изотермического потенциала (18.2) молекулярного твердого водорода приведены в Приложении В. С использованием этих констант были рассчитаны объемные зависимости адиабатического модуля объемного сжатия $K_S(V)$, теплоемкости при постоянном объеме $C_V(V)$ и коэффициента объемного расширения $\beta(V)$ при температуре $T = 295$ К. Сравним эти расчеты с экспериментом [107].

Авторский расчет $K_S(V)$ показан линией 2 на рис. 15.3. Соответственно на рис. 16.3 линией 1 показан расчет $C_V(V)$, а линией 2 представлен авторский расчет $\beta(V)$. Здесь же точками представлены экспериментальные результаты $K_S(V)$, $C_V(V)$, $\beta(V)$ из [107]. Как видно на этих рисунках, авторский расчет термодинамических свойств практически совпадает с экспериментом [107].

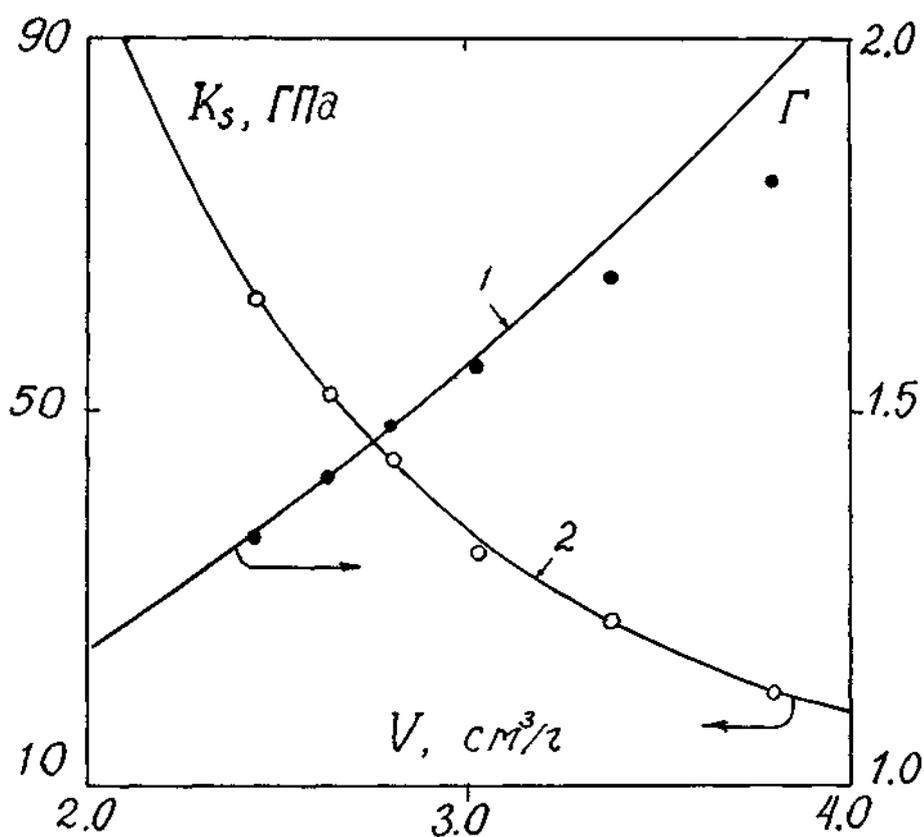


Рис. 15.3. Коэффициент Грюнайзена Γ и адиабатический модуль объемного сжатия K_S молекулярного кристалла водорода вдоль изотермы $T = 295$ К. 1 - расчет $\Gamma(V)$ по формуле (22.1); 2 - авторский расчет $K_S(V)$ с использованием (18.2); • - экспериментальные данные для Γ из [1071]; ○ - экспериментальные данные для K_S из [1071].

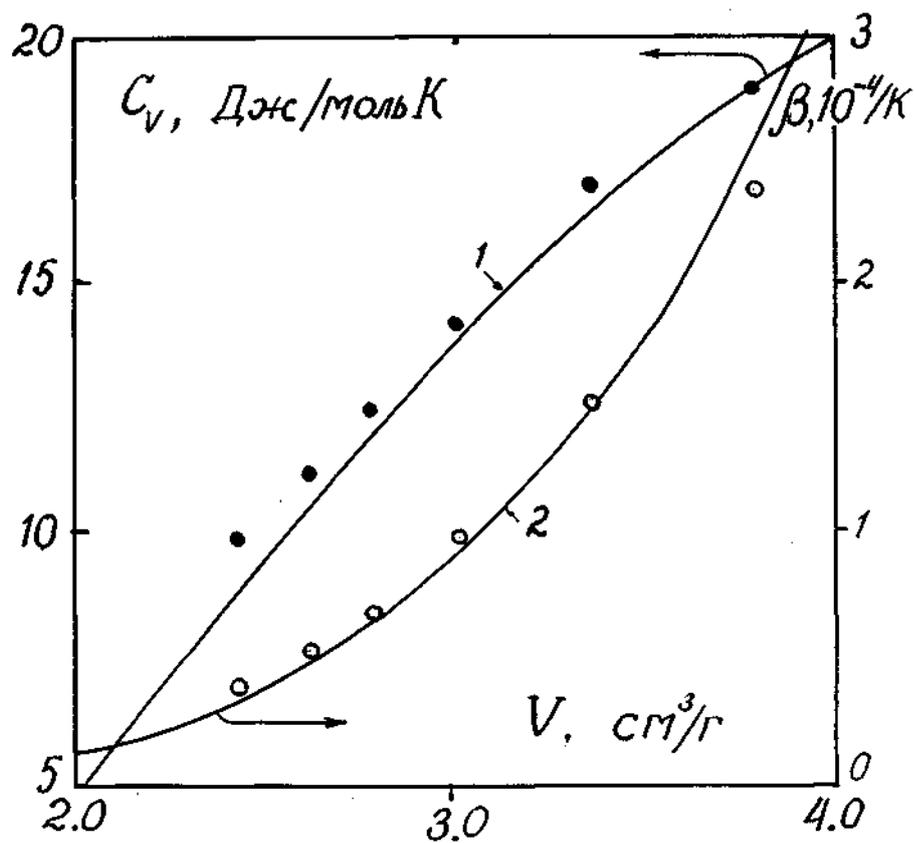


Рис. 16.3. Теплоемкость при постоянном объеме C_V и объемный коэффициент теплового расширения β молекулярного кристалла водорода вдоль изотермы $T = 295$ К. 1 - авторский расчет $C_V(V)$ с использованием (18.2); 2 - авторский расчет $\beta(V)$ с использованием (18.2); • - экспериментальные данные для C_V из [107]; ○ - экспериментальные данные для β из [107].

Обсудим область использования изохорно-изотермического потенциала $F(V, T)$ (18.2) молекулярного твердого нормального ($n\text{-H}_2$) водорода на примере термического уравнения состояния $P(V, T) = -\partial F/\partial V$ (см. формулы 19.2 и 26.2).

На рис. 17.3 линией 1 показана авторская изотерма $P(V, 295\text{K})$. Здесь же точками представлена экспериментальная изотерма [107], которая служила эталоном при калибровке потенциала. Рассмотрим экстраполяцию изотерм в сторону больших и малых объемов, сопоставляя авторские расчеты с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными вне области объемов $2,44 \leq V \leq 3,79 \text{ см}^3/\text{г}$.

На рис. 17.3 крестами представлена экспериментальная изотерма при температуре 295 К [108], на которой объем достигает $2 \text{ см}^3/\text{г}$. Как видно, авторская изотерма 1 хорошо согласуется с экспериментом [108] до 40 ГПа.

На рис. 18.3 сплошной линией показана изотерма (19.2) в области мегабарных давлений, где в последнее время проведены экспериментальные измерения изотермического сжатия твердого водорода при 300 К [111]. На рис. 18.3 видно, что авторская изотерма практически совпадает с экспериментальными данными и в этой области давлений. Таким образом, рис. 17.3 и 18.3 свидетельствуют, что изотерма (19.2) для твердого молекулярного водорода оказывается достоверной вплоть до давлений $\approx 110 \text{ ГПа}$ и объемов $1,4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Заметим, что хорошие результаты при экстраполяции в сторону больших сжатий можно было ожидать. Действительно, как подчеркивалось выше, для твердого водорода квазигармоническое приближение надежнее именно при достаточно сильном сжатии [104]. Результаты работы [104] позволяют обозначить границу области

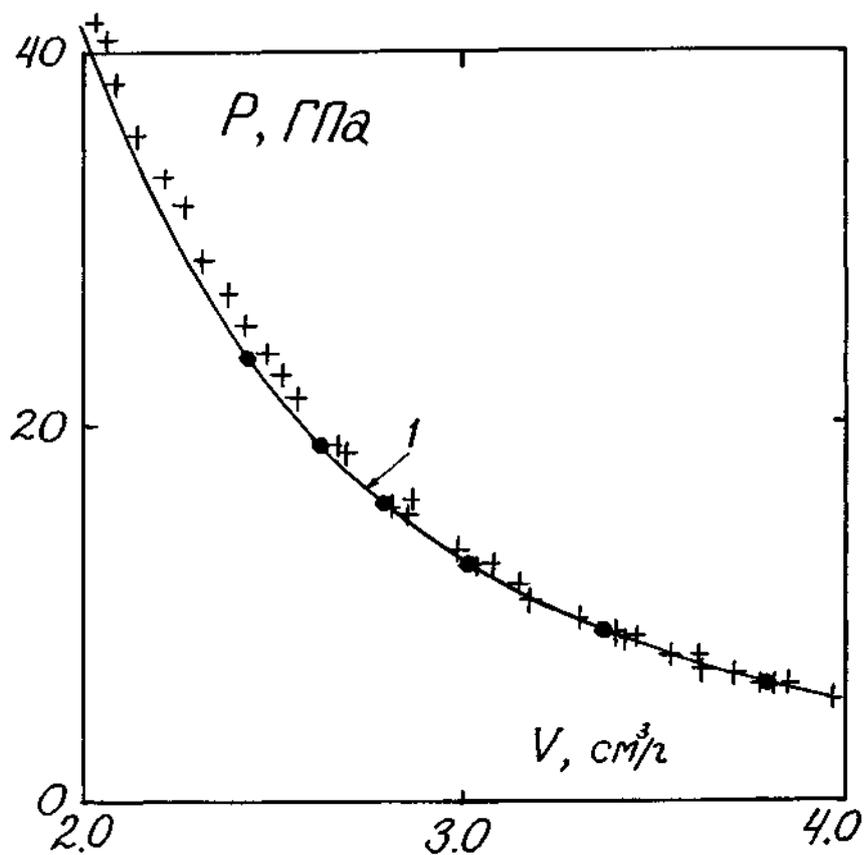


Рис. 17.3. Зависимость давления P от объема при изотермическом ($T = 295$ К) сжатии молекулярного кристалла нормального водорода. ● - экспериментальная изотерма из [107], служившая эталоном при калибровке потенциала; 1 - расчетная изотерма (19.2) при значении подгоночного параметра $a_x = 3,4$; + - экспериментальная изотерма из [108].

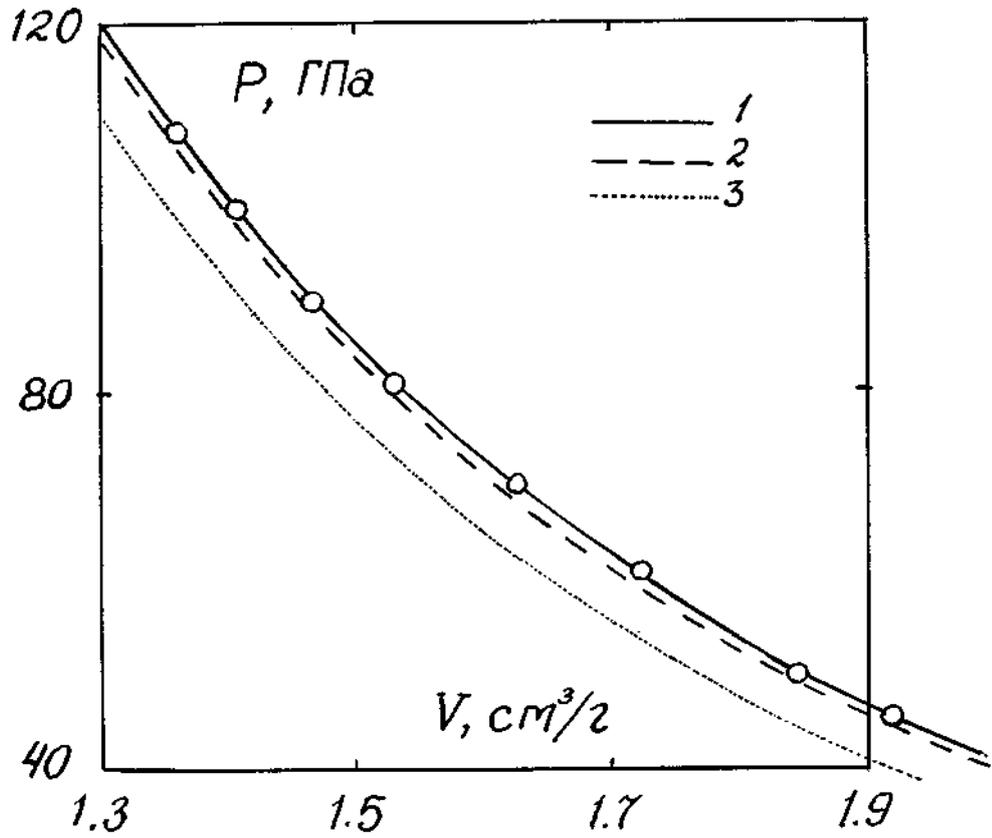


Рис. 18.3. Изотермическое сжатие кристалла молекулярного водорода в мегабарной области давлений. \circ - эксперимент [111] при $T_0 = 300\text{K}$; 1 - изотерма (19.2) при $T_0 = 300\text{K}$; 2 - нулевая изотерма Эйнштейна P_{xe} , то есть изотерма (19.2) при $T_0 = 0\text{K}$: $P_{xe} = P(V, 0) = P_x + 3R\Gamma(V, 0)\theta(V, 0)/2$; 3 - потенциальное давление $P_x(V)$ (10.2).

сильных сжатий при температурах до $\approx 300\text{K}$. Это объемы, начиная с граничного объема $V_g \approx 4 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, если экстраполяция авторского уравнения состояния в область больших сжатий можно считать оправданной, что и подтверждается предыдущими рис. 17.3 и 18.3, то возможность экстраполяции изотермы 1 в область $V > V_g$, очевидно, может привести к неправильным результатам. Оценим область больших объемов, где погрешности становятся неприемлемыми. Для этого обратимся к рис. 19.3.

На рис. 19.3 показаны точки экспериментальной изотермы нормального ($n\text{-H}_2$) твердого водорода при $T_0 = 4,2 \text{ K}$ из работы [112], а также авторская изотерма (19.2) - линия 1 при этой же $T_0 = 4,2 \text{ K}$ температуре. Кроме этого, здесь же показан график потенциального давления $P_x(V)$ (10.2) - график 2 в области малых давлений, при которых получены экспериментальные точки [112]. Видно, что расчетная изотерма 1 совпадает с экспериментом [112] вплоть до объемов $\approx 6 \div 7 \text{ см}^3/\text{г}$. Это означает, что экстраполяция авторского термического уравнения состояния дает точные результаты при уменьшении давления от $\approx 6 \text{ ГПа}$ до $\approx 0,5 \text{ ГПа}$ и температур от 295 K до $4,2 \text{ K}$. В то же время на этом рисунке видно, что в области объемов $\approx 9 \text{ см}^3/\text{г}$ на расчетной изотерме 1 начинается сильный, не соответствующий реальности рост давления.

Очевидно, разрыв на изотерме связан с особой точкой $V = aV_0$, что подробно обсуждалось в главе 2 при рассмотрении области применимости изохорно-изотермического потенциала (18.2) с ключевыми функциями потенциальной энергии и характеристической температуры в авторском виде (см. параграф 2.1, 2.2 а также параграф 2.4). Разрыв на изотерме 1 рис. 19.3 может служить конкретной иллюстрацией общей ситуации. Действительно, термическое уравнение состояния (26.2) есть

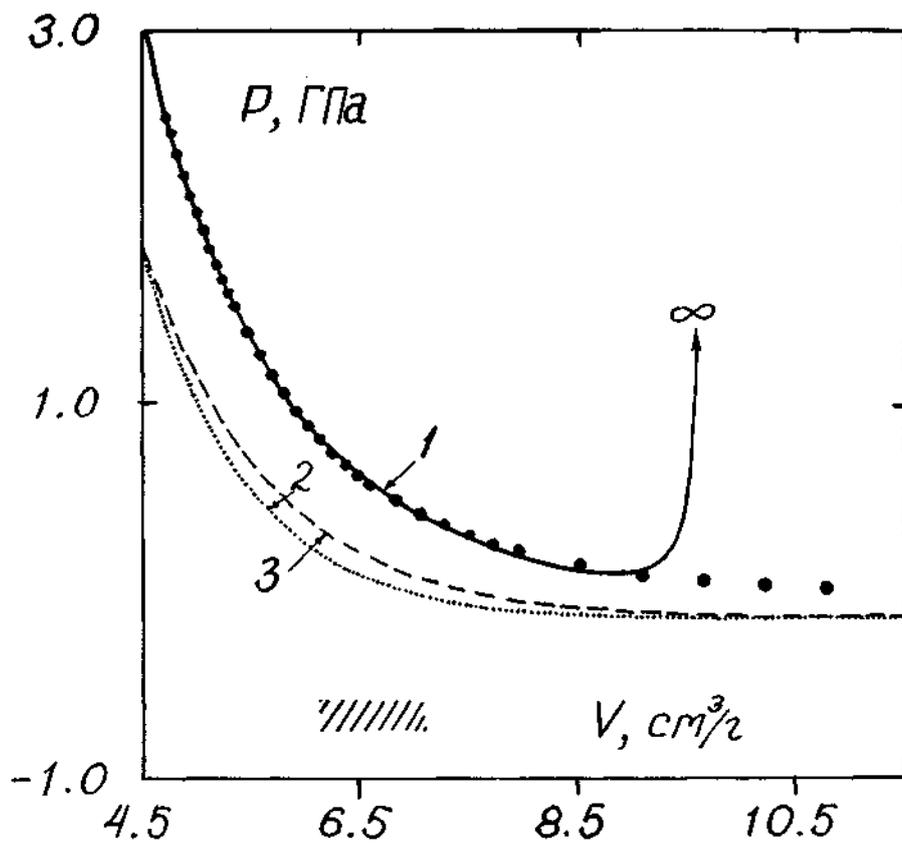


Рис. 19.3. Изотермическое сжатие молекулярного кристалла нормального водорода в области больших объемов при температуре 4,2 К. • - экспериментальная изотерма из [112]. 1 - изотерма (19.2) при $T = 4,2 \text{ К}$; 2 - потенциальное давление P_x (10.2); 3 - потенциальное давление, рассчитанное по формулам [106].

$$P(V, T) = P_x(V) + 3RT\theta[1/2 + 1/(\exp(\theta/T) - 1)]/V,$$

где потенциальное давление P_x , коэффициент Грюнайзена Γ и характеристическая температура θ заданы соответственно формулами (10.2), (22.1) и (2.2):

$$\begin{aligned} P_x &= C_1 F_x(x) + C_2 \\ \Gamma &= 2/3 - 2/(1 - aV_0/V) \\ \theta &= \theta_0 [(a - V/V_0)/(a - 1)]^2 (V_0/V)^{2/3} \end{aligned}$$

Из последней формулы для θ следует, что при стремлении V к значению aV_0 величина θ стремится к нулю. Для твердого водорода с использованием таблицы 3.4.1 значение $aV_0 = 9,3477 \text{ см}^3/\text{г}$. Поэтому всегда найдется такая окрестность объема aV_0 , где реализуется случай $\theta \ll T_0$ и выражение для термического уравнения состояния (26.2) формально дает

$$P(V, T) = P_x(V) + P_t(V, T),$$

где $P(V, T)$ есть

$$P_t(V, T) = 3RT[2/3 - 2/(1 - aV_0/V)]/V.$$

Последняя формула демонстрирует искусственный сильный рост теплового давления за счет увеличения коэффициента Грюнайзена вблизи особой точки, которое показано на рис. 1.26 (см. параграф 2.1.).

Таким образом, причина бесконечных значений термодинамических свойств в особой точке заключается главным образом в том, что формула (2.2) дает нулевое значение характеристической температуры в точке $V = aV_0$. Поэтому, как и ранее в соответствии с областью применимости (18.2), оговоренной выше в главе 2, ограничимся областью объемов вдали от aV_0 . В случае твердого водорода при температуре $T_0 = 4,2 \text{ К}$ граничный максимальный объем можно оценить на основании рис. 19.3 величиной $V_m \cong 6 \div 7 \text{ см}^3/\text{г}$.

Этот интервал объемов отмечен на рис.19.3 штриховкой и задает границу экстраполяции авторского уравнения состояния молекулярного твердого водорода в сторону больших объемов.

Отметим, что эмпирически установленная граничная величина объема $V_m \cong 6 \div 7 \text{ см}^3/\text{г}$ задает минимальное значение характеристической температуры θ в интервале $\theta(V_m) \cong 100 - 200 \text{ К}$. С этими значениями по порядку величины согласуется минимальное значение $\theta_m \cong 236 \text{ К}$ из Таблицы 2.1 (см. параграф 2.1 формулу (4.2)) для водорода. Это согласие может служить подтверждением разумности ориентировочной оценки θ_m по формуле (4.2) и для других кристаллов.

Обсудим теперь поведение потенциальной части давления. Заметим, что потенциальная часть давления молекулярного твердого водорода в авторской интерпретации представляется вполне разумной до существенно больших объемов - вплоть до значения $V_0 = 11,45 \text{ см}^3/\text{г}$, соответствующего объему твердого нормального водорода при нулевом давлении и температуре 4,2 К. Это видно на рис.19.3. Действительно, поведение P_x таково, что разница между экспериментальной изотермой [112] и P_x сохраняет разумную величину в области объемов $V > 8,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Кроме этого в области больших объемов $P_x(V)$, вычисленное по (10.2) (пунктирная линия 2), не отличается от потенциального давления, вычисленного по формулам работы [106] (штриховая линия 3). Однако ограничимся для $P_x(V)$ в области больших объемов значением $\cong 7 \text{ см}^3/\text{г}$ и в заключение данного параграфа сопоставим поведение потенциального давления (10.2) с литературными данными при больших сжатиях.

Заметим предварительно, что потенциальное давление $P_x(V)$ (10.2) и нулевая изотерма Эйнштейна, рассчитываемая по формуле

$$P_{xe} = P_x + 3RT(V,0)\theta(V,0)/2V,$$

где $\Gamma(V,0)$ и $\theta(V,0)$ - соответственно коэффициент Грюнайзена и характеристическая температура Эйнштейна при нулевой абсолютной температуре $\theta(V,0)$ для твердого молекулярного водорода существенно различаются между собой не только при малых, как на рис. 19.3, но и при гораздо более высоких давлениях. Так, например, на рис. 18.3, где представлены P_{xe} - линия 2 и P_x - линия 3, видно, что давление нулевых колебаний

$$P_{nk} = P_{xe} - P_x = 3R\Gamma(V,0)\theta(V,0)/2V$$

твердого молекулярного водорода, вычисляемое с помощью (2.2) и (22.1), в диапазоне объемов $V = 2 \div 1 \text{ см}^3/\text{г}$ составляет величину порядка 10% от потенциального давления $P_x(V)$. Эта разница остается на 10 % уровне и в области предельно малых объемов, как это видно на рис. 20.3.

Область давлений и объемов на рис. 20.3 пока еще не достижима для экспериментального измерения изотерм твердого молекулярного водорода при невысоких (комнатных) температурах. В то же время это наиболее интересная область из-за того, что здесь предполагается переход молекулярной фазы водорода в металлическую. Поэтому данная область подвергается интенсивному теоретическому исследованию. К настоящему времени в научной литературе имеется большое количество численных результатов по сжимаемости твердого водорода, полученных с помощью фундаментальных теоретических моделей. Часть из этих результатов суммированы в [111]. Эти результаты перенесены на рис. 20.3 с сохранением обозначений, принятых в работе [111]. Кроме этого на рис. 20.3 представлена точка для холодного сжатия водорода, рассчитанная по модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками согласно работе [30]. Наконец, на этом же рисунке представлена авторская изотерма (19.2) - график 1 при $T=295 \text{ К}$,

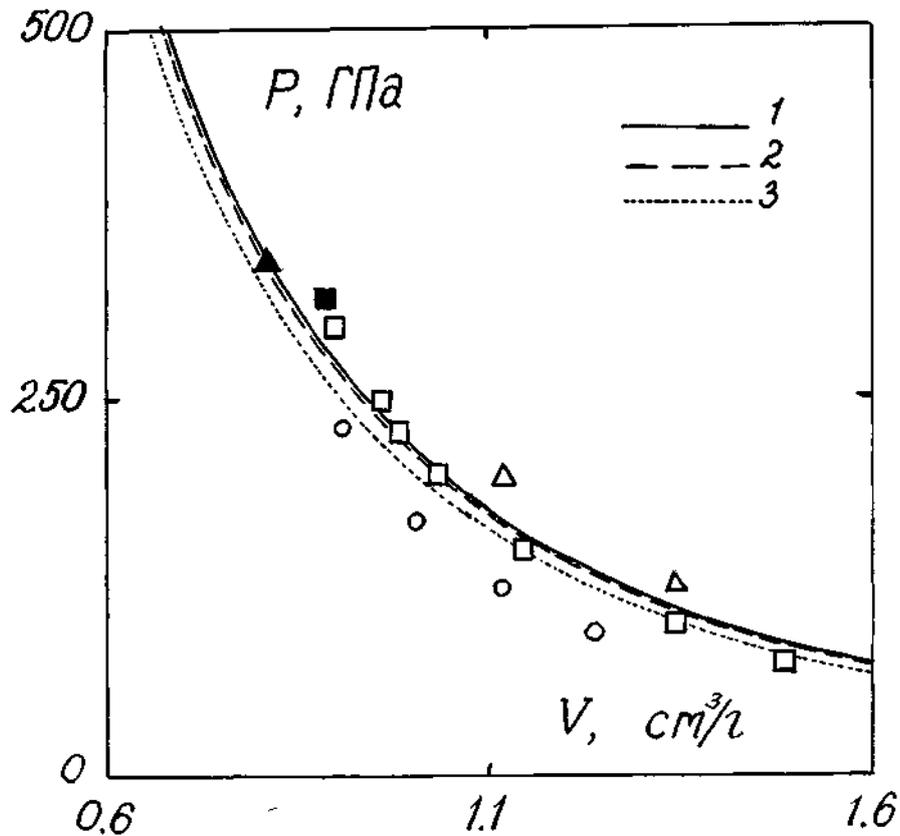


Рис. 20.3. Изотермическое сжатие твердого водорода в области фазовых переходов. 1 - авторская изотерма (19.2) при $T_0 = 300$ К; 2 - нулевая изотерма Эйнштейна P_{xe} ; 3 - потенциальное давление P_x (10.2). Точки - результаты теоретических расчетов по фундаментальным моделям: □ - расчет в приближении локального потенциала [114]; Δ - расчет методом Монте Карло [115]; ○ - расчеты методом молекулярной динамики для жидкого водорода при 1000 К [116]; ▲ - расчет в приближении локального потенциала для атомного твердого водорода [117]; ■ - холодное сжатие водорода, рассчитанное по модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками согласно [30].

нулевая изотерма Эйнштейна - график 2 и потенциальное давление (10.2) - график 3. Как видно, график 1 оптимально располагается среди расчетов [114-117], выполненных в рамках фундаментальных моделей.

Заметим также, что для описания своих экспериментальных результатов на рис. 18.3 и аппроксимации теоретических литературных данных на рис.20.3 авторы [111] использовали подгоночное соотношение $P(V)$ из работы [118]

$$P = 3K_0 \left(-\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(-\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \exp\left\{-\frac{3}{2} - (K'_0 - 1) \left[1 - \left(-\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right]\right\},$$

где K_0 , V_0 , K'_0 - три подгоночных константы. Варьируя эти величины в [111], получено два набора констант K_0 , V_0 , K'_0 для каждой из областей рис. 18.3 и рис.20.3. В результате авторы [111] добились практически точной аппроксимации своих экспериментальных и литературных [114-117] теоретических данных.

При этом было отмечено, что многие предложенные ранее аппроксимационные соотношения, например из [113], достоверные при малых давлениях, дают завышенные значения давлений в области объемов, меньших $\sim 2 \text{ см}^3/\text{г}$. В этой ситуации авторская изотерма твердого молекулярного водорода оказывается самой оптимальной. Действительно, во первых, изотерма (19.2) содержит не три, как в [111,118], а всего один подгоночный параметр - a_x . Во-вторых, изотерма 1 на рис. 18.3 и 20.3 с не меньшим успехом, чем [111,118], аппроксимирует сжатие твердого молекулярного водорода - отличие графиков из работы [111] находится в ширине линии 1 на этих рисунках. И, наконец, в области объемов $4 \div 7 \text{ см}^3/\text{г}$, где подгоночные кривые из [111,118] дают завышенные значения, авторская изотерма (19.2) молекулярного твердого водорода по

прежнему дает достоверные значения давлений.

Таким образом, заканчивая этот параграф, можно сказать, что изохорно-изотермический потенциал (18.2) с авторскими ключевыми функциями потенциальной энергии и характеристической температуры позволяет дать точную интерпретацию термодинамических свойств (сжатия, сжимаемости, модуля объемной упругости, коэффициента теплового расширения, теплоемкости, коэффициента Грюнайзена, характеристической температуры) молекулярного кристалла нормального водорода в области сильного сжатия в пределах объемов от $\approx 2 \text{ см}^3/\text{г}$ до $\approx 4 \text{ см}^3/\text{г}$, а также дает достоверные результаты при экстраполяции изотермы давления и потенциальных функций как в область больших ($\approx 7 \text{ см}^3/\text{г}$), так и малых ($\approx 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$) объемов.

В заключение всей третьей главы сформулируем главные ее результаты.

Основные результаты Главы 3.

В Главе 3 показано, что предложенный в Главе 2 изохорно-изотермический потенциал с авторскими ключевыми функциями потенциальной энергии и характеристической температуры, позволяет дать общую интерпретацию разнообразных термодинамических свойств кристаллических веществ (сжатия, сжимаемости, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, ударного сжатия монолитных и пористых материалов вместе со всеми важнейшим термодинамическими свойствами твердого тела вдоль ударной адиабаты). При этом показано, что для самых различных кристаллических веществ (Al, Cu, Pb, Mo, CsI, C (алмаз), n-H₂ (молекулярный кристалл нормального водорода) имеет место соответствие с экспериментом в диапазоне многократных сжатий твердого тела и давлений в сотни гигапаскалей. Из этого факта следует второй важный результат - выражение для изохорно-изотермического потенциала с авторскими ключевыми функциями потенциальной энергии и характеристической температуры оказывается единым для кристаллических твердых тел различных классов - металлов, ионных, валентных и молекулярных кристаллов.

Наконец, следует отметить, что конкретные выражения для потенциальной энергии $E_x(V)$ таких кристаллических веществ как алюминия, меди, свинца, молибдена, иодистого цезия, алмаза, твердого молекулярного водорода опробованы в широком диапазоне давлений и могут использоваться не только в модели независимых осцилляторов Эйнштейна, но и в более точных приближениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты работы.

Главный результат диссертации - это новая объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена

$$\Gamma = 2/3 - 2/(1-1/\chi) \quad (1),$$

которая получена на основе закономерностей ударно-волнового сжатия конденсированных сред.

Физический смысл авторского соотношения заключается в том, что в обширной области объемов V и температур T различные объемно-температурные зависимости коэффициентов Грюнайзена разнообразных веществ могут быть сведены к единой функции (1) за счет выбора масштаба по объему. При этом безразмерная переменная χ , входящая в (1) представляет собой нормированный удельный объем $\chi = V/aV_0$, который определяется посредством новой индивидуальной характеристики материала - параметра ангармоничности a . В первом приближении параметр ангармоничности представляет собой постоянную величину в виде комбинации основных термодинамических характеристик материала - плотности, модуля объемного сжатия, теплоемкости, коэффициента объемного расширения и характеристической температуры при некотором начальном удельном объеме V_0 и начальной температуре T_0 . Найдено также более точное приближение, где параметр ангармоничности оказывается функцией температуры $a=a(T)$, что определяет температурную составляющую коэффициента Грюнайзена.

В целом установленная закономерность (1) подтверждается

прямыми экспериментальными измерениями коэффициента Грюнайзена в мощных ударных волнах различных металлов и ионных соединений в диапазоне двукратных сжатий и температур от комнатной до десятков тысяч градусов.

На основе найденной объемно- температурной зависимости коэффициента Грюнайзена сформулированы новые общие закономерности для двух ключевых свойств твердого тела - объемной зависимости потенциальной энергии и объемно- температурной зависимости характеристической температуры, что, в свою очередь, позволило разработать эффективную процедуру построения изохорно- изотермического потенциала твердых тел.

Важно отметить, что разработанная процедура построения изохорно- изотермического потенциала представлена в виде нескольких однозначно определенных правил, совокупность которых можно расценивать как рекомендации по использованию теоретических выводов в практических задачах построения уравнений состояния твердых тел.

Перечисленные общие результаты проиллюстрированы на конкретных примерах изотермического и ударного сжатия различных материалов. При этом показано, что изохорно- изотермический потенциал с ключевыми функциями потенциальной энергии и характеристической температуры в авторском виде дает точную трактовку теплофизических свойств материалов такого обширного класса, как кристаллические вещества безотносительно к типу межатомных взаимодействий в этих материалах. Иными словами, построенный изохорно- изотермический потенциал единообразно и с одинаковым успехом прогнозирует термодинамическое поведение металлических, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллов в диапазоне давлений от единиц до сотен гигапаскалей и

многократных изменений объема.

Эффективность и универсальность изохорно-изотермического потенциала с авторскими ключевыми функциями является вторым важным результатом работы. В то же время его достоверность является веским подтверждением правильности и общности главного результата работы - объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена.

Таким образом установление обобщенной объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена и основанный на этом результате вывод общих закономерностей для потенциальной энергии и характеристической температуры можно квалифицировать как новое крупное достижение в развитии перспективного направления в проблеме построения термодинамических потенциалов и тесно примыкающих вопросах уравнения состояния конденсированных сред.

Приложение А.
СПРАВОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ
температуре T_0 и давлении P_0 .

	θ_D , К	β , $10^{-6}/\text{К}$	$1/V_0$, $\text{см}^3/\text{г}$	K_t , ГПа	C_p , Дж/мольК	$a(T_0)$
Al	433.0	69.9	2.69	72.2	24.35	2.2767
Cu	343.0	50.1	8.937	137.1	24.43	2.3956
Mo	450.9	15.81	10.22	253.1	23.93	3.1653
Pb	96.0	85.5	11.336	43.2	26.65	1.9416
Ti	420.0	24.9	4.505	105.1	25.06	5.3413
Ag	227.0	56.7	10.50	100.7	25.36	2.1159
Pd	271.0	35.25	12.02	180.8	25.86	2.2518
NaCl	306.0	118.5	2.165	23.79	50.5	3.0261
KCl	224.0	110.7	1.984	17.4	51.3	3.3121
KBr	165.6	115.5	2.75	14.70	52.5	3.3342
CsBr	149.0	141.3	4.44	14.40	52.9	2.4034
CsI	102.5	145.8	4.51	11.89	52.50	2.3306
алмаз	1760.0	3.0	3.515	560.0	6.109	8.2841
n-H ₂	724.0	239.0	0.2639	18.7	21.36	2.5557

Обозначения таблицы:

1. θ_D - характеристическая температура Дебая,
2. β - объемный коэффициент теплового расширения,
3. V_0 - удельный объем,
4. K_t - изотермический модуль объемного сжатия,
5. C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении.
6. $a(T_0)$ - параметр ангармоничности, вычисленный по формуле (19.1) при $T_0 = 295$ К для водорода и при $T_0 = 300$ К для остальных веществ.

= 163 =

ПРИМЕЧАНИЕ 1А: для всех (за исключением водорода) твердых тел, перечисленных в таблице термодинамические свойства относятся к точке $T_0 = 298$ К- и $P_0 = 1$ атмосфера и взяты из [65]. Для молекулярного твердого нормального водорода ($n\text{-H}_2$) термодинамические свойства относятся к точке $T_0 = 295$ К, $P_0 = 6,4$ ГПа и взяты из [107].

Приложение Б.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА В ТЕРМИНАХ ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА F С АВТОРСКИМИ КЛЮЧЕВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ θ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ E_x В ОБЛАСТИ $V \leq V_0$.

ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ $F(V, T)$:

$$F(V, T) = E_x(V) + 3Rn \left[\frac{1}{2}\theta + T \ln(1 - \exp(-\theta/T)) \right] \quad (\text{Б.1})$$

где V - удельный (на грамм вещества) объем, T - абсолютная температура, R - удельная (на грамм вещества) газовая постоянная.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА θ :

$$\theta = \theta_0 \left[\frac{a(T) - V/V_0}{a(T) - 1} \right]^2 \left[\frac{V_0}{V} \right]^{2/3}; \quad (\text{Б.2})$$

ПАРАМЕТР АНГАРМОНИЧНОСТИ $a(T)$:

$$a(T) = \begin{cases} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0) & , T < \theta_0/2 \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)) & , T \geq \theta_0/2, \end{cases} \quad (\text{Б.3})$$

$$a_0 = 1 + 2/(\gamma_S - 2/3) = \text{const},$$

$$q_0 = 2\beta 3Rn/(a_0 C_p) = \text{const},$$

$$\gamma_S = \beta K_S V_0 / C_V = \text{const};$$

ПРИМЕЧАНИЕ 1Б: величины θ_0 , β , V_0 , K_t , C_p , входящие в выражение для $a(T)$ и θ являются константами, равными пяти экспериментально измеряемым в начальной точке

(V_0, T_0) характеристикам материала:

1. θ_0 - характеристическая температура Эйнштейна,
2. β - объемный коэффициент теплового расширения,
3. V_0 - удельный объем,
4. K_t - изотермический модуль объемного сжатия,
5. C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении P_0 в точке (V_0, T_0) ;

вычисляемые помощью 1.-5. величины C_V и K_S

$C_V = C_p - \beta^2 K_t V_0 T_0$, $K_S = K_t C_p / C_V$, фигурирующие в $a(T)$ здесь также полагаются константами.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ E_x

$$E_x(V) = -a_x V_0 (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3 + E_m, \quad (\text{Б. 4})$$

$$H_x(x) = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right),$$

$$x = V/a_x V_0,$$

a_x - подгоночный параметр, первое приближение которого есть $a_x = a(0) = a_0$,

C_1, C_2, C_3, E_m - индивидуальные константы материала.

ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ

$$P_x = -dE_x/dV =$$

$$3C_1 \left(-\frac{1}{5} x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7} x^{7/3} \right) + C_2 \quad (\text{Б. 5})$$

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ M

$$M = -(\partial \ln \theta / \partial \ln T)_V = -2 \frac{\partial a}{\partial T} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{V} \frac{1}{V_0} - \frac{1}{a} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{Б. 6})$$

ЭНЕРГИЯ

$$E = F - T(\partial F / \partial T)_V = E_x + 3Rn\theta (1+M) \left(\frac{1}{2} + 1 / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) \quad (\text{Б. 7})$$

КОЭФФИЦИЕНТ ГРЮНАЙЗЕНА

$$\Gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T = 2/3 - 2/(1 - a(T)V_0/V). \quad (\text{Б. 8})$$

ДАВЛЕНИЕ

$$P = -(\partial F / \partial V)_T = P_x + 3Rn \frac{\Gamma \theta}{V} \left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) \quad (\text{Б. 9})$$

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ФУНКЦИЯ ГРЮНАЙЗЕНА

$$H = \Gamma/(1+M) \quad (\text{Б. 10})$$

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МИ-ГРЮНАЙЗЕНА

$$P - P_x = H(E - E_x)/V \quad (\text{Б. 11})$$

ЭНТРОПИЯ

$$S = -(\partial F / \partial T)_V = 3Rn \left[\frac{\theta}{T} / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) - \ln [1 - \exp(-\frac{\theta}{T})] + \frac{\theta}{T} M \left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) \right] \quad (\text{Б. 12})$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

$$C_V = T(\partial S / \partial T)_V = 3Rn \left[\left(-\frac{\theta}{T} \right)^2 \exp(-\frac{\theta}{T}) (1+M)^2 / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)^2 + \frac{\theta}{T} \left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) \left(T \frac{\partial M}{\partial T} - M(1+M) \right) \right] \quad (\text{Б. 13})$$

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_x = -V(dP_x/dV) = -C_1 \frac{(1-x)^4}{x^{5/3}} \quad (\text{Б. 1})$$

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_t = -V(\partial P / \partial V)_T = K_x + K_{et},$$

где

$$K_{et} = 3RnV \left[-\frac{\partial^2 \theta}{\partial V^2} \left(\frac{1}{2} + 1/(\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) - \left(\frac{\Gamma \theta}{V} \right)^2 \left(\frac{1}{T} \right) \exp(-\frac{\theta}{T}) / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)^2 \right] \quad (\text{Б. 15})$$

= /67=

ЧАСТНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ ДАВЛЕНИЯ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ

$$\begin{aligned} \Pi = (\partial P / \partial T)_V = & \\ & - 3Rn \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial T \partial V} \left(\frac{1}{2} + 1 / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1) \right) - \right. \\ & \left. (\Gamma \theta^2 / VT^2) (1 + M) \exp(\frac{\theta}{T}) / (\exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{Б. 16})$$

КОЭФФИЦИЕНТ ОБЪЕМНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

$$\beta = (\partial V / \partial T) / V = - \Pi / K_t \quad (\text{Б. 17})$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

$$C_p = C_v + \beta^2 K_t V T \quad (\text{Б. 18})$$

АДИАБАТИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_s = K_t C_p / C_v \quad (\text{Б. 19})$$

ПРИМЕЧАНИЕ 2Б: форма соотношений (Б.1)-(Б.19) практически совпадает с формой аналогичных традиционных соотношений, в которых характеристическая температура является функцией только объема. Для того, чтобы "переключить" уравнения (Б.1)-(Б.19) на традиционные, необходимо, во-первых, положить $M \equiv 0$ и, во-вторых, считать $a(T) \equiv a(T_0) = \text{const}$.

Например, выражение (Б.12) для энтропии S при $M \equiv 0$ и $a(T) \equiv a(T_0)$ принимает форму энтропии твердого тела в приближении Эйнштейна

$$S = 3Rn \left[\frac{\theta}{T} / (\exp(\frac{\theta}{T}) - 1) - \ln [1 - \exp(\frac{\theta}{T})] \right],$$

где функция $\theta = \theta(V, a(T_0))$ не зависит от температуры.

Приложение В.

ПАРАМЕТРЫ ИЗОХОРНО- ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА F
 С АВТОРСКИМИ КЛЮЧЕВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
 θ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ E_x В ОБЛАСТИ $V \leq V_0$
 для иллюстративного ряда различных кристаллических веществ -
 металлов, щелочно-галлоидного, валентного и молекулярного
 кристаллов.

Таблица 1В.

	$1/V_0$, г/см ³	θ_0 , К	a_0	q_0 , 10 ⁻⁶ /К	β_0 мДж/мольК ²
Al	2.69	324.75	2.2454	63.782	1.35
Cu	8.93	257.25	2.3715	43.143	0.69
Mo	10.22	337.5	3.1582	10.437	1.83
Pb	11.336	72.0	1.8965	84.398	2.99
Ag	10.50	170.25	2.0875	53.443	0.64
Pd	12.02	203.25	2.2349	30.429	9.45
CsI	4.51	76.50	2.2528	123.01	0
алмаз	3.515	1320.0	8.2825	2.958	0
n-H ₂	0.2639	543.0	2.4668	226.30	0

ПРИМЕЧАНИЕ 1В: в Таблицу 1В сведены параметры, которые рассчитываются по справочным данным и остаются неизменными при подгонке a_x . Параметры таблицы 1В достаточны для расчетов характеристической температуры θ (2.2) и коэффициента Грюнайзена Γ (22.1). В таблице 1В приведены также коэффициенты электронной теплоемкости β_0 из [65] для изохорно-изотермического потенциала электронной подсистемы $F_e(V, T)$ (см. формулу (46.2)).

Таблица 2В.

	a_x	C_1 , ГПа	C_2 , ГПа	C_3 , кДж/г	$1/V_{0x}$ г/см ³
Al	2.2853	-181.3840	3764.0843	-1610.6570	2.75523
Cu	2.2	-415.7322	8634.8517	-1068.8755	9.08500
Mo	2.5	-423.0482	8763.2890	-1083.2555	10.27610
Pb	2.14	-153.1263	3181.4842	-301.8294	11.61810
Ag	1.95	-590.0644	12274.6272	-1142.8773	10.68299
Pd	2.05	-794.9996	16530.3232	-1414.6930	12.14880
CsI	1.92	-76.7332	1596.0853	-340.7210	4.70191
алмаз	8.2825	-27.2885	348.4432	-761.0233	3.54439
n-H ₂	3.40	-8.9228	185.7049	-1198.321	0.14428

ПРИМЕЧАНИЕ 2В: в Таблицу 2В сведены параметры, которые зависят от величины a_x . Параметры таблицы 2В вместе со значением V_0 из таблицы 1В достаточны для расчета потенциальной энергии $E_x(V)$ по формуле (8.2), а также потенциального давления $P_x(V)$ по формуле (10.2). В эту же таблицу для справки включены обратные значения объемов V_{0x} (см. формулу 22.2), при которых значение потенциального давления $P_x = -dE_x/dV$ равно нулю.

ПРИМЕЧАНИЕ 3В: для всех перечисленных в таблицах кристаллических веществ (за исключением алмаза) уровень отсчета потенциальной энергии E_m принят нулевым. Для алмаза в качестве стандартного состояния принят графит, в связи с чем для алмаза $E_m = 0.15826$ кДж/г.

ПРИМЕЧАНИЕ 4В: совместный набор параметров, приведенных в Таблицах 1В и 2В с учетом ПРИМЕЧАНИЯ 3В полностью определяют ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ $F(V, T)$ (18.2) (см. также Приложение Б) в виде

$$F(V, T) = -a_x V_o [C_1 H_x(x) + C_2 x] + C_3 + E_m + 3Rn \left[\frac{1}{2} \theta + T \ln[1 - \exp(-\theta/T)] \right],$$

где V - удельный (на грамм вещества) объем, T - абсолютная температура, n - количество атомов в элементарной ячейке, R - удельная (на грамм вещества) газовая постоянная,

$$\theta(V, T) = \theta_o \left[\frac{a(T) - V/V_o}{a(T) - 1} \right]^2 \left[\frac{V_o}{V} \right]^{2/3};$$

$$a(T) = \begin{cases} a_o (1 + q_o T^2 / \theta_o) & , T < \theta_o / 2 \\ a_o (1 + q_o (T - \theta_o / 4)) & , T \geq \theta_o / 2, \end{cases}$$

$$\theta_o = \text{const},$$

$$a_o = \text{const},$$

$$q_o = \text{const},$$

$$H_x(x) = 9 \left[\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right],$$

$$x = V / (a_x V_o),$$

$$a_x = \text{const},$$

$$C_1 = \text{const},$$

$$C_2 = \text{const},$$

$$C_3 = \text{const},$$

$$E_m = \text{const}.$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Борн М., Гепперт-Майер М. Теория твердого тела. Ленинград-Москва: ОНТИ. 1938. С. 364.
- [2] Gruneisen E. Handbuch der Physik. - Berlin:Springer Verlag, 1926. V.10. P.7-59.
- [3] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир. 1975. С. 382.
- [4] Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М.: Издательство Иностранной Литературы. 1949. С. 613
- [5] Blackman M. // Proc. Roy. Soc. 1937. V. A159. P. 416
- [6] Шульце Г. Металлофизика. - М.: Мир, 1971. С. 503.
- [7] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Мир, 1982.
- [8] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела - М.: Мир, 1979.
- [9] Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung die Theorie der spezifischen Wärme //Ann. Phys. 1907. V. 22. P. 180.
- [10] Barron T. H. K. // J. Appl. Phys. 1970. V. 1 N13. P. 5043.
- [11] Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. - М.: Наука. 1974. С. 294.
- [12] Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортвов В. Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. - Черногловка: 1992, с. 196.
- [13] Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука. 1994. С. 261.
- [14] Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М: Наука. 1968. С. 311
- [15] Жарков В. Н., Трубицын В. П.. Физика планетных недр. М.: Наука. 1980. С. 448.
- [16] Зельдович Я. Б. Райзер Ю. П. Физика ударных волн и

высокоскоростных гидродинамических явлений. - М.: Наука. 1966
С. 686.

[17] Копышев В.П. Константа Грюнайзена в приближении
Томаса-Ферми // ДАН СССР. 1965. т.161. N5. с.1067-1068.

[18] Sletter J.C. Introduction to Chemical Physics. - New York:
McGraw-Hill, 1939.-352 P.

[19] Dugdale J.S., McDonald D.K. The thermal expansion of
solids// Phys. Rev. 1953. V.89. P.832.

[20] Ващенко В.Я., Зубарев В.Н. О коэффициенте Грюнайзена // ФТТ,
1963, т.5, с.886 - 890.

[21] Romain J.P., Migault A., Jacquesson J. - In: High Pressure
Science and Technology/ Ed.: K. Timmerhaus, M.S. Barber. New
York:Plenum Press, 1979, v1,p.99

[22] Pastin D.J., Forbes J.W.// Accurate relations determining
the volume dependence of the quasiharmonic Gruneisen
parameter//Phys.Rev.Letters. 1968. v.21, N23, p. 1582-1585.

[23] Murnaghan F.D. Finite Deformation of an Elastic Solid. -
New-York: Wiley, 1951.

[24] Hubbard W.B,Slattery W.L. // Astrophys.J. 1971. v.168.
P.131.

[25] Pack D.C., Evans W.M., James H.J. // Proc. Phys. Soc. 1948.
v.60. N1.

[26] Кормер С.Б., Урлин В.Д. Об интерполяционных уравнениях
состояния металлов для области высоких давлений // ДАН СССР.
1960. Т.131. С.542-545.

[27] Кормер С.Б., Урлин В.Д., Попова Л.Т. Интерполяционное
уравнение состояния и его приложение к описанию экспериментальных
данных по ударному сжатию металлов// ФТТ. 1961. Т.3. С.2131-2140.

[28] Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесников А.Н.

Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 686-701.

[29] Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 485-492.

[30] Калиткин Н. Н. ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 1534.

[31] Бушман А. В., Фортвов В. Е. Модели уравнения состояния вещества // УФН. 1988. Т. 140. С. 177-232.

[32] Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии. -М., 1975. -(Препринт / ИПМ АН СССР, N 35).

[33] Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Использование квазиклассического приближения в модифицированной модели Хартри-Фока-Слэтера // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 12-21.

[34] Liberman D.A. Self-consistent field model for condensed matter // Phys. Rev. Ser.B. 1978. V.20. P.4981-4989.

[35] McMahan A.K., Ross M. Shell structure effects in condensed aluminum - In: High Pressure Science and Technology/ Ed.: K. Timmerhaus, M.S. Barber. New York:Plenum Press, 1979, v2, p.920-926.

[36] Калиткин Н. Н., Говорухина И. А. Интерполяционные формулы холодного сжатия вещества // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 355-362.

[37] Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортвов В. Е. Модели широкодиапазонных уравнений состояния веществ при высоких плотностях энергии. -М., 1989. -(Препринт/ИВТАН, N 6-287 С. 44).

[38] Бушман А. В., Жерноклетов М. В., Ломоносов И. В., Сутулов Ю. Н., Фортвов В. Е., Хищенко К. В. Исследование плексигласа и тефлона в волнах повторного ударного нагружения и изэнтропической разгрузки. Уравнение состояния полимеров при высоких плотностях

- энергии // Доклады Академии Наук. 1993. Т. 329. № 5. С. 581-584.
- [39] Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E. Equation of State for Metals at High Energy Densities -In: High Pressure Science and Technology-1993/ Ed.: S.C.Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M.Ross. New York:Plenum Press, 1994, Part 1, P.117-120.
- [40] Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E. Wide-Range Multi-Phase Equation of State of Metals -In: High Pressure Science and Technology-1993/ Ed.: S.C.Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M.Ross. New York:Plenum Press, 1994, Part 1, P.121-124.
- [41] Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E., Khishenko K.V. Caloric Equation of State of Structural Materials -In: High Pressure Science and Technology-1993/ Ed.: S.C.Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M.Ross. New York:Plenum Press, 1994, Part 1, P.133-136.
- [42] McQueen R.G., Marsh S.P., Taylor J.W., Fritz J.N., Carter W. -In: High-Velocity Impact Phenomena/ ed. R.Kinslow. Academic Press New York and London 1970. (русский перевод - Высокоскоростные ударные явления -М.:Мир. 1973. С.299-427.
- [43] Boehler R., Ramakrishnan J. Experimental results on the pressure dependence of the Gruneisen parameter// J.Geophys.Res. Ser.B. 1980. V.85. P.6996-7002.
- [44] Альтшулер Л. В., Брусникин С. Е., Кузьменков Е. А. Изотермы и функции Грюнайзена 25 металлов. // ПМТФ. 1987. №1. С.134-146.
- [45] Бушман А. В., Канель Г. И., Ни А. Л., Фортвов В. Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногловка. 1988. С. 200.
- [46] Жарков В. Н. // ДАН СССР. 1964. Т.154. С.302-306.
- [47] Shaner J.W. Gruneisen gamma and acoustic velocity for soft spheric fluids// J.Chem.Phys. 1988. V.89. №3. P.1616-1624.

- [48] Neal T. Dynamic determinations of the Gruneisen coefficient in aluminum and aluminum alloys for densities up to 6 Mg/m^3 // Phys.Rev. B. 1976. V.14.N12. P.5172-5181.
- [49] Compendium of shock wave data// ed M.van Thiel. Lawrence Livermor Laboratory. 1977.
- [50] Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова Л.А., Трунин Р.Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. -1960. т. 38., 3. С.790-798.
- [51] Райс М., Мак-Куин Р., Уолш Дж. Сжатие твердых тел сильными ударными волнами // в сб: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. -М.: Наука, 1965. С.10-92.
- [52]. Boness D.A., Brown J.M., Shaner L.W.. Rarefaction velocities in shocked lead// in Shock Waves in Condensed Matter 1987 ed. by S.C. Schmidt and N.C Holmes, North Holland, Amsterdam 1988, p.115-118.
- [53]. Hixson R.S., Bonnes D.A., Shaner J.W. Acoustic Velocities and Phase Transition in Molibdenum under Strong Shock Compression// Phys. Rev.Lett.1989.v.62. N6, p.637-640.
- [54]. Boness D.A., Brown J.M. Time-resolved optical spectroscopy of shock-compressed fluid alkali halides// in Shock Waves in Condensed Matter 1989 ed. by S.C. Schmidt, J.N. Jonson, L.W. Davison . Elsevier Science Publishers B.V. 1990, p.863-866.
- [55] Ronde R.W. Equation of State of Shock-Loaded Tungsten at 950 C// J.Appl.Phys. 1969. V.40. N7. P.2988- 2993.
- [56] Ronde R.W., Towne T.L. Shock-Compression of Tantalum at 25 and 900 C// J.Appl.Phys. 1971. V.42. N2. P.878-879.
- [57] Ming L.C., Manghnani M.N. Isothermal comprassion metals to 100 kbar // J.Appl.Phys. 1978. V.49. P.208-212.
- [58] Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Шутов В.В.

Динамическая сжимаемость расплавленных и охлажденных металлов // ТВТ. 1995. Т.33. N2. С. 222-226.

[59] Молодец А.М. Термомеханические свойства твердых тел при высокоскоростном нагружении Черногловка, 1995. -(Препринт/ИХФЧ РАН С.107).

[60] Arnold W., Sachs W. Measuring and simulation of steady shock wave profiles in armco iron// in: Shock Waves in Condensed Matter 1989 ed. by S.C. Schmidt, J.N. Jonson, L.W. Davison . Elsevier Science Publishers B.V. 1990, p.337-340.

[61] Swenson C.A., Shaner J.M., Brown J.M. Hugoniot overtake sound-velocity measurement on CsI.//Phys.Rev. B, 1986, V.34, N11, p. 7924-7935.

[62] Radousky H.B., Ross M., Mitchell A.C., Nellis W.J.. Shock temperature and melting CsI// Phys. Rev. B, 1985, V.31, N3, p. 1457-1462.

[63] Крупников К.К., Баканова А.Л., Бражник М.И., Трунин Р.Ф. // Докл. АН СССР 1963. Т.148, N6, С.759.

[64] Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Трунин Р.Ф., Фортвов В.Е. // Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии. РАН: Черногловка 1996, 385 с.

[65] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. др. Физические величины. М.: Энергоатомиздат.1991. С.1232.

[66] Мак-Куин Р, Фритц Дж., Марш С., в сб. Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях, под ред. В.Н. Жаркова, Мир, Москва (1965), с.195-219.

[67] Bonnes D.A. Shock-Wave Experiments and Electronic Band-Structure Calculations of Materials at High Temperature and Pressure.// A dissertation submitted in partial fulfillment of

the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 1991.
173 P.

[68] Корнер С.Б., Сеницын М.В., Кириллов А.Г., Урлин В.Д. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 1033.

[69] Корнер С.Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков // УФН. 1968. Т. 94. в. 4 С. 641-686.

[70] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Ленинградское отд. Наука, 1975, 592 С.

[71] Mitchel A.C., Nellis W.J., Moriarty J.A., Heinle R.A., Holmes N.C., Tipton R.E., Repp G.W. Equation of state of Al, Cu, Mo, and Pb at shock pressure up to 2.4 TPa (24 MBar0) // J. Appl. Phys. 1991. V.69, N5, pp 2981-2986.

[72] Syassen K., Holzapfel W.B. Isothermal compression of Al and Ag to 120 kbar // J. Appl. Phys. 1978. V.49, pp.4427-4430.

[73] Litygina L.M., Malyushtskaya Z.V., Pashkina T.A., Kabalkina S.S. Isothermal compression of Al to 10 GPa at 673 K // Phys. Stat. Sol. ser.A. 1982, V.69, N2, pp. K147-K150.

[74] Mao H.K., Bell P.M. Specific volume measurement of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 MBar // J. Appl. Phys. 1978, V.49, N6, pp. 3276-3283.

[75] Vohra Y.K., Ruoff A.L. Static compression of metals Mo, Pb, and Pt to 272 GPa: Comparison with shock data. // Phys. Rev. B. 1990. V.42, N13, pp. 8651-

[76] Тонков У.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник в двух книгах. М.: Metallurgia, 1988.

[77] Mirwald P.W., Kennedy G.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1976, V.37, p. 795.

[78] Godwal B.K., Meade C., Jeanloz R., Garcia A., Liu A.Y.,

- Cohen M.L. Ultrahigh-Pressure Melting of Lead: A Multidisciplinary Study// Science, 1990, V.248, pp. 462-468.
- [79] Cannon J.F. //Phys. Chem. Ref. Data. V.3, pp. 781-820.
- [80] Akella J., Kennedy G.C. // J. Geophys. Res., 1971, p.4969.
- [81] Shaner J.W., Gathers G.R., Minichino C. Thermophysical properties of liquid tantalum and molybdenum// High Temp.- High Press. 1977, V.9, N3, pp.331-343.
- [82] Moriarty J. First- Principles pressure temperature phase diagrams in metals//in: High-Pressure Science and Technology -1993. ed by S.C. Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M. Ross. Part 1, pp. 233-236.
- [83] Compendium of Shock Wave Data. /ed. by M. van Thiel. Lawrence Livermor Laboratory, 1977.
- [84] LASL Shock Hugoniot Data. /ed. by S.P. Marsh. - Berkeley: University of California, 1980.
- [85] Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Сутулов Ю.Н., Медведев А.Б., Рогозин Б.Д., Федоров Ю.Е. Сжимаемость пористых металлов в ударных волнах.// ЖЭТФ, 1989, Т.96, вып.3(9), сс.1024-1038.
- [86] Mitchell A.C., Nellis W.J. Shock compression of aluminum copper and tantalum // J.Appl. Phys. 1981, V52, pp. 3363-3374.
- [87] Nellis W.J., Moriarty J.A., Mitchell A.C., Ross M., Dandrea R.G., Ashcroft N.W., Holmes N.C., Gathers G.R. Metals Physics at Ultrahigh Pressure: Aluminum, Copper, and Lead as Prototypes// Phys. Rev. Lett., 1988, V.60, N 14, pp.1413-1417.
- [88]. Audin J., Bukowinski M.S. Equation of state and metallization of CsI //Phys.Rev.,B.1984.V.29. N5. P.2611-2621.
- [89]. Huang T.L., Ruoff A.L. Equation of state and high-pressure phase transition of CsI //Phys. Rev.,B. 1984. V.29.N2. P.1112-1114.

- [90]. Asaumi K. Pressure-induced phase transitions in CsI and its equation of state in relation to metallization //Phys. Rev., B. 1984. V.29. N2. P.1118-1120.
- [91]. Williams Q., Jeanloz R. Analysis of CsI shock-wave data in terms of high-temperature dissociation //in: Shock Waves in Condensed Matter 1987. ed. by S.C. Schmidt, N.C. Holmes. 1988. P. 73-75.
- [92]. Альтшулер Л.В. Павловский М.М., Кулешова Л.В., Симаков Г.В. Исследование галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях и температурах ударного сжатия //ФТТ. 1963. Т.5. С.203-215.
- [93]. Новиков Н.В., Кочержинский Ю.А., Шульман Л.А. и др. Физические свойства алмаза. Справочник. -Киев: Наукова Думка, 1987. - 188 с.
- [94]. Drickamer H.G., Lynch R.W., Clendenen R.L., Perez-Albuerne E.A. X-Ray Diffraction Studies of the Lattice Parameters of Solids under Very High Pressure // Solid State Physics. -1966. - V.19. - P.135-228.
- [95]. Павловский М.Н. Ударное сжатие алмаза //ФТТ. - 1971.- Т.13. вып.3 - С.893-895.
- [96]. McQueen R.G., Marsh S.P. Hugoniot of graphites of various initial densities and the equation of state of carbon // in IVTAM Symposium: Behavior of dense media under high dynamic pressures. Paris '67, (Gordon and Breach, New York 1968. P.234.
- [97]. Grover R. Does diamond melt? // J. Chem. Phys. -1979. -V.71. N.9. - P.3824-3829.
- [98]. Bundy F.P. Pressure-Temperature Phase Diagram of Elemental Carbon // Physica A 156. - 1989. - P.169-178.
- [99]. Snarer J.W., Brown J.M., Swenson C.A., McQueen R.G. Sound

Velocity of Carbon at High Pressures // Journal de Physique. - 1984. - T.45. N11. - C8. - P.235-237.

[100]. Weathers M.S., Bassett W.A. Melting of Carbon at 50 to 300 kbar // Phys.Chem. Minerals. -1987. - V.15. N2. - P.105-112.

[101]. van Thiel M., Ree F.H. Lindemann melting low anisotropic crystals: graphite -> liquid carbon // in: Shock Compression of Condensed Matter 1991. ed. S.C. Schmidt, R.D.Dick, J.W. Forbes, D.G. Tasker. -1992. Elsevier Science Publishers B.V. -P.165-168.

[102]. Averin A.B., Dremov V.V., Samarin S.I., Sapozhnikov A.T. Equation of State and Phase Diagram of Carbon // in: Shock Compression of Condensed Matter-1995 ed. S.C. Schmidt, W.C. Tao. - 1996. Part 1. - P.65-68.

[103]. Togaya M. Thermophysical Properties of Carbon at High Pressure // in Advanced Materials'96. Proceedings of The 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'96) Tsukuba, Japan, March 4-8, - 1996. - P.251-256.

[104]. Анисимов С.И., Петров Ю.В. Нулевые колебания твердого молекулярного водорода при высоких давлениях. Препринт, Черногловка 1979, С.21.

[105]. Анисимов С.И., Петров Ю.В. Энергия молекулярной фазы твердого водорода с учетом трехчастичных взаимодействий. // ЖЭТФ. 1978. - т.74. - в.2 -С. 778-785.

[106] Григорьев Ф.В., Кормер С.Б., Михайлова О.Л., Толочко А.П., Урлин В.Д. Уравнение состояния молекулярного водорода. О фазовом переходе в металлическое состояние.// ЖЭТФ. - 1978, - т. 75. -в.5(11).- С. 1683-1693.

[107]. Zha C.S., Duffy Thomas S., Mao H.K., Hemley R.J. Elasticity of hydrogen to 24 GPa from single-crystal Brillouin scattering and synchrotron x-ray diffraction.// Phys. Rev. B.

1993.- v.48.- N13.- P.9246-9255.

[108] Mao H.K., Hemley R.J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen.// Reviews of Modern Physics. 1994.- v.66. -N2.- P.671-692.

[109]. Silvera I.F., Goldman V.V. The isotropic intermolecular potential for H₂ and D₂ in the solid and gas phases.// J. Chem. Phys. 1978.- v.69. - P.4209-4213.

[110]. Ross M.F., Ree F.R., Young D.A. The equation of state of molecular hydrogen at very high density.// J. Chem. Phys. 1983. - v.79. - N3. - P.1487-1494.

[111]. Loubeyre P., LeToullec R., Hausermann D., Hanfland M., Hemley R.J., Mao H.K., Finger L.W. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures.// Nature. - v.383. - 24 October 1996. - P.702-704.

[112]. Anderson M.S., Swenson C.A. Experimental compressions for normal hydrogen and normal deuterium to 25 kbar at 4.2 K.// Phys. Rev. B. 1974. - v.10. - N12. - P. 5184-5191.

[113]. Hemley R.J., Mao H.K., Finger L.W., Jephcoat A.P., Hazen R.M., Zha C.S. Equation of state of solid hydrogen and deuterium from single-crystal x-ray diffraction to 26.5 GPa.// Phys. Rev. B. 1990. - v.42. N10 - P.6458-6470.

[114]. Barbee T.W., Garcia A., Cohen M.L., Martin J.L. Theory of High-Pressure Phases of Hydrogen// Phys. Rev. Lett. 1989.- v.62. - P.1150-1153.

[115]. Natoli V., Martin R.M., Ceperley D. Crystal Structure of Molecular Hydrogen at High Pressure // Phys. Rev. Lett. 1995. - v.74. - P.1601-1604.

[116]. Alavi A., Parrinello M., Frenkel D. Ab Initio Calculation of the Sound Velocity of Dense Hydrogen: Implications for Models

=182=

of Jupiter // Science. 1995. -v.269. - P.1252-1254.

[117]. Natoli V., Martin R.M., Ceperley D. Crystal Structure of Atomic Hydrogen // Phys. Rev. Lett. 1993. - v.70. - P.1952-1955.

[118]. Vinet P., Ferrante J., Smith J.R., Ross J.H. A universal equation of state for solids // J. Phys C 1986. -v.19, - P.467-473.