M. 00-1/187-1 22011.98-3074/05

РОССИИСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Институт проблем химической физики 789/9 На правах рукописи Молодец Александр Михайлович

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАИЗЕНА

Специаль́ность 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	ł
ГЛАВА 1.	
ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАИЗЕНА 51	
1.1. Вывод объемной зависимости коэффициента Грюнайзена	
на основе закономерностей ударно-волнового сжатия	
монолитного материала при различной начальной	
температуре	)
1.2. Вычисление параметра ангармоничности	
1.3. Температурная поправка к объемной зависимости	
коэффициента Грюнайзена	
1.4. Экспериментальное подтверждение объемно-темпера-	
турной зависимости коэффициента Грюнайзена 69	ł
1.5. Границы применения предлагаемой объемно-	
температурной зависимости коэфициента Грюнайзена 74	•
ГЛАВА 2.	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА	
ГРЮНАИЗЕНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОИСТВ ТВЕРДЫХ	
ТЕЛ 80	ł
2.1. Объемно-температурная зависимость характеристичес-	
кой температуры 81	
2.2. Потенциальная энергия и потенциальное давление 88	J.
2.3. Изохорно-изотермический потенциал	}
2.4. Уравнения состояния и ударное сжатие твердого тела 97	I
2.5. Калибровка потенциала102	) r
2.6. Поправка, связанная с термически возбужденными	
электронами проводимости	-

ГЛАВА З.		
ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИИ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕРМОДИНАМИКА СЖАТИЯ		
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ		
3.1. Изотермическое и ударное сжатие металлов		
3.2. Изотермическое и ударное сжатие ионного кристалла		
иодистого цезия126		
3.3. Термодинамические свойства валентного кристалла		
алмаза при высоких давлениях и температурах134		
3.4. Изотермическое сжатие молекулярного кристалла		
твердого водорода141		
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		
ПРИЛОЖЕНИЯ.		
А. Справочные свойства материалов		
Б. Сводка термодинамических формул		
В. Параметры изохорно-изотермического потенциала		
некоторых веществ168		
ЛИТЕРАТУРА		

=3=

## ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент Грюнайзена устанавливает связь между тепловым давлением и плотностью тепловой энергии и является одним из ключевых термодинамических параметров в проблеме уравнения обусловлен состояния твердого тела. Этот параметр ангармоническим характером колебаний атомов кристалла. При небольших изменениях объема температуры твердого И 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 Максимально Грюнайзена. возможное упрощение описании в эффектов ангармонических заключается лишь В TOM. 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 В экстремальных условиях, например, тел атомных взрывов или в ядрах планет, приближение постоянства ангармонических характеристик абсолютно неприемлемо. Таким образом, установление зависимости коэффициента Грюнайзена от

=4=

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 объемнотемпературной зависимости коэффициента Грюнайзена. Оригинальность авторского подхода заключается в TOM. ЧТО В Грюнайзена основу вывода объемной зависимости коэффициента закономерности положены ударно-волнового сжатия монолитного при различных начальных температурах. материала 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 нескольких градусов) (по тысяч И сжатий (многократного уменьшения объема).

=.5=

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, C.753-754.

 Молодец А. М. "Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ТПа. "//ЖЭТФ, 1995, т.107, в.3, С. 824-831
 Molodets A. M. "Universal Gruneisen Function for Condenced Matter"// Bulletine 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, C. 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, C. 117-121.

7. Молодец А.М. "Ихохорно-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, C. 610-612.

9. Молодец А.М. "Изохорно-изотермический потенциал и термодинамика ударного сжатия твердых тел."// Химическая Физика, 1997, т.16, No.9, C.132-141.

10. Molodets A.M., Molodets M.A., Nabatov S.S. "Free Energy and Shock Compression of Diamond."// Bulletin of the American

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 Comression of Condenced Matter-1997, ed.by S.C. Schmidt, D.P. Dandecar, 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, Черноголовка, Россия, 18-22 ноября 1996.

3. на международной конференции 10th APS Topical Conference on Shock Comression of Condenced Matter, Amherst, Massachussets, USA, 27 July - 1 August 1997.

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

=7=

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 называему форму Ми-Грюнайзена (см. [1])

$$P(V,T) + \frac{dE}{d\bar{V}} = \gamma E_t / V \qquad (1.0),$$

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,  $\gamma$  - положительный постоянный коэффициент, определяемый параметрами межатомных потенциалов.

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

$$\frac{V}{v}\frac{dv}{dV} = -\gamma \qquad (2.0).$$

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 0 постоянстве γ. Однако, начиная с пятидесятых 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 ү представляет собой некоторую функцию объема, то есть  $\gamma = \gamma(V)$ . Этим было положено начало большому числу вариаций (2.0), которые продолжаются 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 Г = Г(V, T). Рассмотрим это направление научных поисков подробно. Начнем С TOPO. 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 3**№**n, которых ИЗ три соответствуют поступательному и три вращательному движению кристалла как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы равно 3Nn-6. Но так как 3Nn >> 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,

=9=

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 (изохорноизотермического потенциала) кристалла F, записывается как :

$$F = E_{x}(V) + \sum_{j=1}^{3Nn} \frac{1}{2}hv_{j} + kT \sum_{j=1}^{3Nn} \ln[1 - exp(-hv_{j}/kT)]$$
(3.0),

где E<sub>v</sub>(V) - потенциальная энергия кристалла, являющейся функцией только объема V, h - постоянная Планка, k - постоянная Больцмана, *T* - температура,  $v_j$  - частота моды *j* квантового гармонического осциллятора, j = 1,2,...3Nn. Bce термодинамические функции колеблющегося кристалла вычисляются путем частного дифференциирования (3.0) по температуре или объему согласно общим соотношениям термодинамики. В частности, давление P, энергия E, энтропия S, теплоемкость при постоянном изотермический модуль объемного объеме  $C_{\rm W}$ , сжатия Κ<sub>+</sub>, коэффициент теплового расширения В, теплоемкость при постоянном давлении Ср, адиабатический модуль объемного сжатия K определяются следующими формулами:

$$P = -(\partial F/\partial V)_{T},$$

$$E = F - T(\partial F/\partial T)_{V},$$

$$S = -(\partial F/\partial T)_{V},$$

$$C_{V} = -T(\partial^{2}F/\partial T^{2})_{V},$$

$$K_{t} = V(\partial^{2}F/\partial V^{2})_{T},$$

$$\beta = -[\partial(\partial F/\partial V)_{T}/\partial V]_{T}/K_{t} = (\partial P/\partial T)_{V}/K_{t},$$

$$C_{P} = C_{V} + \beta^{2}K_{t}VT,$$

$$K_{s} = K_{t}(C_{P}/C_{V}).$$
(4.0)

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

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

= 11=



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

уравнений для всех твердых тел.

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

$$g(v) = (9/v_D^3)v^2$$
,

где  $v_D$  так называемая характеристическая частота Дебая, такая, что при  $v > v_D$  значение g(v) 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  $\theta_D$ - характеристическую температуру Дебая, определяемую соотношением

$$\theta_n = h v_n / k$$

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  $v_E$ . Частота  $v_E$  называется характеристической частотой Эйнштейна. Как и выше, здесь принято использовать параметр  $\theta$  характеристическую температуру Эйнштейна (дальше - просто температуру Эйнштейна), определяемую соотношением

$$\theta = h v_F / k \tag{5.0}$$

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

$$v_E = 0,775v_D, \theta = 0,775\theta_D$$
 (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  $g(v) = 9v^2/v_D^3$  (штрихпунктирная линия); приближение Эйнштейна для ванадия  $g(v) = 3N\delta(v - v_E)$  (штриховая линия);  $v_D = \theta_D k/h = 70,44 \ 10^{11} c^{-1}; v_E = 0,775 v_D = 54,58 \ 10^{11} c^{-1}$ .

и всех других температурах

 $v_F = 0,75v_D$ ,  $\theta = 0,75\theta_D$  (7.0)

различие между приближениями Дебая Эйнштейна Наибольшее И наблюдается лишь температурах меньших T≅0, 5θ<sub>D</sub>. при Спектр колебаний решетки ванадия в приближении Эйнштейна  $g(v)_F = 3N\delta(v - v_F)$  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(v) (см. рис.1) обычно имеет вблизи  $v_{max}$ резкий максимум, так что для высоких и средних температур приближение Эйнштейна описывает наиболее важную часть g(v) с приемлемой точностью. В частности, модель Эйнштейна дает хорошие результаты при расчете вклада в теплоемкость за счет узких высокочастоных спектра ветвей И поэтому продолжают ee 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 В описания. связи co всеми этими обстоятельствами везле В дальнейшем будем опираться преимущественно на модель Эйнштена и вернемся к обсуждению термодинамических функций гармонического кристалла в приближении Эйнштейна.

При использовании газовой постоянной

$$R = kN \tag{8.0}$$

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

$$F = E_{\mathbf{x}}(V) + 3Rn[\theta/2 + Tln(1 - exp(-\theta/T)]$$
(9.0)

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

$$P = -(\partial E_{X}/\partial V) - 3Rn(\partial \theta/\partial V)_{T}[1/2 + 1/(exp(\theta/T) - 1)] \quad (10.0),$$
  

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

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

$$C_{V} = 3Rn(\theta/T)^{2} exp(\theta/T)) / [(exp(\theta/T) - 1)]^{2}$$
(13.0),

$$K_t = V(\partial^2 F/\partial V^2)_T \tag{14.0}$$

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

$$C_{P} = C_{V} + \beta^{2} K_{t} V T$$
 (16.0),

$$K_{S} = K_{t} (C_{P} / C_{V})$$
(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:

$$(\partial \theta / \partial V)_T = 0 \tag{18.0}$$

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) адибатический и изотермический модули объемного сжатия равны.

Как хорошо известно, ни одно из следствий 1-4 не выполняется Причина кристаллов. данного несоответствия лля реальных 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 частоты становятся функциями объема учитываются, TO И противоречие экспериментом снимается. Однако С 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 дифференциирование проводится при постоянном объеме и, следовательно, здесь достаточно знать лишь сами частоты  $v_j$ . 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 дифференциированием (3.0). С другой стороны, при нахождении давления дифференциировать следует по объему. Поэтому, как только что

= 15=

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 теоретические важные И экспериментальные результаты, ставшие классическими и вошедшие в учебники (см. [3,7,8]).

При построении же теории уравнения состояния твердого тела, величины Р, связывающей между собой V И Τ. 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  $v_i$  от объема в (3.0) по аналогии с оценкой Грюнайзена (2.0) описывается выражением

$$(\partial \ln v_i / \partial \ln V)_T = -\gamma, \qquad (19.0)$$

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

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

соответственно комплект термодинамических свойств (4.0) приобретает вид:

=16=

$$P = -(\partial E_{x}/\partial V) - 3Rn(\partial \theta/\partial V)_{T}[1/2 + 1/(exp(\theta/T) - 1)] \quad (21.0),$$

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

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

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

$$K_{t} = V(\partial^{2}F/\partial V^{2})_{T} \quad (25.0),$$

$$\beta = -[\partial(\partial F/\partial V)_{T}/\partial V]_{T}/K_{t} = (\partial P/\partial T)_{V}/K_{t} \quad (26.0),$$

$$C_{P} = C_{V}(1 + \beta\gamma T) \quad (27.0),$$

$$K_{s} = K_{t} (C_{p} / C_{W})$$
(28.0),

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

Учитывая, что потенциальное давление  $P_{X}(V)$  определяется производной от потенциальной энергии  $E_{Y}(V)$ 

$$P_{\mathbf{x}}(\mathbf{V}) = - dE_{\mathbf{x}}(\mathbf{V})/d\mathbf{V}$$
(29.0)

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

$$P(V,T) - P_{y}(V) = (\gamma/V)(E(V,T) - E_{y}(V))$$
(30.0).

Соотношение (30.0) представляет собой уравнение сотояние 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  $\gamma$ . Комбинируя выражения (24.0), (25.0), (26.0) можно как и в [2] получить выражение  $\gamma$ , позволяющее экспериментально определять его величину

$$\gamma = \beta K_{+} V / C_{V} \tag{31.0}$$

Заметим. что, строго говоря подход, с помощью которого формулы (20.0) - (30.0),получаются непоследователен. отличного Лействительно. введение OT нуля коэффициента (19.0) или (20.0) представляет Грюнайзена 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 квазигармоническим 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  $\gamma$  (19.0) не зависит от температуры и в лучшем случае является функцией только объема. Такое же предположение делается и для  $\theta$  (5.0). В некотором диапазоне термодинамических переменных эти приближения в общем подтверждается экспериментом. Однако более тщательные измерения особенно в области низких температур показали, что для многих кристаллов величина  $\theta$  изменяется с температурой (см., например, [3,4]). Следовательно, в соответствии с (20.0) и коэффициент Грюнайзена является функцией не только объема, но и

Температурная зависимость  $\gamma$  установлена также и температуры. [10]. теоретически 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 в от постоянного значения начальной температуре, θ при комнатной как правило. не превышают 20% и часто менее 10%, температура Эйнштейна считается постоянной по температуре, соответственно коэффициент Грюнайзена С объема. полагается зависящим только OT учетом этих предположений комплект формул (20.0)-(30.0) представляет собой рабочий инструмент, использующиийся 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 BO 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 объемно-температурной достоверной зависимости коэффициента Грюнайзена в максимально широком диапазоне изменения объема и температуры.

Прежде всего следует иметь в виду ассимтотические 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 исключая молекулярные кристаллы, для которых всех веществ, γ(V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>)≅3. Для давлений 10<sup>5</sup> ГПа, когда свойства всех веществ ведут себя как вырожденный нивелируются и они ферми-газ. значение  $\gamma = 2/3$  вне зависимости от температуры. При еще больших давлениях (при стремлении давления к бесконечности), согласно [17], у 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  $\gamma$  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, у должен стремится 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  $P_x$ :

$$\gamma_{s}(V) = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial^{2} P_{x}}{\partial \bar{P}_{x}} \frac{\partial V^{2}}{\partial \bar{V}}$$
(32)

Формула Слэтера, как и соотношения подобного класса - формула

Дугдала-Макдональда [19]

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

или Ващенко-Зубарева [20],

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

получены в рамках определенных модельных представлений и при некоторых допущениях.

Опираясь на общеизвестные соотношения (см., например, [3]) и следуя [16], рассмотрим упрощенный вывод соотношения Слэтера применительно к приближению Эйнштейна. Как отмечалось выше, реальный спектр частот  $v_i$  обычно имеет резкий максимум вблизи максимальной частоты. Отождествляя максимальную частоту с характеристической частотой Эйнштейна  $v_E$ , 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  $v_E \sim C/r$ . 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

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

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

$$\begin{split} \gamma(V,T) &= -\frac{\partial \ln v}{\partial \overline{1} \overline{n} \overline{V}}^{E} = -\frac{\partial \ln \theta}{\partial \overline{1} \overline{n} \overline{V}} = -\frac{2}{3} - \frac{V(-\partial^{2} \underline{P}(V,T)/\partial V^{2})}{2(-\partial^{2} \overline{P}(V,T)/\partial V)} = \\ &- \frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial \ln (-\partial \underline{P}(V,T)/\partial V)}{\partial \overline{V}} \end{split} \tag{36.0}.$$

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

$$\partial P/\partial V = (dP_x/dV) - 3Rn(\partial^2 \theta/\partial V^2) [1/2 + 1/(exp(\theta/T) - 1)] +$$

$$3Rn(\partial\theta/\partial V)^{2} \left[ \frac{exp(\theta/T)}{T(exp(\theta/T)-1)^{2}} \right]$$
(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 в по объему, перепишем (38.0)

$$\partial P/\partial V = (dP_x/dV)\{1 + \frac{P_{\underline{n}\underline{0}}}{\overline{K}_x}(-\partial \ln\gamma/\partial \ln V + \gamma + 1)\}$$
(39.0).

В (39.0) введены обозначения для потенциального модуля объемного

сжатия Ку:

$$K_{\mathbf{X}}(V) = -V\partial P_{\mathbf{X}}(V)/\partial V \tag{40.0}$$

и давления нулевых колебаний Р<sub>по</sub>:

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

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

$$\partial P/\partial V \cong (dP_v/dV)$$
 (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<sub>по</sub> составляет величину порядка одного гигапаскаля, в то время как потенциальный объемный модуль К<sub>х</sub>, 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 отмечалось выше, величина  $\gamma$  составляет этом, как величину порядка единицы и изменятся при сжатии в небольших пределах. Следовательно, логарифмическая производная γ BO втором сомножителе (39.0) также невелика. Поэтому произведение  $(P_{no}/K_{\chi})(-\partial ln\gamma/\partial lnV+\gamma+1)$  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  $\partial ln \gamma / \partial ln V$ ,  $\gamma$ , или отношение  $P_{no}/K_{\chi}$ . Последний случай, очевидно, может иметь место в области больших растягивающих деформаций в той ситуации, если  $K_{\chi}$  будет стремиться к нулю, в то время как  $\theta$  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  $P_{no}/K_{\chi}^{<<1}$ . 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, соответсвенно, 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  $P_{\mathbf{x}}$  (или потенциальной энергией  $E_{\mathbf{x}}$ ) и коэффициентом Грюнайзена. Поэтому в принципе формулы (32.0) -(34.0) предоставляют универсальную возможность: по известной функции  $P_{\mathbf{x}}(V)$  или  $E_{\mathbf{x}}(V)$  найти  $\gamma(V)$ .

29n97

= 24=

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

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

$$E_{\mathbf{x}}(V) = -\frac{3AV}{b} e^{2} e^{xp[b(1-x^{1/3})]} - 3KV_{o}x^{-1/3}$$
(43.0)

Для молекулярных кристаллов:

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

Для металлов:

$$E_{\rm X}(V) = a \, \exp[b(1 - x^{1/3})] + cx^{-2/3} - cx^{-1/3}$$
(45.0)

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

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

В (43.0)-(46.0) x =V/V<sub>0</sub>; а, b, c, d - подлежащие определению постоянные, индивидуальные для каждой формулы.

Приведем еще ряд распространенных выражений.

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

$$E_{\mathbf{x}}(V) = 3aV_{o} \left( \frac{1}{b} \left( x^{-4/3} + \frac{4}{b} x^{-4} + \frac{12}{b^{2}} - x^{-2/3} + \frac{24}{b^{3}} - x^{-1/3} + \frac{24}{b^{4}} \right) *$$

$$exp[b(1-x^{1/3})] + \frac{1}{5}x^{-5/3}$$
 (47.0)

Потенциал Морзе:

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

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

$$P_{\mathbf{X}}(\mathbf{V}) = B((\mathbf{V}/\mathbf{V}_{o})^{-7/3} - (\mathbf{V}/\mathbf{V}_{o})^{-5/3})(1 - b[(\mathbf{V}/\mathbf{V}_{o})^{-2/3} - 1]) \quad (49.0).$$

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

$$P_{X}(V) = 3V_{oo} \sum_{n=1}^{n=6} (V_{oo}/V)^{n/3+1}$$
(50.0),

где V<sub>00</sub> 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<sup>-5/3</sup>, характерную для вырожденного электронного ферми-газа. В [36] предложена интерполяционная формула, лишенная

=26=

этого недостатка

$$P_{\mathbf{X}}(V) = \sum_{n=0}^{n=5} b_{n}(V_{o}/V) n/3$$
(51.0).

При этом в процедуре определения коэффициентов  $b_n$  сразу полагается, что коэффициенты при стпенях  $V^{-5/3}$  и  $V^{-4/3}$  имеют точное квантовостатистическое 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  $P_v$ .

В настоящее время темпы производства новых выражений лля 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  $E_v(V)$ какой- либо простой функцией с небольшим числом параметров в давлений от О ДΟ 10 ТПа области не удается. Поэтому И окончательное общее решение вопроса об объемной зависимости коэффицента 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 удается конкретных материалов получить для потенциальное которое согласуется в широком диапазоне сжатий с давление. теоретическими расчетами, например, для алюминия по модели [32]. Хартри-Фока-Слэтера Томаса-Ферми С поправками [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 авторов приблизительно отметить. ЧТО мнения всех одинаковы - бескомпромисного 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 (32.0)-(34.0) подробного формул для анализа коэффициента Грюнайзена, выполненного в [21].

=38=

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]

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

где параметр р фиксируется для каждой из модели: *p*=0 для формулы (32.0), p=2/3(33.0), p=4/3для (34.0). Потенциальное для давление в (52.0)  $P_x(V) = -\partial E_x/\partial V$  задавалось потенциалом Морзе для потенциальной энергии E<sub>x</sub> (48.0) ). Сами же авторы [21] предложили рассматривать параметр р в (52.0) как характеристику конкретного материала и выбирать его так, чтобы используя (48.0) (52.0), наилучшим образом И 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  $\gamma_m$  на рис. З, взятом из [21]. Отметим, что, в сущности, этот прием представляет собой модификацию нормировки (32.0)-(34.0), предложенную ранее авторами [14]. Подобные приемы лают эффективную дополнительную "степень свободы" для подгонки функции (52.0) под экспериментальные данные. Так, видно, ЧТО  ${\boldsymbol{\gamma}}_m({\boldsymbol{V}})$  наиболее оптимально соответствует эксперименту во всем диапазоне данных.

На рис. З также показаны полученные с использованием потенциала Морзе (48.0) результаты для алюминия по каждой из формул (32.0) - (34.0) соответственно кривые  $\gamma_S$ ,  $\gamma_{dm}$ ,  $\gamma_{ZV}$ , а также расчет по теоретической формуле [22], выполненный авторами [21] - кривая  $\gamma_p$ , в сравнении с экспериментальными данными для данного металла, представленными в [48].

Рис. З позволяет на примере алюминия расставить приблизительный приоритет среди формул (32.0)-(34.0), (52.0). Лучше всего описывает эксперимент кривая  $\gamma_m$ . Практически такое же соответствие характерно и для  $\gamma_s$ , за тем лишь исключением, что  $\gamma_s(V_o)$  в точке  $V=V_o$  несколько отличается от термодинамического значения  $\gamma_o$ , расчитанному по формуле (31.0). Затем следует кривая  $\gamma_p$ . Промежуточное положение занимает кривая  $\gamma_{uz}$ .

Обсудим более детально различие между наилучшими кривыми Слэтера  $\gamma_S$  и Мигаулта  $\gamma_m$ . Как отмечалось выше,  $\gamma_m$  представляется наилучшей кривой главным образом потому, что она совпадает с термодинамическим коэффициентом Грюнайзена при  $V=V_o$ . 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  $E_v(V)$ .

Дествительно. 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<sub>x</sub> или потенциального давления P<sub>x</sub>. Поэтому можно испробовать каждое из выражений для  $E_{\chi}$  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 р в (52.0) дробного

=30=



Рис. З. Сопоставление модельных и экспериментальных данных для коэффициента Грюнайзена алюминия [21]. Сплошные кривые  $\gamma_{\rm s},$ γ<sub>p</sub>  $\gamma_{dm}, \gamma_{VZ}, \gamma_{m},$ - вычисления  $\gamma(V)$  с исползованием потенциала Морзе (45.0) пo формулам соответственно (32.0),Слэтера Дугдала-Макдональда (33.0), Ващенко-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 р определяются характером зависимости коэффициента Пуассона, которая принимается в формулах (32.0)-(34.0) и (52.0) [21]. Нулевое значение параметра р соответствует постоянству коэффициента Пуассона, то есть формуле Слэтера, положительное значение р соответствует увеличению коэффициента Пуассона С давлением, то есть формулам Дугдала-Макдональда И Ващенко-Зубарева, и, наконец, отрицательное значение р соответствует отрицательной производной коэффициента Пуассона по формуле Мигаулта. Последний вариант то есть давлению, для алюминия обосновывается в [21]. Из этого замечания следует, ЧТО соотношений (32.0)-(34.0) уточнение приводит к нарастанию технических И принципиальных трудностей В практическом применении этих соотношений. Очевидно, что такое усложнение в приближенности соотношений (32.0) - (34.0)силу самих 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

=31=

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 р 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 Эйнштейна  $v_F$ . Во-вторых, частоты при наличии достоверной  $\gamma(V)$ формула зависимости Слэтера (32.0) непосредственно дифференциальное уравнение второго определяет порядка для нахождения потенциального давления  $P_{\chi}$  или третьего порядка для нахождения потенциальной энергии  $E_{\chi}$ 

$$\gamma_{S}(V) = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \left[ d^{3}E_{X}/dV^{3} \right] / \left( d^{2}E_{X}/dV^{2} \right)$$
(53.0).

То есть при постановке задачи обратной задаче определения  $\gamma(V)$  $E_{\mathbf{v}}(V)$ , соотношение по потенциалу (53.0) является основополагающим соотношением. Однако попытки использования заманчивого приема (53.0), то есть определение потенциального давления  $E_{v}(V)$  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  $\gamma(V)$ :

=32=

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

$$\begin{aligned} rge & x = V/V_o, \\ A(V) &= 2x(1-x)\{\lambda[1-b(1-x)]+2bx\} + 2x^2[1-b(1-x)] + 4x(1-x)^2v, \\ B(V) &= 2(1-x)^2v + (1-x)^2\{\lambda[1-b(1-x)] + 2bx\} + \\ &\quad (1-x)(1+x)[1-b(1-x)] + 2[1-b(1-x)]^3 C_P/\beta C_o^2. \end{aligned}$$

В выражения для A(x) и B(x), помимо общеизвестных свойств вещества таких, как  $\beta$  - коэффициент теплового расширения,  $C_p$  теплоемкость при постоянном давлении, коэффициенты  $C_o$  и b в соотношении между скоростью ударной волны D и массовой скоростью  $u \ D = C_o + bu$ , входят также величины  $\lambda$  и v. Величины  $\lambda$  и v трудно определимы, поскольку согласно [22] для их вычисления необходимо знать зависимсть от температуры коэффициентов  $C_o$  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:  $\gamma_i = \beta C_0^2 / C_p = 2, 38$ ;  $\gamma'_i = 3, 57$ ;  $\gamma'_i = -11, 29$ ;  $\gamma' , \gamma' \cong 100$ . 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  $\gamma_p$  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:

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

= 33 =
где  $J(V) = \kappa y(1 + 2/\kappa y - 2/(\kappa y)^2) A_1 e^{-\kappa y} + \frac{2'_{\kappa_1} y(1 + 2/(\kappa_1 y) - 2/(\kappa_1 y)^2) A_2 e^{-\kappa_1 y}}{2\kappa_1 y}$   $L(V) = 6\{(1 - 2/\kappa y) A_1 e^{-\kappa y} + \frac{2}{2}(1 - 2/\kappa_1 y) A_1 \bar{e}^{\kappa_1 y}\}$ 

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]:

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

(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 практичных 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

$$\gamma(V) = \gamma_0 V / V_0 \tag{57.0}$$

широко использовалось в работах американских исследователей в 60 годах [42]. В (57.0)  $\gamma_o$  – коэффициент Грюнайзена при нормальных условиях ( $V_o, T_o$ ), V – текущий объем,  $V_o$  – 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]:

$$\gamma(V) = aV^{q} \tag{58.0}.$$

Следует подчеркнуть, что формулы (57.0), (58.0), как и ряд последующих (59.0)-(62.0) в той или иной степени оказываются работоспособными ограниченном, лишь в заранее неизвестном диапазоне объемов. Так, например, очевидно, что (57.0) не имеет правильной 2/3 при ассимптотики 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

$$\gamma(V) = \gamma_{m} + (\gamma_{0} - \gamma_{m})(V/V_{0})^{m}$$
(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]:

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

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

Продолжая просмотр эмпиричиских 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 у. В принцине, температурную зависимость коэффициента Грюнайзена можно установить с помощью выражения (31). Однако в связи с тем, что ни величина коэффициента теплового расширения, теплоемкость больших ни не известны при лавлениях 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]

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

В (62.0) выражение для  $\gamma(V)$  соответствует (60.0) - случаю малых тепловых энергий (температур), а значение  $\gamma_{il}$  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  $\gamma$  = const. Приближение Грюнайзена задает вполне определеный вид зависимости частот гармонического осциллятора от объема. Формулы (57.0)-(62.0) представляют собой попытки наудачу 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

асимтотические значения коэффициента Грюнайзена. Однако следует подчеркнуть, что все рассмотренные соотношения (57.0)-(62.0) не выволятся ИЗ каких-либо более или общих менее **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 В  $\gamma(V_0, T_0)$ . этой СВЯЗИ представляется очевидной бесперспективность попытки использовать любую из этих формул для потенциального определения давления путем приравнивания ee соотношению Слэтера и последующего интегрирования получающегося уравнения (53.0).

Что же касается попыток установления приоритета среди эмпирических типа (57, 0) - (62, 0) $\gamma(V,T)$ формул для путем сравнения ее с экспериментальными данными, то в настоящее время эта возможность практически отсутствует. Это обусловлено тем, что, с одной стороны диапазон изменений  $\gamma$ для твердых тел невелик. а С другой стороны точность экспериментального  $\gamma(V)$ Поэтому определения мала. 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 Это уравнений сотояния. построении означает, что при использовании эмпирических интерполяционных формул для коэффициента Грюнайзена оказывается возможным приблизиться к объемно-температурной  $\gamma(V,T)$ истинной функции И успешно

= 38=

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 большох сжатий и температур.

В принципе экспериментальное исследование объемнотемпературной зависимости коэффициента Грюнайзена может быть основе формулы (31.0), представляющей собой осуществлено на комбинацию плотности, теплоемкости С<sub>и</sub>, коэффициента теплового сжатия К<sub>t</sub>. расширения β И модуля объемного Однако, как отмечалось в [14, 43], практически осуществить этот прием очень не просто в связи с тем, ЧТО измерение точное объемной зависимости С<sub>И</sub>, β, К, при больших давлениях сталкивается с большими трудностями.

Положение несколько улучшается при использовании иной формулы для 7 [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 ≅ 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, распространяющуся по веществу вдоль своей нормали с постоянной скоростью D. При этом, если перед фронтом вещество имеет удельный объем  $V_o$ , массовую скорость  $u_o = 0$ , давление  $P_o = 0$  и удельную внутреннюю энергию  $E_o$ , 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:

$$D/V_{o} = (D-u)/V$$
 (63.0),

импульса:

$$P = Du/V_{O} \tag{64.0}$$

и энергии:

$$P_{h}u = D(u/2)^{2}/V_{o} + D(E_{h} - E_{o})/V_{o}$$
(65.0).

Уравнения (63.0) и (64.0) дают

$$D = V_o (P_h / (V_o - V))^{1/2}$$
(66.0)

И

$$u = (P_h(V_o - V))^{1/2}$$
(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 С

$$D^{2} = V_{o}^{2} - \frac{P_{h}}{\bar{V}} - \frac{P_{h}}{\bar{V}} - - > - V_{o}^{2} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} - \right)_{s} - > C^{2}$$
(68.0)

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

$$E_{b} = E_{0} + 0.5P(V_{0} - V) = u^{2}/2$$
 (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<sub>h</sub>,E<sub>h</sub> 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 ~ 10 - 100 ГПа выражается линейным соотношением между D и u:

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

где С<sub>о</sub> и b подгоночные параметры, определенные для многих веществ (см [49]).

Если измерены какие-либо две из пяти величин D,V,u,P<sub>h</sub>,E<sub>h</sub>, 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<sub>h</sub>, уравнение (69.0) дает внутреннюю энергию E<sub>h</sub>. При использовании линейного соотношения (70.0) различные экспериментальные ударные адиабаты можно записать аналитически, например,

$$P_{h} = (1/V_{o})C_{o}^{2}\eta/(1 - b\eta)^{2}$$
(71.0),

$$E_{h} = 0, 5\eta P_{h} V_{O}$$
 (72.0),

где, как и выше  $\eta = 1 - V/V_o$ .

До температур порядка нескольких десятков тысяч градусов и больших сжатий, характерных для ударноволнового нагружения, хорошо зарекомендовало себя трехчленное уравнение состояния (501. Согласно этому уравнению состояния (см. также [12,14,16]) удельную внутренню 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  $P_e(V,T)$ :

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

где, как и раньше, потенциальное давление определяется производной

$$P_{\mathbf{X}} = -dE_{\mathbf{X}}/dV \tag{74.0}$$

Тепловая энергия E<sub>t</sub> определяется в квазигармоническом приближении, например, Эйнштейна (см. формулу (22.0))

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

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

$$P_t = \gamma(V) E_t / V \tag{76.0}$$

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 электроноой теплоемкости  $\beta_0$  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:

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

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

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

И

$$P_e = - (\partial F_e / \partial V)_T = \frac{T^2}{4} \beta_o \frac{1}{V_o} (-\frac{V_o}{V})^{1/2} = 0,5 E_e / V .$$
(79.0).

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

$$S_{e} = -(\partial F_{e}/\partial T)_{V} = T\beta_{o}(V/V_{o})^{1/2} = 0, 5\beta_{o}TE_{e}$$
(80.0),

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

$$K_e = -V(\partial P_e/\partial V)_T = \frac{1}{8}\beta_o T^2 - \frac{1}{V_o} (Vo/V)^{1/2} = 0, 5P_e \qquad (82.0).$$

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 двухкратного 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 Такое взаиморасположение ударной адиабаты и давления. линии плавления приводит к тому, что эти две кривые 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 ee 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  $\delta$ . В эйнштейновской модели твердого тела это условие определяет связь температуры плавления  $T_{ml}$  с объемом V и характеристической температурой Эйнштейна  $\theta$  (см. [14])

= 45=

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

где индекс то 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<sub>h</sub> иE<sub>h</sub> (например, (71.0) и (72.0)) в (73.0), то соотношения (73.0) рассматривать уравнения относительно можно как два трех неизвестных функций  $E_{v}(V)$ ,  $\gamma(V)$  и T(V), где T(V)- зависимость температуры от объема вдоль ударной адиабаты. Если же в качестве недостающего уравнения использовать третьего. 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. [50] В формула [51] использовалась Слэтера, в формула Дугдала-Макдональда. Однако, как отмечалось выше, сами формулы Дугдала-Макдональда Слэтера И не безукоризненны. Поэтому представляют интерес экспериментальные методы, В которых оказывается возможным обойтись без привлечения связи между функциями  $P_v(V)$ ,  $\gamma(V)$ .

Один ИЗ самых первых таких методов экспериметального 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:

$$\gamma(V) = V(P_{hp}(V) - P_{h}(V)) / (E_{hp}(V) - E_{h}(V))$$
(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 между потенциальным давлением  $\gamma(V)$  ) привлечения связи И 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 свидетелствуют, 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

= 47=



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 ма ериала, 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 коэффициенту по 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 материала, полученных же 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

=48=



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

литературе не обнаружено теоретического развития идеи. Что же касается экспериментальной процедуры [55], то к ней наметился последнее время [58, 59].В [58] интерес лишь в самое 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  $\gamma(V)$ экспериментальная функция пля олова. Непротиворечивые экспериментальные результаты получены при использовании подхода [55] и для экспериментальных зачений  $\gamma(V)$  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 твердых При этом существует целый состояния тел. ряд как теоретических, так и экспериментальных подходов, и предложены многочисленные эмпирические выражения для оценки коэффициента Грюнайзена. Что же касается общих закономерностей, то скольконибудь универсальная явная функция для зависимости коэффициента Грюнайзена объема OT И температуры в широком лиапазоне термодинамических переменных ДО настоящего времени не установлена ни теоретически, ни экспериментально. В связи с этим цель данной работы заключалась в поиске новой обобщенной

=49=

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. = 51=

ГЛАВА 1.

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАИЗЕНА.

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 у. В итоге, в первой главе дается новая объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена  $\Gamma(V,T).$ Приводится подтверждение достоверности авторского соотношения Г(V,T) экспериментальными литературными данными. Обозначаются области применимости объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена Г(V, T).

 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  $D = C_0 + bu$ (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-  $P_1^H$ 

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

где  $\eta_1$ = 1- V/V<sub>o</sub>. Пусть также имеется ударная адиабата этого же материала  $P_2^{\rm H}(V)$  - кривая 2 при том же начальном давлении  $P_o$ =0, но при других начальной температуре  $T_1 < T_o$  и начальном удельном объеме V<sub>1</sub>

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

где  $\beta$  - 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*:

$$(P - P_{\chi}) = (E - E_{\chi})\gamma/V$$
 (3.1)

где  $P_X$  и  $E_X$ - потенциальное давление и потенциальная энергия при объеме V;  $\gamma$  - коэффициент Грюнайзена, являющийся функцией только объема V. Запишем уравнение (3.1) при одном и том же значении объема V < V<sub>1</sub> для ударных адиабат 1 и 2 соответсвенно:

$$(P_1^{\rm H} - P_x) = (E_1^{\rm H} - E_x)\gamma/V, \qquad (P_2^{\rm H} - P_x) = (E_2^{\rm H} - E_x)\gamma/V \qquad (4.1)$$

где  $P_1^{\rm H}$ ,  $E_1^{\rm H}$  и  $P_2^{\rm H}$ ,  $E_2^{\rm H}$  - 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

$$E_1^{\rm H} = E_1^{\rm O} + 0.5P_1^{\rm H}(V_o - V); \qquad E_2^{\rm H} = E_2^{\rm O} + 0.5P_2^{\rm H}(V_1 - V) \quad (5.1),$$

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

$$P_{2}^{\rm H} = -\frac{P_{1}^{\rm H}(1-0, 5\eta_{1}V_{o}\gamma/V) + (E_{2}^{o} - E_{1}^{o})\gamma/V}{(1-0, 5\eta_{2}V_{1}\gamma/V)^{-1}}$$
(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

$$P_{m}^{H} = C_{0}^{2} \eta_{m} / (V_{0}(1-b\eta_{m})^{2})$$
(7.1)



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

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

$$\gamma(\eta_m) = -\frac{1}{2}\eta_m - (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})(1 - b\eta_m)^2 / (C_0^2 - \eta_m)$$
(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  $T_o$ , то есть  $T_1 \cong T_o$ . В этом случае амплитуды ударных волн  $P_m^{\rm H}$  (7.1) малы. Но как известно, ударные волны малой амплитуды распространяются со скоростью (адиабатической) звука С (см. формулу (68.0)Литобзора). С другой стороны, хорошо известно, что эмпирический коэффициент C<sub>0</sub> в соотношении D=C<sub>0</sub>+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<sub>o</sub> и b в линейным соотношении D=C<sub>0</sub>+bu и соответсвенно в (8.1) должны изменятся. В связи с этим возникает вопрос о предельных величинах Со и b в области малых амплитуд ударных волн.

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

Очевидно, что сделанные предположения о поведении C<sub>0</sub> и b при небольших амплитудах ударных волн является некоторым

=54=

приближением к действительности. Однако оно имеет достаточно экспериментальное обоснование. Так. [60] надежное в исследовалось железо. для которого значения продольной, поперечной и объемной скоростей звука при нормальных условиях /сотавляли, 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<sub>o</sub>, и коэффициент b изменяются. Причем при значениях массовых скоростей около 0,1 км/с Со 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 С и b подтверждается экспериментальными результатми работы [60].

Заметим далее, что при  $T_1 \cong T_0$  разность начальных энергий  $\Delta E^{O} = E_2^{O} - E_1^{O} = \Delta E_x^{O} + \Delta E_t^{O}$  равна сумме разностей начальных потенциальной  $\Delta E_x^{O} = (\partial E/\partial V)_T (V_1 - V_0)$  и тепловой  $\Delta E_t^{O} = (\partial E/\partial T)_V (T_1 - T_0)$  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

$$E_{2}^{\circ} - E_{1}^{\circ} = -P_{xo}(V_{1} - V_{o}) + C_{v}(T_{1} - T_{o})$$

или, заменяя в этом выражении величину потенциального давление  $P_{XO}$  в точке ( $V_O, T_O$ ) на величину теплового давления с обратным знаком - $P_{tO}$  в этой же точке, запишем разность  $E_2^O$  -  $E_1^O$  как

$$E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = P_{to}(V_1 - V_o) + C_v(T_1 - T_o)$$
(9.1)



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

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

$$\gamma(V, V_o, T_o) = - \frac{2(V/V_o)}{V/V_o^{---}(1 + 2/\sqrt{2})} (10.1),$$

В (10.1) введены обозначения

$$\gamma_{S} = \beta K_{S} V_{O} / C_{V} \tag{11.1}$$

и адиабатический модуль объемного сжатия

$$K_s = C^2 / V_o$$

при начальных условиях ( $V_o, T_o$ ). Величина  $\gamma_s$  (11.1) отличается от термодинамического параметра Грюнайзена (31.0) тем, что в нее входит не изотермический K<sub>t</sub>, а адиабатический модуль объемного сжатия К<sub>с</sub>.

Предположим далее, что функциональный вид (10.1) для ү  $V/V_{o}$ , сравнимых справедлив только для С не 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 (10.1)значению 2/3. Формула должен стремиться к этому требованию не удовлетворяет : при V = 0 она дает для  $\gamma$  нулевое 'значение. Поэтому "подправим" соотношение (10.1) так, чтобы оно имело правильную ассимптотику 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 ( $V_o, T_o$ ) эта формула также осталась справедливой, вычтем эту же величину 2/3 из значения  $\gamma_S$  в знаменателе правой части (10.1). То есть приведем (10.1) "волевым приемом" к следующему виду:

$$\gamma (V, V_o, T_o) = \frac{2}{3} - \frac{2(V/V_o)}{V/V_o} = \frac{2}{a} - \frac{2(12.1)}{V/V_o} = \frac{2}{a} - \frac{2(12.1)}{a}$$

где параметр а определяется соотношением

$$a = 1 + 2/(\gamma_{s} - 2/3) + 2P_{to}/K_{s}.$$
 (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  $P_{to} << K_s$ , 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 ( $V_o, T_o$ ), такому, что  $P_o(V_o, T_o)=0$ . В этом термодинамическом состояниии вычисляются теплофизические свойства  $\beta(V_o, T_o)$ ,  $K_s(V_o, T_o)$ ,  $V_o(V_o, T_o)$ ,  $C_v(V_o, T_o)$ ,  $P_{to}(V_o, T_o)$  материала, которые определяют параметр а (13.1). Однако в дальнейшем будем считать, что формула (12.1) справедлива при любом значении  $P_o(V_o, T_o)$ .

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<sub>о</sub> и введем безразмерную переменную

$$\chi = \chi(V) = V/aV_{o} \qquad (14.1).$$

Тогда формула (12.1) приобретает вид

$$\gamma(\chi) = \frac{2}{3} - \frac{1}{1} - \frac{2}{17} - \frac{1}{7} - \frac{1}{7$$

Соотношение (15.1) означает, что если удельный объем различных веществ нормируется на характерную для каждого вещества величину  $aV_o$ , 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.

что окончательный вывод (15.1) Разумеется однако, носит полуэмпирический характер и не является безукоризненно строгим. перечисленные общие утверждения Поэтому выше должны быть подтверждены и проверены экспериментально. Кроме этого, очевидно, необходимо указать границы применимости этого соотношения. Как (15.1)показано ниже, формула не только выдерживает будет проверку экспериментом, но и, как следствие, позволяет записать аналитическое выражение для функций явное ключевых (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  $V=aV_{c}$ , где величина  $\gamma$  становится бесконечно большой. То есть, параметр a указывает область эффекты, объемов, гле ангармонические выражаемые величиной Грюнайзена гиперболически коэффициента возрастают. Таким образом, можно сказать, что когда относительный удельный объем V/V, 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  $V/V_0 << a$ . Эти соображения представляются приемлемым обоснованием для того, чтобы называть индивидуальную характеристику материала а (13.1) параметром ангармоничности.

Заметим также, что параметр ангармоничности *а* может служить удобной индивидуальной характеристикой материала. Действительно, в некотором диапазоне термодинамических переменных значение *a* определяет характеристический объем, равный  $\upsilon = aV_0$ . Смысл его заключается в том, что если произвести нормировку удельных объемов различных веществ на эту величину, то авторское соотношение для  $\chi$  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.

## =60=

1.2. Вычисление параметра ангармоничности.

Как видно, определение параметра ангармоничности (13.1) помимо таких справочных свойств, как коэффициент объемного теплового расширения  $\beta$ , теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ , адиабатический модуль объемного сжатия  $K_S$  в некоторой начальной точке ( $V_O, T_O$ ) содержит еще и величину  $P_{tO}/K_S$  – отношение теплового давления  $P_{tO}$  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  $P_{tO}/K_S$ , а вместе с ней и всего параметра ангармоничности a.

Итак, воспользовавшись известными соотношениями термодинамики между адиабатическим K<sub>S</sub> и изотермическим K<sub>t</sub> модулями объемного сжатия:

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

где С<sub>Р</sub>-теплоемкость при постоянном давлении и определением термодинамического коэффициента Грюнайзена (31.0) в точке (V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>)

$$\gamma_t = \beta K_t V_o / C_v$$

запишем входящее в параметр а выражение для 2P<sub>to</sub>/K<sub>s</sub> в виде

$$2P_{to}/K_{s} = 2\gamma_{t}E_{to}/(V_{o}K_{s}) = 2\beta E_{to}/C_{p}$$
(16.1).

В (16.1)  $E_{to}$ -тепловая энергия в точке ( $V_o, T_o$ ), равная

$$E_{to} = \int_{0}^{T_{o}} C_{V}(T) dT, \qquad (17.1),$$

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

Оценим величину Е<sub>to</sub> по формуле (17.1), приняв упрощенную зависимость для С<sub>И</sub>(Т). Для этого рассмотрим классический график грамм-атомной теплоемкости C<sub>U</sub>(T) из [4], который для многих элементов и простых соединений представлен на рис. 3.1. Ha рис. 3.1 вдоль оси абсцисс температура отсчитывается в единицах характеристической температуры Дебая При θ<sub>η</sub>. 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  $\theta_{O} = \theta_{E} = 0,75\theta_{D}$ . В соответствии с этим на оси абсцисс рис. 3.1 отмечено местоположение значения  $\theta_o$ , а также его половинного значения 0,/2.

Полагая далее, что как  $\theta_D$ , так и  $\theta_E$  относятся к начальной точке ( $V_o, T_o$ ), 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:

$$C_{V}(T) = \begin{cases} 3RnT/(\theta_{o}/2) & T < \theta_{o}/2 \\ 3Rn & T \ge \theta_{o}/2 \end{cases}$$
(18.1),

где R - газовая постоянная, n - количество атомов в молекуле,  $\theta_o$ - характеристическая температура Эйнштейна в точке ( $V_o, T_o$ ). 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 а (13.1) как

$$a(T_{o}) = \begin{cases} 1 + 2/(\gamma_{s} - 2/3) + 2\beta \frac{3RnT_{o}^{2}}{C_{p}\overline{\theta}_{o}}, & T_{o} < \theta_{o}/2 \\ & (19.1). \\ 1 + 2/(\gamma_{s} - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{C_{p}}(T_{o} - \theta_{o}/4), & T_{o} \ge \theta_{o}/2 \end{cases}$$

Подчеркнем, что в логике вывода (19.1) подразумевается, ЧТО значения всех пяти термодинамических свойств -  $\beta$ ,  $C_p$ ,  $K_t$ ,  $\theta_o$ , задающих параметр ангармоничности  $a(T_{O})$  берутся в V<sub>o</sub>, определенной начальной точке ( $V_o, T_o$ ) (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 независимосй величиной, будем счиатать, что в формуле (19.1) величины β, C<sub>P</sub>, K<sub>t</sub>, θ<sub>o</sub>, V<sub>o</sub> используются как константы, равные их значениям в точке ( $V_0, T_0$ ).

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

Рассмотрим попутно полезный упрощенный способ оценки  $a(T_{o})$ 

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

$$\begin{split} a(T_{o}) &= 1 + 2/(\gamma_{s} - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{Cp}(T_{o} - \theta_{o}/4) &= \\ &1 + 2/(\gamma_{t}C_{P}/C_{V} - 2/3) + 2\beta \frac{3Rn}{Cp}(T_{o} - \theta_{o}/4) &\cong \\ &1 + 2/(\gamma_{t} - 2/3) + 2\beta(T_{o} - \theta_{o}/4) & (20.1). \end{split}$$

Наконец. оговоримся относительно собственно величины начальной температуры То, которая входит в соотношение (19.1) явным образом. Очевидно, что вычисления  $a(T_o)$  будут приводить к разным значениям при разных значениях начальной температуры. масштаб этой зависимости определяется Однако малым 6βRn/C<sub>P</sub>. коэффициентом Например, для металлов при T<sub>o</sub>>θ<sub>o</sub> коэффициент 6βRn/C<sub>p</sub> примерно равен 2β, что составляет величину порядка  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  1/К. Так что в диапазоне температур  $10^{3}$ К параметр ангармоничности будет ДΟ изменятся незначительно и лишь при более высоких температурах (порядка десятков тысяч градусов) следует ожидать ощутимых изменений.

Однако в этой связи заметим, что зависимость  $a(T_{O})$  от  $T_{O}$ первого приближения быть использована в качестве может температурной зависимости параметра ангармоничности. Для этого фиксированную начальную температуру То в (19.1) следует считать текущей термодинамической переменной, то есть температурой Т. В следующем параграфе эта идея используется для конструирования температурной поправки К объемной зависимости коэффициента Грюнайзена.
## 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. Ha ЭТИХ же рисунках представлены определению экспериментальные результаты коэффициента по 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<sub>0</sub> 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 Рb и Мо. 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  $\gamma$  оказываются закономерно меньше, чем расчетные величины  $\gamma$  по (15.1). В связи с этим становится обоснованной попытка дополнить объемную зависимость  $\gamma$ , 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 *а*. Обсудим простейший вид *a*(*T*).

Следуя замечанию, сделанному в конце предыдущего параграфа, "отпустим" начальную температуру  $T_o$  в (19.1). Иными словами, считая в (19.1) величины  $\beta$ ,  $C_P$ ,  $K_t$ ,  $\theta_o$ ,  $V_o$  по-прежнему константами, вычисляемыми в точке ( $V_o, T_o$ ), отведем параметру  $T_o$ роль термодинамической температуры T. В этом случае параметр ангармоничности (19.1) становится известной функцией температуры

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

где  $\gamma_{\rm S}$ , как и ранее, определяется (11.1). Используя новые обозначения  $a_0$  и  $q_0$ , запишем эту температурную зависимость параметра ангармоничности a(T) как

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

где

 $a_o = 1 + 2/(\gamma_s - 2/3), \quad q_o = 6\beta Rn/(a_o C_P).$ 

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 Г.

Таким образом, объемно-температурная завишмость коэффициента Грюнайзена Γ(χ) выражается аналогично (15.1) как

$$\Gamma(\chi) = \frac{2}{3} - \frac{1}{1} - \frac{2}{17} - \frac{1}{7} - \frac{2}{7} - \frac{1}{7} - \frac{1}{7$$

с аргументом  $\chi$  в прежнем (14.1) виде:

$$\chi = \chi(V,T) = V/aV_{o} \qquad (23.1).$$

Новое заключается лишь в том, что теперь параметр ангармоничности *а* 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  $\theta_0$  температурах  $T > \theta_0$ . Для этого, следуя логике получения (21.1), "отпустим" начальную температуру  $T_0$  в соотношении (20.1), что дает

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

Теперь, руководствуясь исключительно прагматическими целями, заменим в получившемся соотношении величину  $\theta_0/4$  значением  $T_0$ . В результате для a(T) при  $T > \theta_0$ ,  $T_0 > \theta_0$  получим выражение

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

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 Г 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.

(22.1)формула качественно верно передает Заметим. что температурную зависмость коэффициента Грюнайзена. Действительно, в согласии с (22.1) увеличение температуры должно приводить к что при одних и тех же объемах коэффициент Грюнайзена TOMY, будет ближе к предельному своему значению 2/3. Но как отмечалось Литобзоре [17], при очень больших сжатиях и температурах в коэффициент Грюнайзена стремится к 2/3. Таким образом, в области больших температур формула (22.1) малых объемов И имеет правильную ассимптотику 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) параграфа, больших температурах предыдущего при объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена (22.1) имеет температурный масштаб T<sub>m</sub>~1/2β. Поскольку же, например, для индивидуальных веществ характерные  $T_m$ темпрературы 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

=69=

ккал/моль в два раза меньше соответствующей величины Е = 157,1 "температурная" молибдена. Следовательно, ккал/моль лля составляющая Г 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<sub>о</sub>≅0,65, когда еще оба металла находятся в твердом состоянии [29,53], температура ударносжатого алюминия Κ составляет ≅3000 [50, 64],а температура ударносжатого ≅6500 K [63,64]. Однако, несмотря молибдена на τо, что температура Al в два раза меньше температуры Мо, тем не менее [53] эксперимент Мо лля отклоняется графика 1 OT (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 расчитать 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 Мо представлены на рис. 4.1а графиками 2. Аналогичный расчет Г по (22.1) выполнен для Al с использованием расчетных ударной адиабаты из [50,64]. температур вдоль Эти расчеты представлены рис. 4.16 графиком 2 на В сопоставлении С экспериментальными данными из [48, 52, 53]. Видно, что расчет по меньше, чем на 20 % от эксперимента для (22.1) отличается свинца [52], меньше, чем на 5% для молибдена [53] и в пределах



 $\delta$ )

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 отражений, звука, круги метод регулярных треугольники график отражение; 2 -(22.1) маховское расчет по 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 Г 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), KCl, KBr, CsBr в [54] NaCl, для каждой поскольку для экспериментальной точки Г получены экспериментальные же значения объема. Этот И же комплект как температуры, так экспериментальной информации имеется и для CsI: объем в [61], объем и температура в [62]. В связи с этим экспериментальная достаточной, [54,61,62] оказывается чтобы информация не обращаться к расчетным значениям температуры вдоль ударной Как видно на примере щелочногаллоидных кристаллов, адиабаты. прямые вычисления Г по (22.1) (см. графики 2 на рис. 4.1в и рис. 4.1г) практически совпадают с экспериментом для всех этих соединений за исключением КС1.

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 индивидуальных характеристик твердого ОΤ тела Грюнайзена его коэффициент изменяет по закону. равноценно 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 5.16 отмечены значения  $a(T_o)$ для 37 элементов и их соединений при комнатной температуре и

= 71=



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 КС1, CsI и температурная поправка для КС1. Графики 1 - расчет по (15.1); кресты - эксперимент [54] КС1; точки - эксперимент [61] CsI; графики 2 - расчет по (22.1) для КС1 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 а(То)использовались термодинамические свойства из [11,65] приведенные в Приложении. Таким образом, согласно (22.1), график 1 представляет ту единую которой должны траекторию, на 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 Мо из [63,64], Ті из [66]. При этом максимальные сжатия (V<sub>0</sub>/V) и температуры T составили для Pb ≅2,2 и ≅26000 К; для Мо ≅1,7 и ≅12600 К; для Ті ≅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<sub>0</sub> была также взята на ударной адиабате алюминия из [50,64]. Видно, что экспериминтальные данные [48] совпадают в пределах погрешностей измерений с кривой 1.

Наконец, на рис. 5.1д показано расположение экспериментальных данных [54,61,62] в координатах Г- $\chi$  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

= 72=



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 Г( $\chi(V,T)$ ) (22.1).



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



Рис. 5. 1г Расположение экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена для Al [48] относительно единого графика 1 объемно-температурной зависимости Г( $\chi(V,T)$ ) (22. 1).



Рис. 5.1 д Расположение экспериментальных данных по коэффициенту Грюнайзена для NaCl, KCl, KBr, CsBr [54], а также CsI [61,62] относительноединого 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.

образом. рис. 5. 1 свидетельствует, Таким что предложенная объемно-температурная зависимость коэффициента Грюнайзена (22.1) измерениями подтверждается экспериментальными 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 область на применения (22.1) больших соотношения объемов со стороны И малых температур, а также ограничения связанные с физическим смыслом этой формулы.

= 73=

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

Обсудим область применения (22.1) при пониженных температурах. Хорошо известно (см, например, [11]), что при *T<<θ*<sub>D</sub>, где θ<sub>D</sub> температура Дебая, коэффициент Грюнайзена не постоянен вплоть до смены знака и, следовательно, экстраполяция (22.1) в эту область температур может оказаться слишком грубой. Так. рис. 6.1 на 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 соответсвующие [11] экспериментальные данные, приведенные в лля указанных что вычисление по (22.1) согласуется элементов. Видно. С экспериментом до температур ≅0,50 л, и только при меньших расхождение становятся значительным. температурах Поскольку характеристические температуры Эйнштейна  $\theta_{o}$  и Дебая  $\theta_{D}$  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 0,30.

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

=74=



Рис. 6.1 Температурная зависимость коэффициента Грюнайзена 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  $a_{\chi}$ , определенную по (21.1), следует рассматривать лишь как первое приближение. Поэтому, забегая вперед, отметим, что более точное значение  $a_{\chi}$  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 а, вычисляются при некоторых заданных начальных условиях. То есть, параметр а характеризует ту фазу, в которой существует это вещество при данных условиях. Следовательно, зависмость (22.1) количественно описывает поведение коэффициента Грюнайзена лишь этой фазы. Если при изменении термодинамических переменных же вещество испытывает фазовый переход, то, очевидно, параметр а 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

= 75=

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 эксперимента от графика 1 (см. отклонение рис. 4. 1а) С температурной составляющей. Для роли остальных увеличением 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 на рис. 4.1 рис. 5.1, продемонстрирован И то ЭТО означает следующее. В [69] проведено сопоставление термодинамических щелочногаллоидных соединений характеристик. И поведения 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 ∆V/V\_≅20%, то при плавлении В ударной волне он составляет всего 2-4% [69]. По-видимому И температурные коэффициентов объемнозависимости Грюнайзена твердой и жидкой фазы в этих условиях близки как в качественном, так и в количественном отношениях. 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 а исходной фазы может оказаться существенно отличным от такового для новой фазы и количественное использование формулы (22.1) в этом случае даст большую

= 76=

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. 5.1 д.

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

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

Во-первых (22.1) не применимо впрямую, если окажется, что величина  $\gamma_{c}$  (11.1) точно равна 2/3, поскольку в этом случае соотношение (21.1)бесконечное даст значение параметра И хотя с ангармоничности. математической точки зрения это означает всего лишь постоянство Г, с физической точки зрения данное обстоятельство требует дополнительных объяснений. Однако что термодинамический коэффициент Грюнайзена известно.  $\gamma_{+}$ подавляющего большинства веществ больше 2/3 и лишь стремится к С другой стороны, при этой величине в предельных случаях. нормальных начальных условиях очевидно  $\gamma_t \cong \gamma_s$ . Поэтому случай γ<sub>с</sub>=2/3 представляет собой экзотическую ситуацию, что, очевидно, делает дополнительные объяснения излишними ЭТИ 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 Кроме в бесконечность. этого, при объема стремлении к бесконечности формула (22.1)дает отрицательное значение Г, то есть предлагаемое соотношение имеет неправильную ассимптотику в пределе больших объемов.

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

= 77=

первый взгляд результат в точке  $\chi=1$  вместе с формулой Слетера (32.0) означает, что первая производная потенциального давления  $P_x(V)$  по объему  $dP_x/dV$  стремится к нулю быстрее, чем вторая  $d^2 P_v/dV^2$ , то есть бесконечное значение Г в точке  $\chi$ =1 означает минимум (или перегиб) потенциального правдоподобный факт давления в этой точке. Более того, при некоторых дополнительных предположениях (см. следующую главу параграф 2.2) соотношение Г (22.1)позволяет получить разумный результат лля И потенциального давления P<sub>v</sub>(V) и в области больших растягивающих деформаций при переходе через особую точку χ=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\_, причем ограничимся областью сжатия исключительно при И≤И...

образом, подытоживая в целом первую главу, Таким 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 авторской объемно-температурной использованием зависимости коэффициента Грюнайзена, чему и посвящена вторая глава.

В заключении этой главы сформулируем основные ее результаты.

= 78=

Основные результаты Главы 1.

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

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

Физический смысл этого соотношения заключается в том, что в обширной области объемов И температур различные объемнотемпературные зависимости коэффициентов Грюнайзена разнообразных веществ могут быть сведены к единой функции (1) за счет выбора При масштаба объему. безразмерная определенного по ЭТОМ переменная  $\chi$ , входящая в (1), представляет собой нормированный удельный объем  $\chi = V/aV_o$ , который определяется посредством новой индивидуальной характеристики материала параметра ангармоничности а. В первом приближении параметр ангармоничности комбинации является постоянной величиной в виле основных термодинамических характеристик материала - плотности, модуля объемного сжатия. теплоемкости, коэффициента объемного расширения И характеристической температуры при некоторых начальном удельном объеме V<sub>0</sub> и температуре T<sub>0</sub>. Найдено также более приближение, параметр ангармоничности точное где a=a(T),оказывается функцией температуры 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 ≅300К÷10000К.

= 79=

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  $\theta(V)$ , характеристическая температура а трехкратным Слэтера (53.0)интегрированием соотношения находится потенциальная энергия  $E_v(V)$ . Затем эти две ключевые функции встраиваются в выражение для изохорно-изотермического потенциала F(V,T) в квазигармоническом приближении. В данной главе этот реализуется С использованием авторской прием объемно-температурной зависимости коэффициента Грюнайзена (22.1) изохорно-изотермического применительно к выражению для потенциала твердого тела в форме Эйнштейна (9.0).

ГЛАВА 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАИЗЕНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОИСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

=80=

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  $\chi = V/aV_{o}$  (23.1):

$$\left[ \frac{\partial I n \theta}{\partial I n V} \right]_T = -\frac{2}{3} + \frac{1}{1} - \frac{2}{a} \overline{V}_0 - \overline{V}$$
 (1.2).

В результате для в будем иметь:

$$\theta(V,T) = \theta_0(T) \left[ \frac{a - V/V}{a - -1} \frac{Q}{1} \right]^2 \left[ \frac{V_0}{V} \frac{Q}{V} \right]^{2/3}$$
(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  $\theta$  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<sub>0</sub>.

Как отмечалось в Литобзоре, зависмость  $\theta(T)$  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 превышаеют 20% и часто менее 10%. В связи с этим обычно принимается

$$\theta_o(T) = const = \theta(V_o, T_o) = \theta_o$$
(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 (21.1) представляет собой полностью определенную объемнотемпературную зависимость характеристической температуры. В дальнейшем будем считать, что величина  $\theta_0$  равна экспериментально определяемой характеристической температуре Эйнштейна при тех же начальных условиях, что и параметр ангармоничности *a* (21.1).

Очевидно, что качественные и количественные ограничения на область применимости (2.2) аналогичны ограничениям для объемнотемпературной зависимости коэффициента Грюнайзена из предыдущей главы и прежде всего – это V ≤ V<sub>0</sub>. 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 (∂lnθ/∂lnV)<sub>T</sub>=-γ (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  $\gamma$  использовалось значение коэффициента Грюнайзена (22.1) при

условиях  $\gamma = \Gamma_0 = \Gamma(V_0, T_0)$ , которое комнатных начальных практически равно термодинамическому коэффициенту Грюнайзена, определенному по классической формуле (31.0). На рис.1.2а видно. (2, 2)что функция при комнатной начальной температуре практически совпадает с  $\theta_{\Gamma}(V)$  в диапазоне 0.8 <  $V/V_{O}$ < 1.2. Во всем остальном диапазоне объемов эти зависимости не только количественно, но и качественно различны. Так, если в области больших сжатий. малых объемах,  $\theta_{\Gamma}(V)$ то есть при 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  $\phi$ ормула  $\theta_{\Gamma}(V)$ (увеличении объема) растяжении для всех материалов "уводит" нулевое значение в общую точку на бесконечности V=∞, в то время как формула (2.2) дает для характеристической температуры θ нулевое значение В индивидуальной особой точке V=aV<sub>0</sub>, 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 а раз мы попадаем в точку сильной ангармоничности V=aV, 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  $V=aV_{O}$  как критическую в смысле [71].



Рис. 1.2 Изотермы функций  $\theta_{-}(a)$ ,  $\Gamma_{-}(d)$ ,  $P_{\chi}^{-}(\hat{e})$  для алюминия.

[71] Однако следует отметить. ЧТО аналогия С не распространяется на значения V>aV, поскольку в этой области формула (22.1) и соответсвенно (2.2) дают явно неправильные (см. рис. 1. 2а И рис. 1. 2б). Формула (22.1).результаты как отмечалось ранее, приводит к отрицательным значениям Г, формула (2.2) дает бесконечное увеличение характеристической частоты в области V>aV<sub>o</sub>.

Рассмотрим теперь величину эффекта температурной зависимости температуры (2.2). характеристической Очевидно. что эта зависимость. как И для коэффициента Грюнайзена (22.1),по-прежнему определяется температурной зависимостью параметра Как отмечалось в ангармоничности а. конце параграфа 1.2. температурный масштаб параметра a составляет величину T<sub>m</sub>~ 1/2β, 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 а 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 три изотермы характеристической температуры. Как приведены видно, в области сжатия V < V, 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<sub>0</sub>=1, располжение изотерм изменяется на обратное. Затем при больших взаимное располжение изотерм меняется объемах еше раз. а различие между изотермами становится заметнее. В связи с этим

=84=

подчеркнем следующее обстоятельство.

Как видно на рис. 1. 2а, все изотермы проходят через одну точку  $\theta_{0}(V_{0},T_{0}).$ To есть объемно-температурная зависимость (2, 2)характеристической температуры оказывается "центрированной" относительно произвольной начальной точки (V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>). Этот артефакт обусловлен предположением о постоянстве  $\theta_{o}(T)$  (3.2). Следовательно, строго говоря, предположение (3.2) Ho. быть как неоднократно должно уточнено. отмечалось.  $\theta(T)$ исследование зависимости представляет большую самостоятельную проблему. Поэтому и уточнение (3.2) представляет собой нетривиальную задачу. С другой стороны, результаты многих работ, правило, обстоятельных В которых, как 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≤V<sub>o</sub>.

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

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

= 85=

вещества в кристаллической фазе оценивается параметром де Бура Л, который представляет собой отношение амплитуды нулевых колебани A<sub>nk</sub> к межатомному расстоянию r

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

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

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  $\Lambda$  приобретает вид

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

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

$$r = (aV_o A_v / N)^{1/3}$$

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

$$\Theta_m \ge 100 \frac{h^2}{km (aV_0 A_V/N)^2 73}$$
(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  $\theta_m$ , 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  $\theta_m$  твердых кристаллов по (4.2).

	a(T <sub>0</sub> )	θ <sub>m</sub> , K
С (алмаз)	8. 2841	30.97
водород ( <i>n</i> -H <sub>2</sub> )	2. 5557	236.39
A1	2.2767	15.91
Мо	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).

= 87=

2.2. Потенциальная энергия и потенциальное давление.

Составим уравнение для нахождения потенциальной энергии. Для приравняем соотношение Слэтера (32, 0)(53.0)этого или авторскому соотношению для коэффициента Грюнайзена (22.1) при абсолютной температуре. нулевой Очевидно, чтобы получить Грюнайзена при коэффициент 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:

$$-\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \left[ -\frac{d^3 E_x}{d^2 E_x} \frac{dV^3}{dV^2} \right] = \frac{2}{3} - \frac{1}{1} - \frac{2}{a_x} \frac{V}{V_0} \frac{1}{V_0}$$
(5.2),

где  $a_{\chi}$  есть значение параметра ангармоничности a (21.1) при нулевой температуре, то есть

$$a_{\rm X} = a(0) = 1 + 2/(\gamma_{\rm S} - 2/3)$$
 (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*<sub>x</sub> как подгоночный параметр, первое приближение которого дается формулой (6.2).

Введем также для дальнейшего переменную

$$x = V/a_x V_0 \tag{7.2},$$

которой будем пользоваться специально для представления потенциальной энергии  $E_{\chi}(V) = E_{\chi}(V(xa_{\chi}V_{O})) = E_{\chi}(x)$  и потенциального давления  $P_{\chi}(V) = P_{\chi}(V(xa_{\chi}V_{O})) = P_{\chi}(x)$ .

После трехкратного интегрирования (5.2) будем иметь:

$$E_{X}(V) = -a_{X}V_{o} \left(C_{1}H_{X}(x) + C_{2}x\right) + C_{3}$$
(8.2),

где  $H_{y}$  - полином по степеням х:

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

Три константы C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> в (8.2) представляют собой константы интегрирования. Они вместе с a<sub>x</sub> характеризуют конкретный материал и подлежат определению.

Выпишем также очевидную формулу для потенциального давления  $P_{\mathbf{x}}(V) = -dE_{\mathbf{x}}/dV$ :

$$P_{X}(V) = C_{1}F_{X}(x) + C_{2}$$
(10.2),

где  $F_x = dH_x/dx$ , то есть

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

Итак, формула (8.2) есть искомое выражение для потенциальной энергии  $E_{\mathbf{x}}(V)$ .

Сразу оговоримся, что как и для  $\Gamma(V,T)$  и  $\theta(V,T)$  ограничимся для  $E_{\chi}(V)$  областью сжатия  $V \leq V_{O}$ . Тем не менее в целях полноты картины рассмотрим поведение  $E_{\chi}(V)$  и в области растяжения. Поскольку особенности потенциальной энергии  $E_{\chi}$  нагляднее вырисовываются при обсуждении потенциального давления  $P_{\chi}$ , 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 рассужденй.

Как видно на рис. 1. 2в, в области сжатий и сравнительно небольших растяжений (V/V $_{
m O}$ < 1,2) функция  $P_{\rm x}$  ведет себя образом. В области объемов 1, 2  $\forall / \forall_0 \leq a_x$ традиционным также качественно правильный графика: наблюдается ход потенциальное давление  $P_{v}(V)$  выходит на плато и в точке  $V=a_{v}V_{O}$ имеет нулевую первую производную и вполне определенное конечное значение. Однако при  $V > a_x V_O$  функция (10.2) так же, как  $\theta$  и Г дает качественно неправильный результат - испытав в точке V=a<sub>x</sub>V<sub>0</sub> функция  $P_{\mathbf{x}}(V)$  стремится к бесконечно большим перегиб, отрицательным значениям.

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

$$P_{X}(x) = A + B(F_{g}(x) - F_{g}(1)), \qquad (12.2),$$

где А, В константы интегрирования,

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

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

$$A = P_{\chi}(1), \quad B = P_{\chi}(1)/F_{g}(1)$$
 (14.2).

Выражения (14.2) позволяют записать при V>a<sub>x</sub>V<sub>o</sub> потенциальное давление как

$$P_{X}(x) = P_{X}(1)F_{g}(x)/F_{g}(1), \qquad (15.2),$$

Соответственно интегрирование (15.2) дает потенциальную энергию  $E_{v}(x)$  в виде

$$E_{x}(x) = E_{x}(1) - a_{x}V_{o}P_{x}(1)(H_{g}(x) - H_{g}(1))/F_{g}(1)$$
(16.2),

где  $H_g$ - интеграл от  $F_g(x)$ 

$$H_g(x) = \frac{1}{7} \frac{1}{2} x^{-8} - \frac{1}{90} \frac{4}{0} x^{-9} + \frac{1}{10} \frac{1}{10} x^{-10} - \frac{4}{132} x^{-11} + \frac{1}{156} x^{-12} \quad (17.2).$$

Выражение (15.2) дает качественно верный результат, который показан на рис. 1.2в звездно-пунктирной линией. Такой же линией показана зависимость для Г при δ=19/3 на рис. 1.26.

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

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

Если отождествить значение  $E_c$  (17.2) с энергией связи материала, то соотношение (17.2) может служить критерием для оптимального выбора величины  $\delta$ . 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 значением [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 полуколичественный характер и в контексте данной работы приведены лишь для демонстрации гибкости и свободы действий при использовании авторской формулы для Г.

Подчеркнем также, что анализ поведения функций Г,  $\theta$ ,  $P_{\chi}$ ,  $E_{\chi}$  в особенно при V>a,V, очерчивает рамки области растяжения, универсальности основополагающей для данной работы объемнотемпературной 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 полуколичественном 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 Вместо этого, развивать эту тему. начиная со следующего параграфа и везде в дальнейшем, как и для Г и Ө, ограничимся V≤V<sub>o</sub>, исключительно областью характеристической где для температуры θ, потенциальной энергии E<sub>v</sub>(x) и потенциального давления  $P_{\mathbf{v}}(\mathbf{x})$ будем пользоваться сугубо выражениями сооответственно (2.2), (8.2) и (10.2).

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

= 92=



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



Рис. 1.2д. Расчет потенциальных функций для Pb с константами из Таблиц 1B, 2B Приложения B. Расчет  $\theta(V,0)$ ,  $E_{X}(V)$ ,  $P_{X}(V)$  при  $V/V_{O} \leq a_{X} = 2.14$  по формулам соответственно (2.2), (8.2), (10.2); при  $V/V_{O} > a_{X}$  расчет  $\theta(V,0)$  по формуле  $\theta(V,0) = ((a_{X} - V/V_{O})/(a_{X} - 1))^{2}(V_{O}/V)^{19/3}$ , 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

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

где

$$\begin{split} \theta &= \theta_{o} \left[ -\frac{a(T)}{a(T)} - \frac{V/V_{o}}{1} \right]^{2} \left[ -\frac{V_{o}}{V} \right]^{2/3} ; \\ a(T) &= \left[ \begin{array}{c} a_{o}(1 + q_{o}T^{2}/\theta_{o}) &, \ T < \theta_{o}/2 \\ a_{o}(1 + q_{o}(T - \theta_{o}/4)), \ T \ge \theta_{o}/2, \\ \theta_{o} &= \ const, \\ a_{o} &= 1 + \frac{2}{(\gamma_{s} - \frac{2}{3})} = \ const, \\ q_{o} &= 2\beta 3 Rn/(a_{o}C_{p}) &= \ const, \\ \gamma_{s} &= \beta K_{s} V_{o}/C_{V} &= \ const; \end{split} \end{split}$$

$$\begin{split} E_{X}(V) &= -a_{X}V_{O}\left(C_{1}H_{X}(x) + C_{2}x\right) + C_{3}, \\ H_{X}(x) &= 9\left(\frac{1}{10}x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2}x^{4/3} - \frac{1}{7}x^{7/3} + \frac{1}{70}x^{10/3}\right), \\ x &= V/a_{X}V_{O}, \\ a_{X} &= a(0) = a_{O}, \\ C_{1}, C_{2}, C_{3} - \text{подлежащие определению индивидуальные} \\ & \text{константы материала.} \end{split}$$

Таким образом, в конечном счете с помощью авторской объемнотемпературной 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<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>) характеристик материала:

 $\boldsymbol{\theta}_{O}^{-}$  характеристическая температура Эйнштейна,

β - объемный коэффициент теплового расширении,

V\_- удельный объем,

K<sub>t</sub>- изотермический модуль объемного сжатия,

 $C_{P}$ - удельная теплоемкость при постоянном давлении равном  $P_{O}$ , то есть при начальном давлении в точке ( $V_{O}, T_{O}$ ).

Используемые помимо этого, в (18.2) адиабатический модуль объемного сжатия K<sub>S</sub> и теплоемкость при постоянном объеме C<sub>V</sub> находятся с помощью перечисленных величин β, V<sub>o</sub>, K<sub>t</sub>, C<sub>P</sub> и известных термодинамических соотношенй:

$$C_V = C_P - \beta^2 K_t V_o T_o, \qquad K_s = K_t C_p / C_V.$$

Для практического применения формулы (18.2) к конкретному материалу необходим рецепт нахождения его индивидуальных констант *C*<sub>1</sub> *C*<sub>2</sub> *C*<sub>3</sub>. Эти константы могут быть найдены следующим образом.

Продифференциировав (18.2) по объему при постоянном значении температуры *T* = *T*<sub>0</sub>, получим изотерму

$$P(V,T_o) = C_1 F_x + C_2 + P_t(V,T_o)$$
(19.2)

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

$$=95^{-}=$$
  
$$P_{t}(V,T_{o}) = \Gamma_{o}3Rn\theta \left(\frac{1}{2}+1/(exp(\frac{\theta}{T})-1)\right)/V,$$

Го - коэффициент Грюнайзена

$$\Gamma_{o} = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_{T} = 2/3 - 2/(1 - a(T_{o})V_{o}/V).$$

С помощью (19.2) найдем две первые константы. Так, дифференциируя (19.2) по V и используя в точке (V<sub>0</sub>,T<sub>0</sub>) экспериментальное значение изотермического модуля объемного сжатия K<sub>t</sub>, найдем C<sub>1</sub>

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

Приравнивая (19.2) начальному давлению  $P_o$  в точке ( $V_o, T_o$ ) и учитывая (20.2) получим  $C_2$ 

$$C_2 = P_0 - C_1 F(x_0) - P_{to}$$
(21.2).

B (20.2), (21.2)  $x_o = 1/a_x$ ,  $P_{to} = P_t(V_o, T_o)$ .

Для того, чтобы определить третью константу C<sub>3</sub>, найдем предварительно корень X<sub>0</sub> уравнения P<sub>x</sub>(x) = 0,

$$P_{x}(x) = C_{1}F_{x}(x) + C_{2} = 0$$

с найденными константами C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>. Примем далее, что при значении удельного объема

$$V_{ox} = X_o a_x V_o \tag{22.2}$$

потенциальная энергия  $E_x = E_x(V_{OX})$  имеет нулевое значение. Тогда, подставляя  $C_1$  и  $C_2$  в выражение для  $E_x(V) = -a_x V_O (C_1 H_x(x) + C_2 x) + C_3$ ,

находим С3:

$$C_{3} = V_{o}a_{x} \left( C_{1}H(X_{o}) + C_{2}X_{o} \right)$$
(23.2).

При необходимости изменить уровень отсчета потенциальной энергии условимся прибавлять в правую часть выражения (8.2) для  $E_{\chi}$  соответствующее постоянное слагаемое  $E_m$ .

Таким образом, полуэмпирическое выражение для изохорноизотермического потенциала (18.2) приобретает завершенную форму

$$F(V,T) = -a_{X}V_{o} \left(C_{1}H_{X}(x) + C_{2}x\right) + C_{3} + E_{m} + 3Rn\left(-\frac{1}{2} - \theta + Tln[1 - exp(-\theta/T)]\right),$$

где в дополнение к пяти величинам  $\theta_0$ ,  $\beta$ ,  $V_0$ ,  $K_t$ ,  $C_p$  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 дифференциированием изохорноизотермического 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), Приложении. В следующем параграфе приводятся приведена в 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)

$$M = -(\partial ln\theta / \partial lnT)_V \qquad (24.2).$$

Тогда подставляя (18.2) в уравнение Гиббса-Гельмгольца

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

получим калорическое уравнение состояния

$$E = E_{x} + 3Rn\theta(1+M)(\frac{1}{2} + 1/(exp(\frac{\theta}{T}) - 1))$$
 (25.2).

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

$$P = P_{X} + 3Rn_{\bar{V}}^{\Gamma} \Theta(\frac{1}{2} + 1/(exp(\frac{\theta}{T}) - 1))$$
 (26.2),

Г - Г(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

$$P - P_{\chi} = H(E - E_{\chi})/V$$
 (28.2),

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

$$H = \Gamma/(1+M) \tag{29.2}.$$

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)  $a(T) \equiv a(T_0) = const$ , что согласно (24.2) дает M=0.

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

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

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

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P + P_o)(V_o - V)$$
 (31.2).

В (31.2) Е<sub>0</sub> - внутрення энергия, Р<sub>0</sub> - давление и V<sub>0</sub> - удельный

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 изохорноизотермического потенциала (18.2), энергии (25.2), давления (26.2) и энтропии (30.2) позволяет стандартным способом (см. параграф 2.5) рассчитать температуру, И а затем все термодинамические свойства вдоль ударной адиабаты. При этом расчет сильного сжатия пористого материала ударного осуществляется аналогично с той лишь разницей, что в качестве удельного объема монолитного материала V 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 Е, 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, она, очевидно, определяется в то первую очередь теми ограничениями, которые анализировались соответствующих В параграфах при обсуждении авторских формул для коэффициента Грюнайзена (22.1), характеристической температуры (2.2)И потенциальной энергии (8.2). Тем не менее пля связности изложения повторим вкратце главные ИЗ них применительно к (18.2).

Самое существенное ограничение - это ограничение областью сжатия V<V<sub>0</sub>. Однако в отношении изохорно- изотермического потенциала это ограничение еще строже. Действительно, форма

= 99=

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

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  $a_{\chi}$ , следует добиться согласия расчетной кривой эталону. То значение  $a_{\rm y}$ , при котором

=100=

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

Будем для краткости называть эту процедуру подгонки параметра  $a_{\chi}$  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.

=101=

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<sub>H</sub>(V). Калибровка потенциала по ударной адиабате технически осложняется тем, что для расчета ударной адиабаты необходимо знать не только объем, HO И вдоль этой кривой. Тем калибровку температуру не менее осуществить в формул предыдущего потенциала можно рамках параграфа и в этом случае.

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

=10Z=

*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 внутренню 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

$$S = S(T, a_{X}),$$

$$P = P(T, a_{X}),$$

$$E = E_{0} + \frac{1}{2}(P - P_{0})(V_{0} - V),$$

$$F = F(T, a_{X}),$$

$$T = (E - F)/S,$$
(32.2)

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

Определив, как и ранее, параметр  $a_{\chi}$  в первом приближении по (6.2) и решив систему (32.2), запишем ее решение при заданном значении объема V и параметра  $a_{\chi}$  в виде термодинамических функций вдоль ударной адиабаты -

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

Теперь, как и в случае калибровки по изотерме, вариацией а<sub>х</sub> достигается совпадение P<sub>h</sub>(V) из (33.2) и экспериментальной P<sub>H</sub>(V).

Подчеркнем, что после того, как найдено оптимальное значение *a*, 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) даного 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 процедуре калибровки потенциала. Рассмотрим поправку, связанную С ЭТИМ обстоятельством.

=104=

## 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 фононной 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 фононной составляющей, запишем  $\Phi(V,T)$  в виде

$$\Phi(V,T) = F(V,T) + F_{\rho}(V,T)$$
(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 Так. например, выражении для слагаемыми. в энергии (25.2)(26.2), (30.2) давления энтропии появятся соответствующие аддитивные слагаемые, помеченные ниже подстрочным индексом е

$$E = E_{X} + 3Rn\theta(1+M)(\frac{1}{2} + 1/(exp(\frac{\theta}{T}) - 1)) + E_{e}$$
(35.2).

$$P = P_{x} + 3Rn_{\bar{V}}^{\Gamma} \Theta(\frac{1}{2} + 1/(exp(\frac{\theta}{T}) - 1)) + P_{e}$$
(36.2),

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

$$E_e = F_e - T(\partial F_e / \partial T)_V \tag{38.2}$$

$$P_e = -(\partial F_e / \partial V)_T \tag{39.2}$$

$$S_e = -(\partial F_e / \partial T)_V \tag{40.2}.$$

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

$$K = V(\partial^2 F/\partial V^2) + K_{\rho}$$
(41.0),

где 
$$K_e$$
 - электронный модуль объемного сжатия  
 $K_e = V(\partial^2 F_e / \partial V^2)$  (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<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>. Так новые выражения для этих констант записываются как

$$C_{1e}^{=-a_{x}(K_{t} + V_{o}(\partial P_{t}/\partial V)_{T} - K_{eo})/(dF_{x}/dx)}$$
 (43.2),

$$C_{2e} = P_o - C_1 F(x_o) - P_{to} - P_{eo}$$
 (44.2),

$$C_{3e} = V_0 a_X \left[ C_1 H(X_0) + C_2 X_0 \right]$$
(45.2),

где подстрочным индексом e отмечен факт учета электронных поправок, а двойным индексом eo обозначены значения электронных составляющих в начальном состоянии ( $V_o, T_o$ ).

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  $a_y$  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

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

и соответственно

$$E_{\rho} = 0.5\beta_{0}T^{2}(V/V_{0})^{1/2}$$
(47.2)

$$P_e = (T^2/4V_o)\beta_o (V_o/V)^{1/2}$$
(48.2)

$$S_{e} = T\beta_{0} (V/V_{0})^{1/2}$$
(49.2),

$$K_e = \frac{1}{8} (\beta_o / V_o) T^2 (V / V_o)^{1/2}$$
(50.2).

Решение системы (33.2), в которой использованы выражения (34.2) (46.2)-(50.2), позволяет сравнительно И просто ражчитывать теплофизические свойства, а затем и кинематические параметры (скорость ударной волны, массовую скорость) даного 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<sub>0</sub>- характеристическая температура Эйнштейна,

β - объемный коэффициент теплового расширении,

V<sub>0</sub>- удельный объем,

K<sub>t</sub>- изотермический модуль объемного сжатия,

*С<sub>Р</sub>*- теплоемкость при постоянном давлении добавляется

β<sub>0</sub>- коэффициент электронной теплоемкости, входящий в (46.2), который определяется экспериментально.

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

=108=

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<sub>x</sub>*:

$$F(V,T) = E_{\chi}(V) + 3Rn\left(\frac{1}{2}\Theta + Tln[1-exp(-\Theta/T)]\right),$$
  
rge  $\Theta = \Theta(V,T) = \Theta_0 \left[-\frac{a(T)}{a(T)} - \frac{V/V}{1}\Theta\right]^2 \left[-\frac{V}{V}\Theta\right]^{2/3},$ 

$$\begin{split} a(T) &= \left( \begin{array}{ccc} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0) &, & T < \theta_0/2 \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)), & T \ge \theta_0/2, \\ \theta_0 &= \ const, \\ a_0 &= 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) &= \ const, \\ q_0 &= 2\beta 3 Rn/(a_0 C_p) &= \ const, \\ \gamma_s &= \beta K_s V_0/C_V &= \ const; \end{split} \right. \end{split}$$

$$\begin{split} E_{X}(V) &= -a_{X}V_{O}\left(C_{1}H_{X}(x) + C_{2}x\right) + C_{3}, \\ H_{X}(x) &= 9\left(\frac{1}{10}x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2}x^{4/3} - \frac{1}{7}x^{7/3} + \frac{1}{70}x^{10/3}\right), \\ x &= V/a_{X}V_{O}, \\ a_{X} &= \text{подгоночный параметр,} \\ C_{1}, C_{2}, C_{3} &= \text{индивидуальные константы материала.} \end{split}$$

Важным результатом Главы 2 является также предложенные процедуры:

а) нахождения индивидуальных констант материала. ${\it C}_1 ~ {\it C}_2 ~ {\it C}_3$  , и

 б) калибровки потенциала, то есть нахождения параметра ангармоничности a<sub>x</sub> при нулевой абсолютной температуре. ГЛАВА З.

ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕКИИ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕРМОДИНАМИКА СЖАТИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Как отмечалось в параграфе 2.3, предложенное в Главе 2 термодинамических свойств твердого описание тела является использующим в некоторой полуэмпирическим, начальной точке (V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>) численные экспериментальные значения таких величин, как характеристическая температура Эйнштейна 0, коэффициент объемного расширения β, удельный объем V<sub>0</sub>, изотермический модуль объемного сжатия K<sub>t</sub> и удельная теплоемкость при постоянном Ср. Поэтому количественная интерпретация давлении 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  $heta_o$ , eta,  $V_o$ ,  $K_t$ ,  $C_P$  в общем виде оказывается чрезвычайно громоздким. Ситуация еще более усугубляется при необходимом учете влияния на численные результаты подгоночного параметра  $a_v$ . Поэтому в данной работе избран иной путь иллюстрации эффективности и достоверности Главе З на предложенного подхода, именно: в конкретных а примерах разнообразных твердых тел доказывается, 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  $\theta_o$ ,  $\beta$ ,  $V_o$ ,  $K_t$ ,  $C_P$  в некоторой начальной точке ( $V_o, T_o, P_o$ ) и затем с использованием этих значений вычисляются постоянные параметры модели  $a_o$ ,  $q_o$ ;

Определяется величина подгоночного параметра a<sub>X</sub> в первом приближении по формуле (6.2) и затем, согласно параграфу 2.3, вычисляются индивидуальные константы C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> вещества;

3. с помощью найденных значений  $\theta_o$ ,  $a_o$ ,  $q_o$ ,  $a_x$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ 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  $\theta_0$ ,  $a_0$ ,  $q_0$ , остаются без изменений, в то время как  $a_x$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  приобретают новые, уточненные значения.

С использованием  $\theta_0$ ,  $a_0$ ,  $q_0$  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.

= 111=

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 иллюстративного ряда мотивируется качестве тем, что в общедоступной научной литературе помимо обычных термодинамических свойств (см. Приложение) для большинства из уникальных них имеется еще И ряд экспериментальных И теоретических данных [29, 36, 52, 53, 71-84].

## 3.1.1. Изотермическое сжатие металлов

На рис. 1. За показаны изотермы, рассчитанные по формуле (19.2) с использованием первого приближения  $a_{\chi}$  (6.2), для ряда металлов в сравнении с экспериментом [72-74]. На рис. 1. За видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных изотерм до давлений ≅20 гигапаскалей для всех металлов.

На рис. 1. Зб сплошными линиями показана экстраполяция изотерм рис. 1. За 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 увеличивающееся расхождение для a, дает С экспериментом. Так, рис. 1.36 свидетельствует о том, что при 100 ГПа первое приближение дает ошибку ≅10% . В связи с этим для была выполнена калибровка металлов потенциала. Результаты калибровки для Ag, Cu, Pd, Mo по экспериментальным изотермам этих металлов из [74] показаны на рис. 1.36.

На рис. 1.36 штриховыми линиями показан расчет соответствующих изотерм с уточненными после калибровки

=112=



Рис. 1. За 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 K, экспериментальные точки  $\blacksquare$  - Ag, o - Cu,  $\times$  - Pd, • - Mo из [74] при  $T_i$ =300 K; для Al изотерма 3 - при  $T_i$ =300 K, изотерма 4 - при  $T_i$ =673 K, экспериментальные точки  $\odot$  - Al при  $T_i$ =300 K из [72], звезды - Al при  $T_i$ =673 K из [73]; потенциальное давление (10.2) для Al - 1, изотерма Al при  $T_i$ =0 K -2.



Рис. 1.36 Калибровка потенциала для Ag, Cu, Pd, Mo по экспериментальным изотермам при  $T_i$ =300К 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.

а<sub>х</sub>, С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>. Как видно, потенциала константами после калибровки удается единообразно И точно потенциала Ag, Cu. Pd. интерпретировать изотермическое сжатие Mo πо 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 = ОК (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. Проиллюстрирум 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

=113=

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

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

где двойной индекс *mo* придается величинам у начала линии плавления, a = a(T) - параметр ангармоничности (21.1),  $a_{mo}^{=} a(T_{mo})$  - значение параметра ангармоничности при температуре плаления  $T_{mo}$ . 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 Рассмотрим температуры. В какой степени этот критерий металлов соответствует реальности при для 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. За линией 1 представлен график (1.3) для свинца в сравнении с экспериментальными и теоретическими результатми других авторов. Как известно (см, например, [75]), при повышении давления свинец испытывает ряд слабо выраженных полиморфных



Рис. 2. За Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия *T* свинца от давления *P*. 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению • - [76]; о - [78]; теоретические результаты по плавлению • [29]. Авторский расчет температуры ударного сжатия без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. × - 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 комматных начальных условиях этот металл имеет гранецентрированную кубическую решетку (г.ц.к.), которая ≅13 ГПа. переходит устойчива после чего свинец в ДΟ полотноупакованную (г.п.у.) гексагональную структуру. Следовательно, линия 1 характеризует плавление фазы только низкого давления, то есть свинца, имеющего г.ц.к. структуру. Как видно на рисунке 2. За, до 10 ГПа авторская линия плавления практически совпадает Линдемана 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. За, 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 результатми [29] дает основание пользоваться линиями плавления Линдемана (1.3) и для других материалов.

Авторские линии плавления Линдемана для A1, Cu, и Мо представлены на рис. 2.36-2.3г линиями 1. Как видно на этих рисунках, линии 1 для A1 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

= 115=



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



Рис. 2. Зв 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. × - 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. Зг), 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 объемно центрированной 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, гле всетаки предсказывается фазовый переход молибдена и дана теоретическая линия плавления Мо до 200 ГПа [82]. Этот результат показан на рис. 2. Зг 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 З 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, авторская линия плавления Линдемана 1 дает что приемлемую зависимость температуры плавления молибдена ОТ давления В диапазоне давлений до ≅ 400 ГПа. Действительно, как видно на рис. 2. Зг. линия 1, совпадая с экспериментом при малых давлениях, в области высоких давлений отличается от всех имеющихся оценок

=116=



Рис. 2. Зг Зависимость температуры плавления и температуры ударного сжатия Т молибдена от давления Р. 1 - авторская линия плавления Линдемана (1.3); экспериментальные данные по плавлению -- [81]; теоретические результаты по плавлению - штрихпунктирная линия 3 - [82]. Авторский расчет температуры ударного сжатия монолитного Мо без учета электронов - штриховая линия и с учетом электронов - сплошная линия 2. Х - расчет температуры ударного сжатия Мо из [64]. Авторский расчет температуры ударного сжатия пористого молибдена с учетом электронов: линия 4 - пористость т = 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. начало 0 полиморфного перехода молибдена при ударном сжатии по [53], 🗇 - начало плавления молибдена на ударной адаиабате 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 изохорноизотермического потенциала (см. параграф 2.5), а также с учетом поправки, связанной с электронами проводимости (см. парграф 2.6). Как отмечалось в этих параграфах, используя (18.2), (34.2) и (46.2) с заданным комплектом параметров  $\theta_o$ ,  $\beta$ ,  $K_t$ ,  $C_p$ ,  $a_x$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $\beta_0$ , 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 но в обоих случаях остающихся в твердом и пористом виде, состоянии за фронтом ударной волны..

На рис. 2. За-2. Зг 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 расчетом температур ударного совпадает С сжатия ИЗ [64]. показанным на этих же рисунках косыми крестами. На рис. 2. Зв и также рис. 2. Зг показаны результаты авторского расчета температуры вдоль ударных адиабат пористых Cu, и Mo.

Очевидно, пересечение линий 1 и 2 устанавливает границы

= 117=
существования твердой фазы при ударном сжатии рассматриваемых монолитных металлов. Точки пересечения линий 1 и 2, то есть точки начала плавления при ударном сжатии отмечены на рис. 2. За-2. Зг последующих рисунках И 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 приблизительную зависимость температуры лает плавления OT Поэтому лавления. И точки начала плавления на ударных адаиабатах, определенные по точкам пересечения линий 1 и 2 на рисунках 2. За-2. Зг также неточны. Оценим погрешность давлений, отмеченных волнистыми стрелками на этих рисунках на примере свинца (см. рис. 2. За), для которого можно вообразить достоверную экспериментальную линия плавления проходящую через точки [78].

Как видно на рис. 2. За, 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 оказывется 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 монолитных образцов точки пересечения линий 1 с соответсвующими зависимостями температур ударного сжатия для пористых образцов меди и молибдена на рис. 2. Зв и рис. 2. Зг определяют точки начала плавления на ударных

= 118=



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



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



Рис. З. Зв Ударные адиабаты Мо для образцов с различной пористостью *m* в координатах скорость ударной волны *D* - массовая скорость и. Сплошне линии - расчет: 1 - монолитный материал, 2 m = 1, 26;3 - *m*=1,82. Точки - эксперимент: • - [42], + и [42] пористых центрированные кресты данные для образцов молибдена соответственно *m*=1,26; *m*=1,82. при (данные [42] приведены в [83]).

адаиабатах металлов, имевших первоначально различную пористость. В целом же рис. 2. За-2. Зг 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  $\theta_o$ ,  $\beta$ ,  $K_t$ ,  $C_p$ ,  $a_x$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3, \beta_0, \beta_1$ определенных только по статическим данным. Следовательно, согласие расчета и эксперимента на рис. З. З 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  $E_{\chi}(V)$  (8.2) или потенциального давления  $P_{\chi}(V)$  (10.2)) на примере A1, 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 энергиии (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 –  $V_O$ ,  $a_X$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  (см. Приложение В) анализируемых металлов.

На рис. 4. За 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  $E_{\chi}(V)$  для Pb. Обсудим, какая из этих зависимостей более приемлема для г. ц. к. свинца. Для этого обратимся к рис. 4.36.

показано Ha рис. 4.36 потенциальное давление  $P_{v}(V)$ , рассчитанное по (10.2) - сплошная линия 1 и результаты для потенциального давления из [50] - кресты на фоне дополнительных ланных [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 Т = 300 К после двух полиморфных переходов: г.ц.к. -> г.п.у. -> о.ц.к., то есть о.ц.к. свинца.

Таблица	3.	1.	5.
---------	----	----	----

	a <sub>x</sub>	V <sub>0</sub> <sup>-1</sup> г∕см <sup>3</sup>	С <sub>1</sub> , ГПа	<i>С<sub>2</sub>,</i> ГПа	С <sub>3</sub> ,кДж∕г
A1	2,2853	2,69	-181, 38402	3764, 08434	-1610, 65699
Cu	2,20	8, 937	-415,73218	8634,85173	-1068, 87546
Мо	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). о – теоретический расчет изотермы г.ц.к. свинца при температуре T=300K из [87]; • – экспериментальная изотерма при T = 300K 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. 4.36 позволяет заключить, что, начиная примерно с 50 ГПа. представляется более оптимальным, авторский график 1 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. Зб видно, что авторская линия 1 в совокупности с изотермой [87] согласуется в то время. как данные [50] противоречат этому требованию - точки потенциального давления из теоретической изотермой [50] располагаются как над 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. 4.36 и 4. За волнистыми стрелками), в данных [50] вообще говоря должна возникать некая особенность - разрыв или по крайней мере излом. Но как видно на рис. 4.36 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

= 1,21=

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 удается. 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  $a_{\chi}$ . 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 тела. Рассмотрим поведение твердого потенциального давления P<sub>v</sub>(V) (10.2) в области более высоких давлений. При этом сначала остановимся на промежуточной области - между двухтрехкратным и десяти кратным сжатием, где эксперимент вообще отсутствует, а получение теоретических данных наиболее Затем коснемся области выше 10-20 затруднительно. кратного сжатия, начиная с которых применимы теоретические модели, например, модель Томаса-Ферми [15, 30, 32].

4. Зв линиями Ha рис. СПЛОШНЫМИ графики показаны потенциального давления (10.2) с использованием параметров из таблицы 3.1.5 РЬ и Мо в Al, для диапазоне примерно от дву: кратных до десятикратных сжатий. На рис. 4.3в штриховыми линиями представлены также графики интерполяционных формул

= 122=



Рис. 4. Зв 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, расчитанных 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 ≅ 15 процентов.

Таким образом, авторская потенциальная функция дает примерно такие же количественные результаты, что и [36], [87]. В то же что (8.2) или (10.2) обладают время отметим. некоторыми преимуществами перед [36] и [87]. Так, расчет потенциального давления по (10.2) оказывется несравненно проще, чем процедура Преимущество же (10.2) перед формулой (51.0) из [36] [87]. заключается в том, что для (10.2) нужен лишь один подгоночный в то время как формула из параметр, [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 квантовостатистическое значение: в [36] величина коэффициентов при  $(V/V_0)^{-5/3}$  и  $(V/V_0)^{-4/3}$ сразу постулируется так, чтобы обеспечить условие совпадение 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)<sup>-4/3</sup> оказывается нулевым, а, во-вторых, коэффициенты при  $(V/V_{o})^{-5/3}$  явно и неявно содержит величину подгоночного параметра  $a_y$ . Следовательно, совпадение коэффициентов при  $(V/V_0)^{-5/3}$  в (10.2) и (51.0) из

= 193=

[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 таблициы 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

	а <sub>5</sub> , ГПа	b <sub>5</sub> , ГПа	b <sub>5</sub> /a <sub>5</sub>	Z
A1	431,51	1527, 59	3, 54	13
Cu	928, 26	7239, 26	7,80	29
Мо	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 ассимптотику при больших сжатиях - ~  $(V/V_0)^{-5/3}$ , 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 H.H. Калиткина и Л.В. Кузьминой для сжатия Al, Pb и Mo по модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками при T = OK. 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. Зг точечными линиями показаны фундаментальные теоретические расчеты сжатия металлов при температуре Т=О 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. Зг 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 lgp≅1,6, что соответствует значению плотности р≅40 г/см<sup>3</sup>. Это значение плотности соответствует ≅13-15 кратному сжатию алюминия и ≅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.

=125=

3.2. Изотермическое и ударное сжатие ионного кристалла CsI.

Рассмотрим рамках авторского в подхода интерпретацию статического и ударного сжатия твердого иодистого цезия (CsI) с объемно центрированной кубической (о. ц. к. ) кристаллической Свойства этого материала при комнатных решеткой. 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 =300К и  $P = 10^{-4}$ ГПа.

θ <sub>0</sub> ,	K	76, 5
ρ <sub>0</sub> ,	г/см <sup>3</sup>	4, 51
$C_P$ ,	Дж/моль К	52, 5
$K_{to}$ ,	ГПа	11,89
β,	10 <sup>-6</sup> 1/K	145, 8
Е <sub>т</sub> ,	кДж/г	0, 0

Примечание к таблице 1: характеристическая температура Эйнштейна  $\theta_o$  находилась с помощью характеристической температуры Дебая  $\theta_D$  в точке ( $V_o, T_o$ ) как  $\theta_o = 0,75\theta_D$ .

На рис. 5.3 показаны изотерма коэффициента Грюнайзена  $\Gamma(V,T_o)$ , рассчитанная по (22.1) – линия 1 и изотерма характеристической температуры  $\theta(V,T_o)$ , рассчитанная по (2.2) – линия 2. Рас четы графиков (1) и (2) выполнены при температуре  $T_o$ =300К 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 Г по (22.1) при *T*=300K; 2 – расчет  $\theta_D$  при *T*=300K с помощью (2.2)  $\theta_D = \theta/0,75$ ; о и • – вычисления соответственно Г и  $\theta_D$  при *T*=300K из [88]; 3 и 4 – расчет H по (29.2) вдоль ударной адиабаты соответсвенно без учета и с учетом электронов; + – эксперимент [61].

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

Обсудим изотермическое (при T=300K) 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 фазы был этой применением выполнен теоретический расчет сжатия с метода присоединенных плоских волн [88]. Результаты [88] показаны на рис. 6. З 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 вариацией заметим, что подгоночного (6.2) параметра a, ИЗ формулы 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<sub>v</sub>=1,79 и при a<sub>v</sub>=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. o, •, • – литературные данные по изотермическому сжатию соответственно из [88],[89],[90]; x, e, o, + - эксперимент по ударному сжатию соответственно из [61],[62],[92],[83]; 5 и 6 - авторский расчет ударного сжатия соответсвенно 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, соответсвующий  $a_x$ =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 <sub>o</sub>	2,25276	2,25276	2,25276
q <sub>0</sub> , 1/K	12, 301 10 <sup>-5</sup>	12,301 10 <sup>-5</sup>	12,301 10 <sup>-5</sup>
a <sub>x</sub>	1,92	1,79	2,05
С <sub>1</sub> , ГПа	-76, 73320	-119,83411	-52,69469
С <sub>2</sub> , ГПа	1596, 08533	2493,98642	1095,23888
С <sub>3</sub> , кДж/г	-340, 72103	-495,79227	-250,00764
1/V <sub>ох</sub> , г/см <sup>3</sup>	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  $a_v$ , как и ранее для металлов на рис. 1.36, демонстрируют лишь аппроксимационную эффективность предложенной схемы. Обсудим теперь прогностические возможности авторского подхода на примере ионного кристалла. Для этого, a<sub>v</sub>=1,92, используя комплект констант для рассчитаем ряд термодинамических свойств твердого кубического CsI вдоль ударной адиабаты И покажем. они согласуются С имеющимися что независимыми ударноволновыми экспериментальными данными.

На рис. 6.3 линией 5 показан расчет давления Р<sub>h</sub> 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 ударному к сжатию метастабильного твердого кубического CsI, в то время как справа - линия 5 представляет расчет, который может быть со-поставлен с экспериментом. С учетом этого можно заключить, что выполненный расчет совпадает С данными по ударному сжатию твердого кубического CsI.

соответствии [29]. Заметим. что в С плавление слабо отражается на ударной адиабате в координатах давление-объем. С этой точки зрения тот факт, что линия 5 на рис. 6. 3 практически экспериментальных не отличается ОΤ 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 СВОЙСТВ жидкость по ряду своих значительно меньше отличается от твердого тела, чем при атмосферном давлении или давлении в единицы гигапаскалей. Так,

=199=

например, если при низких давлениях плавление дает скачок объема ≅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 puc. 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  $\beta$  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  $\beta$  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  $\beta$  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  $\beta$ из [91].

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

В параграфа заключение ЭТОГО заметим, ЧТО различие метастабильного температуры И теплоемкости для жидкого И твердого CsI помимо прочего может быть истолковано вкладом термически возбужденных электронов, которые появляются в С этой целью воспользуемся суммарным расплаве. 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

$$\Phi(V,T) = F(V,T) + F_{o}(V,T)$$
(2.3),

где, как и ранее (см. Главу 2 формулу (46.2)), выражение для  $F_{\rho}(V,T)$  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

=131=

(2.3)кристалла CsI с электронной проводимостью выражение свободной отличается от энергии расплава по целому ряду факторов. Действительно, вообще говоря, потенциальная энергия  $E_{\chi}$ и характеристическая температура в расплава и твердой фазы не Кроме того, (2.3) никак не учитывает энтропийное совпадают. различие твердого тела и жидкости. Наконец в (2.3) не принято во внимание изменение константы E<sub>m</sub>. Тем не менее пренебрежем этими различиями. То есть будем считать, что выражение (2.3) есть изохорно- изотермический потенциал расплава иодистого цезия, электронную подсистему, и применим (2.3) содержащего для ориентировочной оценки электронного вклада в расплаве. Для этого формально процедурой, задаваемой формулами воспользуемся (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  $\beta_{o}$  в выражении для  $F_{o}(V,T)$  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 различие расчетом сократить между И экспериментом по вдоль участка ударной адиабаты, теплоемкости относящейся К расплаву. Как видно на рис. 8.3, это удается сделать при разумном  $\beta_{2}=2,31$   $10^{-8}$  kJ k/rK<sup>2</sup> - расчеты значении И температуры, И теплоемкости вдоль ударной адиабаты с учетом электронов по (2.3), при этом значении  $\beta_o$ , показанные на рис. 8.3 штрихпунктирными линиями соответственно 3 и 4, близки к эксперименту. Оценки влияния электронов на остальные свойства показанаы соответствующими штрихпунктирными линиями на рисунках 5.3-8.3 (см. подписи к рисункам). Как видно на этих рисунках, учет электронов в

= 132 =



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].

влияние приближении (2.3) оказывает малое на ударную модуль объемного сжатия, коэффициент Грюнайзена, сжимаемость. объемный коэффициент теплового расширения и в то же время существенно улучшает соответствие расчетов и эксперимента по температуре теплоемкости. Этот результат И 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 изохорноизотермического 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	$T_{o} =$	300K	И	P	,=1атм.	
-----	-----------	------	---	---	---------	--

θ <sub>ο</sub> ,	К	1320.0
ρ <sub>0</sub> ,	г/см <sup>3</sup>	3. 515
$C_{P}$ ,	Дж/мольК	6.109
K <sub>t</sub> ,	ГПа	560.0
Е <sub>т</sub> ,	кДж/г	0.15826

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

8.282446
$2.958 \ 10^{-6}$
8.282446
-27.28853
348.44318
-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 (пункирная 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  $a_{\chi}$ , 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

= 135=



Рис. 9.3 Сжатие монолитного алмаза. 1 – потенциальное давление  $P_X$ , расчитанное по (10.2); 2 – изотерма при T=300К, расчитанная по (19.2); 3 – ударная адиабата, расчитанная 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 Но в любом случае ситуация такова, алмазная жидкость. что крайние точки [95] относятся к другой фазе материала И. следовательно, подгонять величину  $a_{\rm y}$  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<sub>m</sub>(P), то, как известно, долгое время считалось, что эта кривая для углерода имеет отрицательный наклон, как для кривой 4 из



Рис. 10. З Зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости и для алмаза. Точки - эксперимент: • - монолитный и о - 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 Дж/м<sup>2</sup> [93].

(см. рис. 11. 3). Однако начиная с [99, 100]. возобладала [98] 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<sub>m</sub>(P) в теоретических работах [101] и [102] равен соответственно 19К/ГПа, и 10,4 К/ГПа. График Т<sub>m</sub>(P) из [102] 11.3. В работе [103] 6 на даются показан линией рис. экспериментальные данные для этой величины - 10,2 К/ГПа, и координаты тройной точки  $P_{tr}$  = 13,5±0,5 ГПа,  $T_{tr}$ = 4470±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 З пористого алмаза из [95] - как следует из 11.3 плавление наступает при давлении 74±8 ГПа, рис. что соответствует расчетной температуре 5200±400К. 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  $T_{ml}$  включает объем V и характеристическую температуру Эйнштейна  $\theta$ :  $T_{ml} = T_{mo} (V/V_{mo})^{2/3} (\theta/\theta_{mo})^2$ , где двойной индекс то придается величинам у начала кривой плавления. При использовании для  $\theta$  авторского соотношения (2.2) кривая плавления Линдемана приобретает вид

$$T_{m1} = T_{m0} (V_{m0}/V)^{2/3} \left[ \frac{(a_{m0}-1)(aV_{0}-V)}{(a-1)(a-1)(a_{m0}V_{0}-V)} \right]^{4}$$
(3.3),

где  $a_{mo} = a(T_{mo})$ . Если воспользоваться данными [103], то есть принять, что  $T_{mo} = T_{tr} = 4470$  К и расечитать  $V_{mo} = V(P_{tr}, T_{mo})$ , 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. З 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 монолитного алмаза в точке А(688 ГПа, 8300 К). Однако с учетом результатов работы [78] эту точку следует рассматривать лишь как максимальную оценку начала плавления монолитного 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 В этой погрешности. 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

=138=



Рис.11.3. Температура ударного сжатия 1-3 и кривые плавления 4-8 алмаза. 1 - монолитный 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÷74 ГПа и температур 300÷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=0практически 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  $M=-(\partial ln\theta/\partial lnT)_V \equiv 0$ .

Очевидно, что при M=O 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, расчитанная при M=O 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  $\simeq 200$  К. При низких по сравнению с  $\theta_0$  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  $V=V_O$ ; 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 Н (29.2) вдоль ударных адиабат алмаза.Расчет Н при М≠О для монолитного - 1 и пористого (m=1,85) -2 алмаза. Пунктир и штрихпунктир - то же в приближении М = 0.

≈200-1200К, причем роль функции М здесь невелика.

Вклад функции М 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 М=О (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 М ≠ О. Так, в масштабе рис. 11.3Т(Р) вдоль ударных адиабат при M=0 И M≠0 зависимости не различаются.

Отметим, что незначительное влияние температурной поправки для алмаза, связанное с коэффициентом *M*, определяется параметром *q<sub>o</sub>* 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 OT нуля ДΟ 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 З интерпретацию изотермического сжатия молекулярного кристалла твердого водорода в рамках той же схемы, что и для металлических, ионных и валентных кристаллов.

#### = 140=

 Изотермическое сжатие молекулярного кристалла твердого водорода.

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

Оказывается, однако, выражение для изохорночто (18.2)изотермического потенциала процедура калибровки И параграфа 2.5 потенциала ИЗ 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 [15]. молекулярные подчеркивалось в кристаллы имеют ряд особенностей, требуют которые определенных оговорок при использовании для их описания дебаевского или эйнштейновского приближений. Поэтому прежде, чем обсуждать результаты применения

= 141=

(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 ипи квазигармонического приближений. Применимость этих приближений для динамики решетки сжатого молекулярного водорода специально исследовалось в [104,105]. Процитируем здесь вкратце основные тезисы из анализа [15] и [104] применительно к модели кристалла приближении. эйнштейновском молекулярного водорода в 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

= 142=

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 З 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 (И~ 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 квазигармонического для случая. оказываются меньше потенциальных, в связи с чем принимается, что потенциальная энергия  $E_v(V)$  молекулярного кристалла водорода одинакова для обеих моделей.

В случае свободно вращающихся молекул изохорно-

изотермический потенциал F(V,T) помимо потенциальной  $E_{\chi}(V)$  и решеточной тепловой части  $F_{t\,l}(V,T)$  содержит функции, характеризующие вращение молекул  $F_{t\,r}(V,T)$  и колебания атомов внутри молекул  $F_{t\,v}(V,T)$ 

$$F(V,T) = E_{x}(V) + F_{t1}(V,T) + F_{tr}(V,T) + F_{tv}(V,T)$$
(4.3).

Для модели с невращающимися молекулами изохорноизотермический потенциал F(V,T)

$$F(V,T) = E_{X}(V) + F_{t}(V,T)$$
 (5.3).

содержит помимо  $E_{\chi}(V)$  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 ражчитан 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

вопросом od объемной большая неопределенность связана С зависимости потенциальной энергии. Действительно. в [106]объемная зависимость характеристической дебаевской температуры в получалась дифференциированием  $F_{+1}$ (4.3)потенциальной ИЗ энергии по объему. Ho при этом для потенциальной функции (50.0), которое использовано выражение применительно к молекулярному водороду содержит пять эмпирических констант [106].

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

Что же касается расчетов потенциальных функций с помощью межмолекулярных потенциалов, развитых 70-80 в годах (см., [109.110])области например, в низких давлений, TO, как подчеркивалось в [108], многоие 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, объемной для зависимости потенциальной энергии, следовательно а И для других термодинамических потенциалов молекулярного твердого водорода ДО настоящего

= /45=

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  $E_{\chi}(V)$ (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  $\theta$  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 в 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 а температуру Т следует считать постоянной, равной То, что делает в функцией только одной переменной и тем превращает вспомогательную функцию М (24, 2)самым ИЗ в тождественный ноль. В остальном формальная канва и в том числе авторский вид ключевых функций  $E_x$  и  $\theta$  остаются без изменений, а изохорно- изотермический потенциал (18.2) сам по существу тождественен приближению Эйнштейна (9.0), становится гле характеристическая температура  $\theta(V, a(T_o))$  зависит только OT объема.

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

= 146=

ограничиться случаем температур *T*<<  $\theta_v$ , 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  $(V_{0}, T_{0}, P_{0})$  в области сильных сжатий условия твердого молекулярного водорода и вычислим в этом состоянии параметр ангармоничности а (21.1). Как неоднократно отмечалось, для этого необходимо знать пять термодинамических свойств в точке (To, Po): коэффициент объемного расширения В, теплоемкость при постоянном давлении C<sub>p</sub>, изотермический модуль объемного сжатия K<sub>t</sub>, удельный объем V и характеристическую температуру 0. Указанных свойств определения функции характеристической достаточно И для температуры (2.2). Все эти "инсталляционные" термодинамические величины  $\beta$ ,  $C_P$ ,  $K_t$ ,  $V_o$ ,  $\theta_o$  для молекулярного твердого нормального (n-H<sub>2</sub>) 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  $T_o$ =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 см<sup>3</sup>/г. В соответствии с этим в таблице 3.4.1. приведены искомые значения удельного объема  $V_o$ , изотермического модуля объемного сжатия  $K_t$ , теплоемкости при постоянном давлении  $C_P$  и коэффициента объемного сжатия  $\beta$  в самом нижнем по давлению термодинамическом состоянии  $P_o$  = 6,4 ГПа,  $\rho_o$ =1/ $V_o$ = 0,2639 г/см<sup>3</sup> и  $T_o$ = 295 К из [107].

### Таблица З. 4. 1.

Термодинамические свойства твердого молекулярного нормального (*n-H*<sub>2</sub>) водорода в термодинамическом состоянии *T*<sub>0</sub>=295 К; *P*<sub>0</sub>=6,4 ГПа [107].

V <sub>o</sub> ,	см <sup>3</sup> /г	3, 7894
K <sub>t</sub> ,	ГПа	18,7
С <sub>Р</sub> ,	Дж/мольК	21,36
β,	10 <sup>-6</sup> /K	239, 0
θ <sub>ο</sub> ,	К	543, 0

В этой же таблице приведено значение характеристической температуры Эйнштена  $\theta_o = 0,75\theta_D$ , где  $\theta_D$  - характеристическая температура Дебая. В качестве  $\theta_D$  использовано значение  $\theta_D$ =724 К - величина характеристической температуры Дебая в точке ( $T_o$ =295 К;  $P_o$ =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 0 (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  $\theta_D$  при *T*=295K из [107]; • теоретический расчет  $\theta_D(V)$  из [104].

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

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

Заметим лалее. что отсюла следуют лва важных вывола 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 эйнштеновская модель твердого водорода (9.0) с невращающимися, без внутримолекулярных колебаний молекулами водорода. Иными представленных на рис. 14.3, словами. анализ данных, дает основание полагать, ЧТО изохорно- изотермический потенциал (18.2) с авторскими ключевыми функциями потенциальной энергии и

=149=

характеристической температуры окажется хорошим приближением для молекулярного кристалла твердого водорода в диапазоне объемов обозначенных в [104] – V≃ 20÷50 а.е./атом, что соответствует V≃ 1,8÷4,43 см<sup>3</sup>/г и температур до 300 К. Этот вывод детально подтверждается последующими рисунками.

рисунке 15.3 показан авторский расчет Так, на объемной коэффициента зависимости Грюнайзена по формуле (22.1)С использованием данных таблицы 3.4.1. Здесь же показаны экспериментальные значения этой величины из [107]. Как видно. небольшое (~ 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 для изохорно- изотермического потенциала комплекта констант (18.2) молекулярного твердого водорода приведены в Приложении В. С использованием этих констант были рассчитаны объемные зависимости адиабатического модуля объемного сжатия  $K_{c}(V),$  $C_{V}(V)$ и теплоемкости при постоянном объеме 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].

= 150=



Рис. 15. 3. Коэффициент Грюнайзена Г 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  $\Gamma$  из [107]; • – экспериментальные данные для  $K_s$  из [107].



Рис. 16. 3. Теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  и объемный коэффициент теплового расширения  $\beta$  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  $\beta$  из [107].

Обсудим область использования изохорно- изотермического потенциала F(V,T) (18.2) молекулярного твердого нормального  $(n-H_2)$  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,295K)*. 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 ≤ *V* ≤ 3,79 см<sup>3</sup>/г.

На рис. 17.3 крестами представлена экспериментальна изотерма при температуре 295 К [108], на которой объем достигает 2 см<sup>3</sup>/г. Как видно, авторская изотерма 1 хорошо согласуется с экспериментом [108] до 40 ГПа.

18.3 сплошной линией показана изотерма (19.2) в На рис. 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. 17.3 Таким образом, 18.3 рис. И свидетельствуют, что изотерма (19.2) для твердого молекулярного водорода оказывается достоверной вплоть до давлений ≅110 ГПа и объемов 1.4 см<sup>3</sup>/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

= 151=



Рис. 17.3. Зависимость Р давления OT объема при изотермическом ( *T* =295 K) 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. О – эксперимент [111] при  $T_o$ = 300К; 1 – изотерма (19.2) при  $T_o$ = 300К; 2 – нулевая изотерма Эйнштейна  $P_{\chi e}$ , то есть изотерма (19.2) при  $T_o$  = 0К:  $P_{\chi e}=P(V,0)=P_{\chi}+3R\Gamma(V,0)\theta(V,0)/2$ ; 3 – потенциальное давление  $P_{\chi}(V)$ (10.2).

сильных сжатий при температурах до  $\simeq 300$ К. Это объемы, начиная с граничного объема  $V_g \simeq 4$  см<sup>3</sup>/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.

19.3 показаны точки экспериментальной изотермы Ha рис. нормального  $(n-H_2)$  твердого водорода при  $T_0 = 4,2$  К из работы [112], а также авторская изотерма (19.2) - линия 1 при этой же T<sub>0</sub>=4,2 К температуре. Кроме этого, здесь же показан график потенциального давления P<sub>v</sub>(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 ≅ 6÷7 см<sup>3</sup>/г. Это означает, что экстраполяция авторского термического уравнения состояния дает точные результаты при уменьшении давления от ≅6 ГПа до ≅0,5 ГПа и температур от 295 К до 4,2 К. В то же время на этом рисунке видно, что в области объемов ≅9 см<sup>3</sup>/г на расчетной изотерме 1 начинается сильный, не соответствующий реальности рост давления.

Очевидно, разрыв на изотерме связан с особой точкой  $V = aV_o$ , 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 К; 2 - потенциальное давление  $P_{\chi}$  (10.2); 3 потенциальное давление, рассчитанное по формулам [106].

$$P(V,T) = P_v(V) + 3R\Gamma\theta [1/2 + 1/(exp(\theta/T) - 1)]/V$$

где потенциальное давление  $P_{\chi}$ , коэффициент Грюнайзена Г и характеристическая температура  $\theta$  заданы соответсвенно формулами (10.2), (22.1) и (2.2):

$$P_{x} = C_{1}F_{x}(x) + C_{2}$$
  

$$\Gamma = 2/3 - 2/(1 - aV_{0}/V)$$
  

$$\Theta = \Theta_{0}[(a - V/V_{0})/(a - 1)]^{2}(V_{0}/V)^{2/3}$$

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

 $P(V,T) = P_{v}(V) + P_{t}(V,T),$ 

где P (V,T) есть

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

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 К граничный максимальный объем можно оценить на основании рис. 19.3 величиной  $V_m \cong 6\div7$  см $^3/г$ .

Этот интервал объемов отмечен на рис. 19. 3 штриховкой и задает границу экстраполяции авторского уравнения состояния молекулярого твердого водорода в сторону больших объемов.

Отметим, что эмпирически установленная граничная величина объема  $V_m \cong 6\div7$  см<sup>3</sup>/г задает минимальное значение характеристической температуры  $\theta$  в интервале  $\theta(V_m)\cong 100 - 200$  К. С этими значениями по порядку величины согласуется минимальное значение  $\theta_m\cong 236$  К из Таблицы 2.1 (см. параграф 2.1 формулу (4.2)) для водорода. Это согласие может служить подтверждением разумности ориентировочной оценки  $\theta_m$  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\_=11,45 см<sup>3</sup>/г, соответствующего объему твердого нормального водорода при нулевом давлении и температуре 4,2 К. Это видно на рис. 19. 3. Действительно, поведение P<sub>x</sub> таково, что разница между экспериментальной изотермой [112] и Р. сохраняет разумную величину в области объемов V > 8,5 см<sup>3</sup>/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 З). Однако ограничимся для P<sub>x</sub>(V) в области больших объемов значением ≅7 см<sup>3</sup>/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

 $P_{xe} = P_x + 3R\Gamma(V,0)\theta(V,0)/2V,$ 

=154=

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  $P_{\chi e}$  - линия 2 и  $P_{\chi}$  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  $P_{\chi}(V)$ . 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 наиболее интересная область из-за того, это 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 Т=295 К,

= 155=



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:  $\Box$  - расчет в приближении локального потенциала [114];  $\Delta$  - расчет методом Монте Карло [115]; о расчеты методом молекулярной динамики для жидкого водорода при 1000 К [116];  $\blacktriangle$  - расчет в приближении локального потенциала для атомного твердого водорода [117];  $\blacksquare$  - холодное сжатие водорода, расчитанное 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 фундаметальных моделей.

Заметим также, что для описания своих экспериментальных результатов на рис. 18.3 и апроксимации теоретических литературных данных на рис. 20.3 авторы [111] использовали подгоночное соотношение *P(V)* из работы [118]

$$P = 3K_{o}\left(-\frac{V}{V}-\frac{1}{0}\right)^{\frac{2}{3}}\left[1 - \left(-\frac{V}{V}-\frac{1}{0}\right)^{\frac{3}{3}}\right]exp\left\{-\frac{3}{2}-(K_{o}^{\prime}-1)\left[1 - \left(-\frac{V}{V}-\frac{1}{0}\right)^{\frac{3}{3}}\right]\right\},\$$

где  $K_o$ ,  $V_o$ ,  $K'_o$  - три подгоночных константы. Варьируя эти величины в [111], получено два набора констант  $K_o$ ,  $V_o$ ,  $K'_o$  для каждой из областей рис. 18.3 и рис. 20.3. В результате авторы [111] добились практически точной апроксимации своих экспериментальных и литературных [114-117] теоретических данных.

При этом было отмечено. что многие предложенные ранее апроксимационные соотношения, например из [113], достоверные при малых давлениях, дают завышенные значения давлений в области объемов, меньших ~2 см<sup>3</sup>/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 - а. Во-вторых, изотерма 1 на рис. 18.3 и 20.3 с не меньшим успехом, чем [111, 118], апроксимирует сжатие твердого молекулярного водорода - отличие графиков из работы [111] находится в ширине линии 1 на этих рисунках. И, наконец, в области объемов 4÷7 см<sup>3</sup>/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 коэффициента теплового расширения, теплоемкости, Грюнайзена, характеристической температуры) молекулярного кристалла нормального водорода в области сильного сжатия в пределах объемов от ≅2 см<sup>3</sup>/г до ≅4 см<sup>3</sup>/г, также дает достоверные а результаты при экстраполяции изотермы давления и потенциальных см<sup>3</sup>/г). функций как в область больших (≅7 так и малых (≅0,6см<sup>3</sup>/г) объемов.

В заключение всей третьей главы сформулируем главные ее результаты.

#### =157=

Основные результаты Главы З.

В Главе З показано, что предложенный в Главе 2 изохорноизотермический потенциал с авторскими ключевымии функциями потенциальной энергии И характеристической температуры, дать общую интерпретацию разнообразных позволяет термодинамических свойств кристаллических веществ (сжатия. сжимаемости, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, ударного сжатия монолитных и пористых материалов вместе со всеми термодинамическими свойствами твердого важнейшим тела вдоль ударной адиабаты). При этом показано, что для самых различных кристаллических веществ (Al, Cu, Pb, Mo, CsI, C (алмаз), n-H<sub>2</sub> (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 изохорноизотермического потенциала с авторскими ключевымии функциями потенциальной энергии характеристической И температуры оказывается единым для кристаллических твердых тел различных классов - металлов, ионных, валентных и молекулярных кристаллов.

Наконец, следует отметить, что конкретные выражения для потенциальной энергии  $E_{\chi}(V)$  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.

= 158=

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты работы.

Главный результат диссертации – это новая объемнотемпературная зависимость коэффициента Грюнайзена

$$\Gamma = 2/3 - 2/(1 - 1/\gamma)$$
(1),

которая получена на основе закономерностей ударноволнового сжатия конденсированных сред.

Физический смысл авторского соотношения заключается в том, что в обширной области объемов V и температур T различные температурные зависимости коэффициентов Грюнайзена объемноразнообразных 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 *V/aV*, который определяется посредством объем γ = новой индивидуальной характеристики материала параметра В приближении анагармоничности а. первом параметр ангармоничности представляет собой постоянную величину в виде комбинации основных термодинамических характеристик материала плотности, модуля объемного сжатия, теплоемкости, коэффициента обемного расширения и характеристической температуры при некотором начальном удельном объеме V и начальной температуре Найдено также более точное приближение, где  $T_{\alpha}$ . параметр ангармоничности оказывется 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.

Ha основе найденной объемнотемпературной зависимости коэффициента Грюнайзена сформулированы новые общие закономерности для двух ключевых свойств твердого тела объемной зависимости потенциальной энергии объемно-И температурной зависимости характеристической температуры, что, в очередь, позволило СВОЮ разработать эффективную процедуру построения изохорно- изотермического потенциала твердых тел.

Важно отметить, что разработанная процедура построения изохорноизотермического потенциала представлена в виде нескольких однозначно определенных правил, совокупность которых можно расценивать как рекомендации использованию ПО 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 ОΤ единиц ДO гигапаскалей сотен И

= 160=

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 основанный И 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.

= 161=

## Приложение А.

СПРАВОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОИСТВА НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ температуре T<sub>0</sub> и давлении P<sub>0</sub>.

-						
	θ <sub>D</sub> ,	β,	1/V <sub>0</sub> ,	K <sub>t</sub> ,	С <sub>Р</sub> ,	$a(T_o)$
	К	10 <sup>-6</sup> /K	см <sup>3</sup> /г	ГПа	Дж/мольК	
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
Мо	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
NaC1	306.0	118.5	2.165	23.79	50.5	3.0261
KC1	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 <sub>2</sub>	724.0	239.0	0.2639	18.7	21.36	2.5557

Обозначения таблицы:

- 1.  $\theta_D$  характеристическая температура Дебая,
- 2. β объемный коэффициент теплового расширении,
- 3. V<sub>0</sub> удельный объем,
- 4.  $K_t$  изотермический модуль объемного сжатия,
- 5. С<sub>P</sub> удельная теплоемкость при постоянном давлении.
- 6. a(T<sub>o</sub>) параметр ангармоничности, вычисленный по формуле (19.1) при T<sub>o</sub>= 295 К для водорода и при T<sub>o</sub>= 300 К для остальных веществ.

ПРИМЕЧАНИЕ 1А: для всех (за исключением водорода) твердых тел, перечисленных в таблице термодинамические свойства относятся к точке  $T_o$  = 298 К- и  $P_o$  = 1 атмосфера и взяты из [65]. Для молекулярного твердого нормального водорода (n-H<sub>2</sub>) термодинамические свойства относятся к точке  $T_o$  = 295 К,  $P_o$  = 6,4 ГПа и взяты из [107].

= 163=

# Приложение Б.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА В ТЕРМИНАХ ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА F С АВТОРСКИМИ КЛЮЧЕВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ  $\Theta$  И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  $E_X$ В ОБЛАСТИ V  $\leq V_O$ .

ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ F(V,T):

$$F(V,T) = E_{\chi}(V) + 3Rn\left(\frac{1}{2}\theta + Tln(1-exp(-\theta/T))\right) \quad (E.1)$$

где V – удельный (на грамм вещества) объем, T – абсолютная температура, R –удельная (на грамм вещества) газовая постоянная.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА Ө:

$$\theta = \theta_0 \left[ -\frac{a(T) - V/V}{a(T) - - - T} \right]^2 \left[ -\frac{V}{V} \right]^2 ; \qquad (E.2)$$

ПАРАМЕТР АНГАРМОНИЧНОСТИ a(T):

$$\begin{split} a(T) &= \begin{bmatrix} a_0(1 + q_0 T^2/\theta_0) &, T < \theta_0/2 & (5.3) \\ a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4)), T \ge \theta_0/2, \\ a_0 &= 1 + 2/(\gamma_s - 2/3) = const, \\ q_0 &= 2\beta 3 Rn/(a_0 C_p) &= const, \\ \gamma_s &= \beta K_s V_0/C_V &= const; \end{split}$$

ПРИМЕЧАНИЕ 1Б: величины  $\theta_o$ ,  $\beta$ ,  $V_o$ ,  $K_t$ ,  $C_P$ , входящие в выражение для a(T) и  $\theta$  являются константами, равными пяти экспериментально измеряемым в начальной точке (V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>) характеристикам материала:

1.  $\theta_o$ - характеристическая температура Эйнштейна,

2. β - объемный коэффициент теплового расширении,

- 3. V<sub>0</sub>- удельный объем,
- 4. К<sub>t</sub>- изотермический модуль объемного сжатия,
- 5.  $C_P$  удельная теплоемкость при постоянном давлении  $P_o$  в точке ( $V_o, T_o$ );

вычисляемые помощью 1.-5. величины  $C_V$  и  $K_S$ 

 $C_V = C_P - \beta^2 K_t V_O T_O$ ,  $K_s = K_t C_p / C_V$ , фигурирующие в a(T) здесь также полагаются константами.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ Е

$$\begin{split} E_{\mathbf{X}}(V) &= -a_{\mathbf{X}}V_{o}\left(C_{1}H_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) + C_{2}\mathbf{X}\right) + C_{3} + E_{m}, \qquad (\text{Б. 4}) \\ H_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) &= 9\left(\frac{1}{10}\mathbf{x}^{-2/3} + 2\mathbf{x}^{1/3} + \frac{3}{2}\mathbf{x}^{4/3} - \frac{1}{7}\mathbf{x}^{7/3} + \frac{1}{70}\mathbf{x}^{10/3}\right), \\ \mathbf{X} &= V/a_{\mathbf{X}}V_{o}, \\ a_{\mathbf{X}} &- \text{подгоночный параметр, первое приближение} \\ & \text{которого есть } a_{\mathbf{X}}^{=} a(0) = a_{o}, \\ C_{1}, C_{2}, C_{3}, E_{m}^{-}$$
 индивидуальные константы материала.

ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ

$$P_{x} = -dE_{x}/dV = 3C_{1} \left[ -\frac{1}{5}x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7}x^{7/3} \right] + C_{2} \quad (E.5)$$

## ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ М

$$M = -(\partial \ln \theta / \partial \ln T)_{V} = -2 \frac{\partial a}{\partial T} \left( \overline{a}^{-} \pm \frac{1}{V} \overline{V}_{O}^{-} - \overline{a}^{-} \pm \frac{1}{I} \right)$$
(E.6)

ЭНЕРГИЯ

$$E = F - T(\partial F/\partial T)_{V} = E_{x} + 3Rn\theta (1+M) \left(\frac{1}{2} + 1/(exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)\right) \quad (B.7)$$

# КОЭФФИЦИЕНТ ГРЮНАИЗЕНА

 $\Gamma = -(\partial \ln \theta / \partial \ln V)_T = 2/3 - 2/(1 - a(T)V_0/V). \quad (E.8)$ 

ДАВЛЕНИЕ

$$P = -(\partial F/\partial V)_T = P_X + 3Rn\overline{V}\Theta\left(\frac{1}{2} + 1/(\exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) - 1)\right) \quad (E.9)$$

ОБЪЕМНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ФУНКЦИЯ ГРЮНАИЗЕНА

$$H = \Gamma/(1+M) \tag{E.10}$$

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МИ-ГРЮНАИЗЕНА

$$P - P_{\chi} = H(E - E_{\chi})/V$$
 (E.11)

ЭНТРОПИЯ

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = 3Rn\left[\frac{\theta}{T}\left(\exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) - 1\right) - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right) + \frac{\theta}{T}M\left(\frac{1}{2} + 1/\left(\exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) - 1\right)\right)\right]$$
(E.12)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

$$C_{V} = T(\partial S/\partial T)_{V} = 3Rn \left[ \left(-\frac{\theta}{T}-\right)^{2} exp\left(-\frac{\theta}{T}-\right)(1+M)^{2}/\left(exp\left(-\frac{\theta}{T}-\right)-1\right)^{2}+ \frac{\theta}{T}\left(\frac{1}{2}+1/\left(exp\left(-\frac{\theta}{T}-\right)-1\right)\right)\left(T\frac{\partial M}{\partial T}-M(1+M)\right) \right]$$
(E.13)

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_{x} = -V(dP_{x}/dV) = -C_{1}\frac{(1-\frac{1}{x})^{2}}{\sqrt{5}}$$
(E.1)

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_{t} = -V(\partial P/\partial V)_{T} = K_{x} + K_{et},$$

$$r_{He}$$

$$K_{et} = 3RnV \left[ -\frac{\partial^{2} \theta}{\partial V^{2}} - \left(\frac{1}{2} + 1/\left(exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) - 1\right)\right) - \left(\frac{\Gamma\theta}{V}\right)^{2} \left(\frac{1}{T}\right)exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) - \left(exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) - 1\right)^{2}\right]$$
(E.15)
ЧАСТНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ ДАВЛЕНИЯ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ

$$\Pi = (\partial P/\partial T)_{V} = -3Rn \Big[ \frac{\partial^{2} \theta}{\partial T \partial V} - (\frac{1}{2} + 1/(exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)) - (\Gamma \theta^{2}/VT^{2})(1 + M)exp(\frac{\theta}{T})/(exp(-\frac{\theta}{T}) - 1)^{2} \Big]$$
(E.16)

КОЭФФИЦИЕНТ ОБЪЕМНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

 $\beta = (\partial V/\partial T)/V = - \Pi/K_t$ (E.17)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

$$C_P = C_V + \beta^2 K_t V T \tag{E.18}$$

АДИАБАТИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ

$$K_s = K_t C_p / C_V \tag{E.19}$$

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=0 и, во-вторых, считать  $a(T) \equiv a(T_0) = const$ .

> 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

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

где функция  $\theta = \theta(V, a(T_0))$  не зависит от температуры.

## Приложение В.

ПАРАМЕТРЫ ИЗОХОРНО- ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА FС АВТОРСКИМИ КЛЮЧЕВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ  $\theta$  И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  $E_{\chi}$  В ОБЛАСТИ  $V \leq V_{O}$ для иллюстративного ряда различных кристаллических веществ металлов, щелочно- галлоидного, валентного и молекулярного кристаллов.

Таблица 1В.

	1/V <sub>0</sub> ,	θ <sub>0</sub> ,	а <sub>0</sub> ,	q <sub>0</sub> ,	β <sub>o</sub>
	г/см <sup>3</sup>	К		10 <sup>-6</sup> /К	мДж∕мольК <sup>2</sup>
Al	2.69	324.75	2.2454	63.782	1.35
Cu	8.93	257.25	2.3715	43.143	0.69
Мо	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 <sub>2</sub>	0.2639	543.0	2.4668	226.30	0

ПРИМЕЧАНИЕ 1В: в Таблицу 1В сведенены параметры, которые рассчитываются по справочным данным и остаются неизменными при подгонке  $a_{\chi}$ . Параметры таблицы 1В достаточны для расчетов характеристической температуры  $\theta$  (2.2) и коэффициента Грюнайзена Г (22.1). В таблице 1В приведены также коэффициенты электронной теплоемкости  $\beta_0$  из [65] для изохорно- изотермического потенциала электронной подсистемы  $F_{\rho}(V,T)$  (см. формулу (46.2)).

	a <sub>x</sub>	C <sub>1</sub> ,	C <sub>2</sub> ,	С <sub>3</sub> ,	1/V <sub>ox</sub>
		ГПа	ГПа	кДж∕г	г/см <sup>3</sup>
A1	2.2853	-181.3840	3764.0843	-1610.6570	2.75523
Cu	2.2	-415.7322	8634.8517	-1068.8755	9.08500
Мо	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 <sub>2</sub>	3.40	-8.9228	185.7049	-1198.321	0.14428

Таблица 2В.

ПРИМЕЧАНИЕ 2В: в Таблицу 2В сведены параметры, которые зависят от величины  $a_x$ . Параметры таблицы 2В вместе со значением  $V_o$  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  $V_{OX}$  (см. формулу 22.2), при которых значение потенциального давления  $P_x^{=-dE_x/dV}$  равно нулю.

ПРИМЕЧАНИЕ ЗВ: 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 ЗВ полностью определяют ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ *F(V,T)* (18.2) (см. также Приложение Б) в виде

$$F(V,T) = -a_{x}V_{o} \left[C_{1}H_{x}(x) + C_{2}x\right] + C_{3} + E_{m} + 3Rn\left[\frac{1}{2}\theta + Tln[1 - exp(-\theta/T)]\right],$$

где V – удельный (на грамм вещества) объем, T – абсолютная температура, n – количество атомов в элементарной ячейке, R – удельная (на грамм вещества) газовая постоянная,

$$\begin{split} \theta(V,T) &= \theta_0 \left[ -\frac{a(T)}{a(T)} - \frac{V/V}{1} \frac{2}{2} \right]^2 \left[ -\frac{V}{V^2} \frac{2}{3} \right]; \\ a(T) &= \left[ \frac{a_0(1 + q_0T^2/\theta_0)}{a_0(1 + q_0(T - \theta_0/4))}, \frac{T < \theta_0/2}{T \ge \theta_0/2}, \right. \\ \theta_0 &= \text{const}, \\ a_0 &= \text{const}, \\ q_0 &= \text{const}, \\ H_x(x) &= 9 \left( \frac{1}{10}x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2}x^{4/3} - \frac{1}{7}x^{7/3} + \frac{1}{70}x^{10/3} \right), \\ x &= V/(a_xV_0), \\ a_x &= \text{const}, \\ C_1 &= \text{const}, \\ C_2 &= \text{const}, \\ C_3 &= \text{const}, \\ E_m &= \text{const}. \end{split}$$

## 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 Warme //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., Фортов В.Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. -Черноголовка: 1992, с. 196.

[13] Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармоноические 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] Sleter J.C. Introduction to Chemical Physics. - New York: McGrow-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., Фортов 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 A.B., Ломоносов И.В., Фортов B. E. Модели широкодиапазонных уравнений состояния веществ при высоких плотностях энергии. -М., 1989. -(Препринт/ИВТАН, N 6-287 C. 44). [38] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю. Н., Фортов В. Е., Хищенко К. В. Исследование плексигласа и тефлона

в волнах повторного ударного нагружения и изентропической разгрузки. Уравнение состояния полимеров при высоких плотностях

энергии // Доклады Академии Наук. 1993. Т. 329. N5. C. 581-584. [39] Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E. Equetion 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 Equetion 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 Equetion 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] McQeen 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. N1. C.134-146.

[45] Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черноголовка. 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. N3. 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. C. 222-226.

[59] Молодец А.М. Термомеханические свойства твердых тел при высокоскоростном нагружении Черноголовка, 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., Фортов В.Е. // Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии. РАН: Черноголовка 1996, 385 с.

[65] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковскийи 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-Stucture Calculations of Materials at High Temperature and Pressure.// A dissertation submitted in partial fufillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, 1991. 173 P.

[68] Кормер С.Б., Синицын М.В., Кириллов А.Г., Урлин В.Д.// ЖЭТФ. 1965. Т.48.С.1033.

[69] Кормер 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 MBarO) //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 gouge 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.: Металлургия, 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 Leade: 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 Tempr.- High Press. 1977, V.9, N3, pp.331-343.

[82] Moriarty J. First- Prinsiples 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. Lowrence 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. Hugoniots 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]. Snaner 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 anisentropic 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 Condenced 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, Черноголовка 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  $H_2$  and  $D_2$  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 singl-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 ofHigh-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 Culculation of the Sound Velocity of Dense Hydrogen: Implications for Models

= 181=

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.

=182=