

ХОЛОДНАЯ КРИВАЯ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ

Хищенко К.В.

ИТЭС ОИВТ РАН, Москва
konst@ihed.ras.ru

Медь и ее сплавы находят широкое применение в качестве материалов конструкций для эксплуатации в экстремальных внешних условиях при высокой концентрации энергии [1–4]. Медь часто используется в ударно-волновых экспериментах как эталонный материал [1]. В данной работе для меди представлено калорическое уравнение состояния, описывающее свойства конденсированной фазы в обширном диапазоне плотностей и давлений и применимое для гидродинамических расчетов. В отличие от известных ранее полуэмпирических уравнений состояния этого металла [3, 5–10] предложена новая методика нахождения кривой холодного сжатия при $T = 0$ К.

Калорическая модель уравнений состояния, принятая для описания термодинамических свойств металла, задается в обобщенной форме

$$P(V, E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)], \quad (1)$$

где $E_c(V)$ и $P_c(V) = -dE_c/dV$ — упругие составляющие энергии и давления при $T = 0$ К, а коэффициент $\Gamma(V, E)$ определяет вклад тепловых компонент в уравнение состояния.

Объемная зависимость энергии на холодной кривой при сжатии $\sigma_c \geq 1$ (где $\sigma_c = V_{0c}/V$, V_{0c} — удельный объем при $P = 0$ и $T = 0$ К) задается в виде

$$E_c(V) = a_0 V_{0c} \ln \sigma_c - 3V_{0c} \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{i} (\sigma_c^{-i/3} - 1) + 3V_{0c} \sum_{i=1}^2 \frac{b_i}{i} (\sigma_c^{i/3} - 1), \quad (2)$$

обеспечивающем нормировку

$$E_c(V_{0c}) = 0. \quad (3)$$

Нетрудно заметить, что дифференцирование энергии (2) по объему дает для давления $P_c(V)$ выражение, аналогичное предложенному ранее в работе [11] как некоторое разложение модели Томаса–Ферми по степеням радиуса атомной ячейки $r_c \sim \sigma_c^{-1/3}$.

Значения коэффициентов b_i в формуле (2) определяются из условия совпадения с моделью Томаса–Ферми с квантовыми и обменными поправками [12] в области сжатий больше $\sigma_c \sim 10^3 - 10^4$:

$$b_1 = - \left[Z^2 \frac{3}{10} (4\pi/3)^{1/3} + Z^{4/3} \frac{11}{36} (3/\pi)^{1/3} \right] a_B E_H (A m_u V_{0c})^{-4/3}, \quad b_2 = - Z^{5/3} \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} a_B^2 E_H (A m_u V_{0c})^{-5/3},$$

где E_H — энергия Хартри, a_B — радиус Бора, m_u — атомная единица массы (а.е.м.), A — атомная масса в а.е.м., Z — атомный номер элемента.

Для определения коэффициентов a_i требуется выполнение условий для давления, модуля объемного сжатия и его первой и второй производных при $\sigma_c = 1$:

$$P_c(V_{0c}) = -dE_c/dV = 0, \quad (4)$$

$$B_c(V_{0c}) = -V dP_c/dV = B_{0c}, \quad B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP_c = B'_{0c}, \quad (5)$$

$$B''_c(V_{0c}) = -d(V dB_c/dV)/dB_c = B''_{0c}. \quad (6)$$

Параметры V_{0c} , B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись табличная величина удельного объема V_0 и значения изоэнтропического модуля сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$ и его производной по давлению $B'_S = B'_{S0}$, определенные по данным статических и динамических измерений. Последнее условие (6) призвано обеспечить монотонность интерполяционной кривой давления, которая может быть нарушена при отрицательных значениях B''_{0c} вследствие знакопеременности коэффициентов a_i . В данной работе для определения величины B''_{0c} были использованы результаты экспериментов [13] по регистрации скорости звука в ударно-сжатых образцах меди.

Энергия на холодной кривой в области разрежения $\sigma_c < 1$ задается полиномом

$$E_c(V) = V_{0c} [A(\sigma_c^m/m - \sigma_c^n/n) + B(\sigma_c^l/l - \sigma_c^p/p)] + E_{sub}, \quad (7)$$

позволяющим обеспечить выбранное значение энергии сублимации $E_c = E_{sub}$ при $V \rightarrow \infty$ и равенство (4). Выполнение условий (3) и (5) оставляет в выражении (7) лишь два свободных параметра — l и n .

Зависимость коэффициента Γ от объема и энергии определяется в следующем виде

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3} [E - E_c(V)]/E_a}, \quad (8)$$

при этом $\sigma = V_0/V$, выражение для $\gamma_c(V)$ соответствует случаю малых тепловых энергий, а значение γ_i характеризует область сильно разогретого конденсированного вещества. Энергия ангармонизма E_a задает тепловую энергию перехода от одного предельного случая к другому и находится из данных динамических экспериментов при высоких давлениях.

Объемная зависимость упругой компоненты коэффициента Γ задается согласно выражениям

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\sigma_n^2 + \ln^2 \sigma_m}{\sigma_n^2 + \ln^2(\sigma/\sigma_m)} \quad \text{при } \sigma \geq 1, \quad \gamma_c(V) = 2/3 + \left[\gamma_{0c} - 2/3 + \sum_{i=1}^2 g_i (\sigma^{iq} - 1) \right] \sigma^q \quad \text{при } \sigma < 1, \quad (9)$$

где

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[1 + \frac{E_0 + E_c(V_0)}{E_a} \right]^2,$$

E_0 и γ_0 — удельная внутренняя энергия и значение коэффициента Грюнрайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ при нормальных условиях; константы g_i выбираются так, чтобы функции dy/dV и d^2y/dV^2 были непрерывны в точке $\sigma = 1$. Нетрудно заметить, что принятая форма зависимости $\gamma_c(V)$ обеспечивает выполнение условия $\gamma(V_0, E_0) = \gamma_0$, а также асимптотику $\gamma_c = 2/3$ в предельных случаях малых и высоких степеней сжатия. Подгоночные параметры σ_n , σ_m и q в выражениях (9) определяются из требования оптимального описания опытных данных по измерениям динамической сжимаемости пористых образцов и хода изохроп разгрузки исследуемого вещества.

Найденные коэффициенты уравнения состояния, оптимальным образом обобщающего имеющуюся термодинамическую информацию для меди в рамках представленной калорической модели (1)–(9), приведены ниже: $V_0 = 0.112$, $V_{0c} = 0.111$, $a_0 = 57342.366$, $a_1 = -49436.32$, $a_2 = 24649.118$, $a_3 = -5565.699$, $b_1 = -37567.454$, $b_2 = 10577.989$, $A = 50.221$, $B = -5.612$, $m = 5.04$, $n = 12$, $l = 1$, $E_{sub} = 3.9$, $\gamma_{0c} = 1.3$, $\sigma_m = 0.8$, $\sigma_n = 1$, $g_1 = -2.174$, $g_2 = 0.7167$, $q = 2.5$, $\gamma_i = 0.55$, $E_a = 60$. Единицы измерения коэффициентов соответствуют исходным единицам: $P = 10$ кбар, $V = 1$ см³/г, $E = 1$ кДж/г.

Кривая упругого сжатия, представленная на рис. 1, характеризует качество расчета термодинамических характеристик меди при $T = 0$ К. Как видно из рис. 1, предложенные ранее аппроксимационные кривые для давления [7–10] уже при степенях сжатия менее 10 либо имеют нефизический характер, либо дают большую численную погрешность. Методика определения параметров холодной кривой [3], развитая в работе [5], позволила добиться согласия с теоретическими расчетами методом присоединенных плоских волн [15] при невысоких степенях сжатия и результатами вычислений по квантово-статистической модели Томаса–Ферми с поправками [12, 14] в интервале плотностей, расширенном до двухсоткратного сжатия. В то же время следует отметить, что применимость выражения (2) ограничена областью энергий, при которых движение электронов может считаться нерелятивистским [16, 17]: $5Am_0F/3Z \ll m_e c^2$, где m_e — масса электрона, c — скорость света. Это условие можно представить в виде $\sigma \ll (2Zm_e c^2)^{3/2} (5Am_0 V_{0c} b_2)^{-3/2}$, что дает границу применимости полученной в настоящей работе холодной кривой меди по степени сжатия не более $\sigma \sim 10^5$.

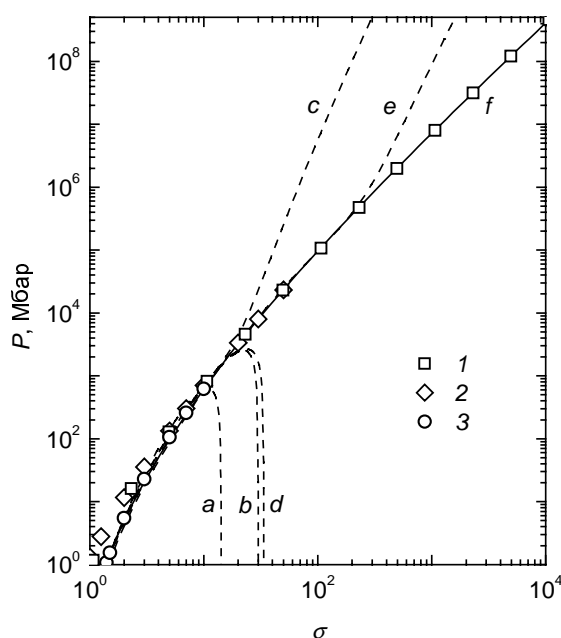


Рис. 1. Давление на кривой упругого сжатия меди при $T = 0$ К. Аппроксимационные кривые: a — [7], b — [8], c — [9], d — [10], e — [3], f — данная работа. Теоретический расчет: 1 — [12], 2 — [14], 3 — [15]

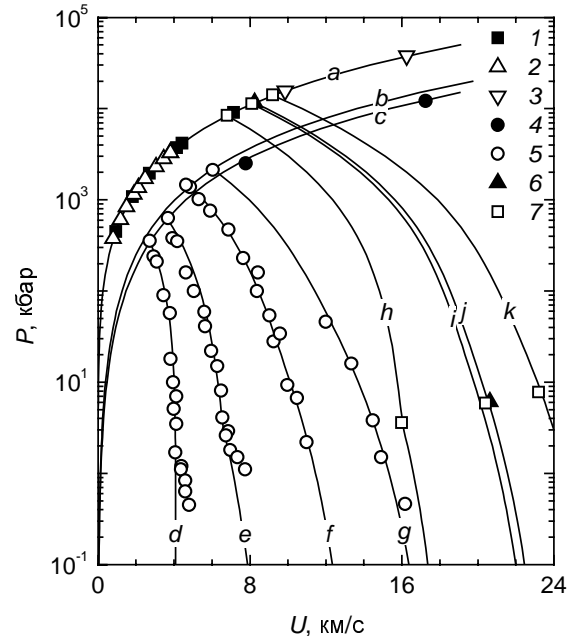


Рис. 2. Ударные адиабаты $m = 1$ (a), 2.41 (b) и 2.98 (c) и изохропы разгрузки (d – k) меди. Эксперимент: 1 — [18, 19], 2 — [20], 3 — [9], 4 — [21], 5 — [22], 6 — [23], 7 — [24, 25]

На рис. 2 приведены расчетные ударные адиабаты образцов различной начальной пористости и изохропы расширения металла. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [9, 18–25] показывает, что разработанное уравнение состояния обеспечивают надежность описания параметров меди не только в традиционной для ударно-волновых исследований области высоких давлений, но и в экспериментально изученном в волнах адиабатической разгрузки интервале, охватывающем четыре порядка по давлению и в два по плотности — от сильно сжатой металлической жидкости до квазинеидеальной бальмановской плазмы и разреженного металлического пара. Исключение составляет область двухфазных состояний жидкость–пар, в которой наблюдаются эффекты, связанные с испарением и конденсацией и приводящие к изменению наклона экспериментальных кривых зависимости скорости волны разгрузки от давления [3]. Учет этих эффектов выходит за рамки данной калорической модели уравнения состояния, предназначенной для описания свойств конденсированной фазы вещества с плотностью не менее $\rho \sim 0.03\rho_0$.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами Президента РФ МК-2103.2003.08 и РФФИ №03-02-16687. Автору также приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. Physics of High Energy Density / Eds. Caldirola P., Knoepfel H. New York: Academic Press, 1971.

3. Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1988.
4. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. Фортова В.Е. и др. М.: Наука, 2000.
5. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. Черногловка: ИХФЧ РАН, 1992.
6. Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. // ЖЭТФ. 1960. Т.38. №3. С.790–798.
7. Кормер С.Б., Урлин В.Д. // ДАН СССР. 1960. Т.131. №3. С.542–545.
8. Кормер С.Б., Урлин В.Д., Попова Л.Т. // ФТТ. 1961. Т.3. №7. С.2131–2140.
9. Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н. // ЖЭТФ. 1962. Т.42. №3. С.686–701.
10. Урлин В.Д. // ЖЭТФ. 1965. Т.49. №2. С.485–492.
11. Калиткин Н.Н., Говорухина И.А. // ФТТ. 1965. Т.7. №2. С.355–362.
12. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Препринт ИПМ АН СССР, №35. М., 1975.
13. Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Бражник М.И., Владимиров Л.А., Сперанская М.П., Фунтиков А.И. // ЖЭТФ. 1960. Т.38. №4. С.1061–1073.
14. Perrot F. // Physica A. 1979. V.98. P.555–565.
15. Albers R.C., McMahan A.K., Muller J.E. // Phys. Rev. B. 1985. V.31. P.3435–3441.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
17. Киржниц Д.А. // УФН. 1971. Т.104. №3. С.489–508.
18. Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. // ЖЭТФ. 1962. Т.42. С.91–104.
19. Альтшулер Л.В., Чекин Б.С. // 1-й Всесоюзный симпозиум по импульсным давлениям: Сб. науч. трудов. М.: ВНИИФТРИ, 1974. Т.1. С.5–22.
20. Mitchell A.C., Nellis W.J. // J. Appl. Phys. 1981. V.52. P.3363–3374.
21. Зубарев В.Н., Подурец М.А., Попов Л.В., Симаков Г.В., Трунин Р.Ф. // Детонация. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1978. С.61–65.
22. Альтшулер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Леонтьев А.А., Фортов В.Е. // ЖЭТФ. 1980. Т.78. С.741–760.
23. De Beaumont Ph., Leygonie J. // Fifth Symp. on Detonation. Washington: US Government Printing Office, 1970. P.430–439.
24. Трунин Р.Ф., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Симаков Г.В., Попов Л.В. // ЖЭТФ. 1969. Т.56. С.1172–1174.
25. Трунин Р.Ф., Подурец М.А., Симаков Г.В., Попов Л.В., Моисеев Б.Н. // ЖЭТФ. 1972. Т.62. С.1043–1048.