

## ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ИЗЭНТРОПЫ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА В ОБЛАСТЬ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

В. А. Филимонов  
(Новосибирск)

Поведение вещества при сжатии определяется его уравнением состояния, которое связывает между собой три (или более) термодинамических параметра, например: давление  $p$ , температуру  $T$  и удельный объем  $v$ . Рассмотрим баротропные процессы, для которых зависимость давления от объема однозначна. В общем случае сжатия тензор напряжений не является шаровым, однако будем рассматривать только состояния изотропного (гидростатического) сжатия, когда напряжения характеризуются только скаляром  $p$ . Информацию о поведении вещества при сжатии получают как из экспериментов по изотермическому (статическому) сжатию, так и из ударно-волновых измерений. В настоящий момент изотерма большинства веществ определена экспериментально в довольно малом интервале  $\Delta v/v_0 = 0,2 - 0,1$  сжатия. Ударная адиабата  $p_v(v)$  известна для многих веществ до  $v_0/v = 2 - 3$ . В интервале больших сжатий уравнение для изотермы или холодного давления (нулевой изотермы) получают различными способами: 1) холодное давление извлекают из ударной адиабаты, приняв некоторые нестрогие обоснованные предположения о поведении уравнения состояния [1—3]; 2) из различных модельных представлений получены изотермы Берча и Кина [4]; 3) холодное давление получают теоретически, при помощи метода псевдопотенциала (в настоящее время достигнут успех только для щелочных металлов [5—7]); 4) уравнение для давления получают, экстраполируя экспериментальные данные без привлечения дополнительных физических предположений о поведении уравнения состояния вещества.

Рассмотрим последний способ. Основным параметром, определяющим сжимаемость вещества, является модуль сжатия

$$K_v(v) = -v(\partial p/\partial v)_v$$

( $v$  — индекс условия баротропии), начальное значение которого известно для многих веществ. Наиболее простой экстраполяцией баротропии является формула

$$p = (K_{0v}/v_0)(v_0 - v), \quad p(v_0) = 0, \quad K_{0v} = K_v(v_0),$$

представляющая собой первый член разложения давления в ряд Тэйлора по объему. Более точную экстраполяцию можно провести, получив из опыта производную модуля сжатия

$$K_p = (\partial K_v/\partial p)_v.$$

Тогда, полагая  $K_p = \text{const}$  [4, 8], получим уравнение

$$(1) \quad p = (K_{0v}/K_p) [(v_0/v)^{K_p} - 1],$$

которое в изотермическом случае называют уравнением Мурнагана. Для более точной экстраполяции баротропии в настоящее время эксперимен-

тальные данные дополняют некоторыми модельными представлениями, например функциональным видом потенциала межатомного взаимодействия [4]. Существует множество способов записи уравнения баротропы. Однако для практического использования, например для численного решения газодинамических задач, желательно иметь единообразный вид уравнения баротропы. Для того чтобы получить единообразные формулы для баротропы различных веществ, экстраполирующие ее точнее, чем (1), введем вспомогательную функцию

$$(2) \quad B_v(v) = (K_p + 1)/4 = -(v/4)p''/p'$$

(штрих обозначает действие дифференцирования по объему). В терминах функции  $B_v$  определим нулевую изотерму  $B_x$ , изотерму  $B_T$ , изэнтропу  $B_S$  и ударную адиабату  $B_Y$ . Давление вычисляется из (2) следующим образом:

$$(3) \quad p(v) = p_0 + \frac{K_{0v}}{v_0} \int_v^{v_0} \exp\left(4 \int_w^{v_0} B_v(x)/x dx\right) dw.$$

Установим некоторые свойства различных баротроп  $B_v$ . Для качественных оценок воспользуемся уравнением состояния Ми—Грюнайзена

$$(4) \quad p(v) = p_x(v) + (\gamma(v)/v)(E - E_x),$$

где  $E$  — удельная внутренняя энергия;  $E_x$  — упругая энергия;  $p_x$  — холодное (упругое) давление;  $\gamma(v) \simeq 2$  — коэффициент Грюнайзена, который предполагают слабо меняющимся [9]. Для  $\tau = (p - p_x)/K_{0x} \ll 1$  получим из (4)

$$(5) \quad B_S(v) = B_x(v) + A_S(v)\tau,$$

где  $A_S$  можно получить, зная зависимость  $\gamma(v)$ . Уравнение изотермы запишем в виде

$$p_T = p_x + \frac{\gamma(v)}{v} \int_0^T C_V dT,$$

откуда получим

$$(6) \quad B_T(v) = B_x(v) + A_T(v)\tau,$$

где  $A_T(v)$  зависит от  $\gamma(v)$  и теплоемкости  $C_V(v)$ .

Функция  $B_S(v)$  имеет довольно простое физическое истолкование [8], а именно: в начальной точке ударной адиабаты

$$(7) \quad B_S(v_0) = B_Y(v_0) = dU/du,$$

где  $U$  — скорость ударной волны;  $u$  — массовая скорость. Использование функции  $B_S(v)$  позволяет записать уравнения одномерной изэнтропийной газодинамики в виде характеристик и соотношений на них следующим образом:

$$(8) \quad dx/dt = u \pm c, \quad d(u + c)/du = 2B_S(v) + 1, \\ c = c_0 \exp\left(2 \int_v^{v_0} B_S(w)/w dw\right),$$

где  $x$  — координата;  $t$  — время;  $c$  — скорость звука. Эмпирическая зависимость

$$(9) \quad U = a + bu,$$

хорошо аппроксимирующая результаты ударно-волновых измерений [10] ( $a, b$  — постоянные), позволяет оценить начальное значение энтропии с использованием (7)

$$B_S(v_0) \simeq b = 1-2.$$

Знак приближенного равенства отражает тот факт, что (9) получают для высоких давлений (больших предела прочности), когда сжатие можно считать изотропным.

В предельном случае  $v \rightarrow 0$  вещество можно рассматривать как вырожденный ферми-газ [11]

$$p(v) \sim v^{-5/3},$$

откуда

$$\lim_{v \rightarrow 0} B_{x,T,S} = 2/3.$$

Рассмотренные свойства функций  $B_v(v)$  позволяют предполагать, что в отсутствие фазовых переходов (скачков  $p', p''$ ) эта функция ограничена  $B \sim 1$ . Поэтому уравнение баротропы удобно получать из (3), где  $B(v)$  аппроксимируется рядом Тэйлора

$$(10) \quad B(v) = B_0 + B_1(v - v_0) + B_2(v - v_0)^2 + \dots$$

Желательно знать, как сказываются ошибки определения  $B(v)$  на определение  $p(v)$ .

Формула (3) позволяет найти связь между вариациями  $\delta B$  и  $\delta p$

$$|\delta p|/p(v) \leq \left| \exp \left( 4 \int_v^{v_0} (\delta B/w) dw \right) - 1 \right|,$$

при  $(v_0 - v)/v_0 \ll 1$  для  $\delta B = \Delta = \text{const}$  получим

$$|\delta p|/p \leq 4|\Delta|(v_0 - v)/v_0,$$

а для вариации  $|\delta B| = H_n(v - v_0)^n$ , которой можно оценить остаток ряда (10) с  $n$  первыми членами, получим выражение

$$|\delta p|/p = [4H_n/(n + 1)]((v_0 - v)/v_0)^{n+1}.$$

Коэффициенты ряда (10) будем определять, используя экспериментальные данные. Используя данные по изотермическому сжатию [12—15], представим функцию  $B_T(v)$  в виде  $B_T = B_0 + B_1(v - v_0)$ . Коэффициенты  $B_0, B_1$  подберем из условия наилучшей аппроксимации экспериментальных данных

$$\sigma^2 = [\min(B_0, B_1)] \frac{1}{q} \sum_{i=1}^q (1 - p(v_i, B_0, B_1)/p_e(v_i))^2,$$

где  $p_e(v)$  — давление, полученное в эксперименте;  $p(v, B_0, B_1)$  — давление, вычисленное по (3). Результаты расчетов представлены в таблице.

№ п/п	Исследуемое вещество	T, К	$v_0$ , см <sup>3</sup> /г	$K_{0,Кбар}$	$B_0$	$v_0 B_1$	Расчет	Эксперимент
							$\sigma$ , %	
1	Na [12]	400	1,086	60,82	1,21	0*	1,2	0,2
2		400	1,086	60,82	1,28	0,67	0,1	0,2
3	[13]	201	1,010	64,56	1,16	-0,13	1,3	0,2
4		20	0,986	74,91	1,09	-0,13	2,0	0,2
5	K [14]	0	1,108	37,00	1,22	0*	0,7	0,5
6		0	1,108	37,00	1,25	-0,31	0,4	0,5
7	Ca [15]	0	0,645	182,63	0,99	0,43	0,5	—
8	Ba [15]	0	0,265	94,62	0,78	0,13	1,0	—

\* Минимизация  $\sigma$  (13) проводилась только по  $B_0$ , значение  $B_1$  полагалось равным нулю.

Отметим, что для Na вычисленные с использованием данных различных авторов значения  $B_0$  близки между собой. В то же время значения  $B_1$  сильно различаются (см. таблицу), что заставляет усомниться в возможности вычисления  $B_1$  и в остальных случаях. Следовательно, для аппроксимации данных по изотермическому сжатию достаточно учета в (10) первого члена, т. е. для давления получаем уравнение вида (1). Учет второго члена улучшает аппроксимацию эксперимента, но не улучшает знания об истинном поведении  $p(v)$ . Обратимся к результатам ударно-волновых измерений и попытаемся получить из них следующие коэффициенты (10). Для этого установим соотношения для производных от  $p_y$  и  $p_s$  по объему в начальной точке ударной адиабаты  $v = v_0$ ,  $p_y = p_s = p_0$ ,  $E_y = E_s = E_0$  ( $E$  — удельная энергия).

Запишем уравнение баланса энергии при ударном переходе

$$(11) \quad E_y - E_0 = (p_y + p_0)(v_0 - v)/2.$$

Разницу между  $p_y$  и  $p_s$  запишем в виде ряда

$$(12) \quad p_y - p_s = \alpha(E_y - E_s) + \beta(E_y - E_s)^2 + \dots,$$

где

$$\alpha(v) = (\partial p / \partial E)_v; \quad \beta(v) = (\partial^2 p / \partial E^2)_v / 2.$$

Первый член ряда соответствует уравнению состояния Ми—Грюнайзена (2), где  $\alpha(v) = \gamma(v)/v$ . Дифференцируя (11), (12), получим первые пять производных, которые не содержат  $\beta$ :

$$(13) \quad \begin{aligned} p'_y &= p'_s, \quad p''_y = p''_s, \quad p'''_y = p'''_s - (\alpha/2) p''_s, \\ p^{(IV)}_y &= p^{(IV)}_s + (\alpha^2/2 - 2\alpha') p''_s - \alpha p'''_s, \\ p^{(V)}_y &= p^{(V)}_s - (3/2) \alpha p^{(IV)}_s + [(3/2) \alpha^2 - 5\alpha'] p'''_s - \\ &\quad - [5\alpha'' + \alpha\alpha'/2 + (3/4) \alpha^3] p''_s. \end{aligned}$$

Первые два равенства тривиальны [8] и дают известный (7) результат

$$B_y = B_S.$$

Для первой производной  $B_S$  получим

$$(14) \quad B'_S = B_1 = B'_y + (\gamma/2v) B_S,$$

где значение  $\alpha$  заменено на  $\gamma/v$ . Формула (14) позволяет получить  $B_1$  из адиабаты  $p_y(v)$ , известной из эксперимента; для этого достаточно знать начальный коэффициент Грюнайзена, который для большинства веществ определен экспериментально [3].

Функцию  $B_y(v)$  можно получить, воспользовавшись эмпирической формулой (9), откуда сначала получим формулу для давления [8], а затем

$$(15) \quad B_y(v) = bvy[1 + (3/2)b(v_0 - v)y]/[1 + 2b(v_0 - v)y],$$

где  $y = [v_0 - b(v_0 - v)]^{-1}$ . Формула (15) описывает  $B_y(v)$  при  $v < v^* < v_0$ , т. е. пригодна в том же интервале, что и (9). На фиг. 1 приведена функция  $B_y(v/v_0)$  для Na (кривая 1), где сплошная линия соответствует (15) для  $b = 1,26$  [10], а штриховая — предполагаемому поведению в окрестности  $v/v_0 = 1$  ( $v_0 = 1,086$  см<sup>3</sup>/г,  $B_0 = 1,2$ ). Из фиг. 1 видно, что  $B'_y \ll 1$ , и поэтому, пренебрегая этой величиной, получим

$$v_0 B_1 = \gamma B_0' / 2 \simeq 1$$

( $\gamma = 1,8$  из [8]). Отрезок 2 на фиг. 1 соответствует линейной аппроксимации  $B_S$ , отрезки 3—5 — линейной аппроксимации  $B_T$  по данным таблицы (строки 2—4). Приходим к выводу, что имеющиеся экспериментальные данные достаточны для экстраполяции  $B_S$  линейной зависимостью от объема.

Для лучшей экстраполяции  $B_S(v)$  желательно знать следующие члены ряда (10). Пользуясь (13), можно получить  $B'_S$  и  $B''_S$ , не зависящие от  $\beta(v)$ . Так, для  $B'_S$  получим выражение, которое содержит  $\gamma'_0$ :

$$B'_S = 2B_2 = B'_y + \alpha B'_y - 2\alpha' B + 2\alpha B^2/v.$$

Для  $B''_S$  может быть получено аналогичное выражение, но уже содержащее  $\gamma''_0$ . В настоящий момент данные эксперимента [9] не позволяют даже грубо определить  $\gamma'_0$  и  $\gamma''_0$ .

Существуют приближенные теоретические формулы, связывающие между собой  $\gamma(v)$  и холодное давление  $p_x(v)$ . Эти формулы, полученные различными авторами, можно записать в общем виде [3]

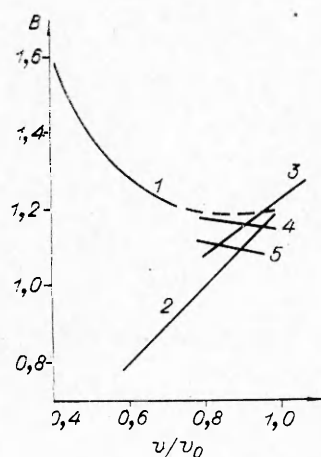
$$(16) \quad \gamma(v) = -(v/2)(p_x v^n)'' / (p_x v^n)' + \mu,$$

где  $n$  и  $\mu$  — постоянные, в частности,  $n = 0$  соответствует формуле Ландау — Слетера, а  $n = 2/3$  — формуле Дугдейла — Макдональда. С использованием формулы (16) и уравнения (4) в ряде работ [1—3] получено холодное давление  $p_x(v)$  для некоторых веществ.

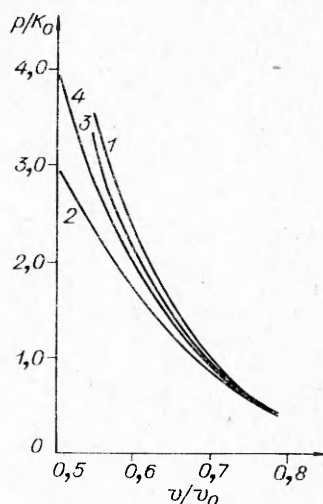
Дифференцируя (16), имеем

$$(17) \quad v_0 \gamma'_0 = n(2B - 5/2 - n/2) + 2B'_S v_0.$$

Формула для  $\gamma''_0$  получается аналогично. Такие факторы, как тепловое



Ф и г. 1



Ф и г. 2

давление электронов, теплоемкость, ангармоничность колебаний решетки и т. п., войдут во второй член (12) и в пятый член (10).

В настоящий момент сведения о зависимости коэффициента Грюнайзена от объема исчерпываются приближенной формулой (16), где различные  $n$  дают различные значения начальной производной  $\gamma_0$  (17). Неточность определения  $\gamma(v)$  начинает сказываться уже на третьем члене (10), поэтому учет пятого члена едва ли уточняет функцию  $B_S(v)$ . Для получения нулевой изэнтропы (холодного давления) по нашей методике нужно знать ударную адиабату вещества с начальной температурой, близкой к абсолютному нулю. При невысоких температурах можно пренебречь разницей  $B_S$ ,  $B_T$  и  $B_x$  (5), (6) и использовать полученную  $B_S$  для вычисления изотермического и холодного давления по (3). Для иллюстрации этой методики на фиг. 2 приведены  $p_S(v)$  для Си, где кривые 1—3 соответствуют учету одного, двух и трех членов ряда (10), 4 соответствует  $p_x(v)$  из [2].

Единообразность уравнения баротропы понимается здесь в смысле единообразности представления  $B_v(v)$  степенным рядом (10). Функцию  $p(v)$  можно получить отсюда в нужной форме и с нужной точностью. Например, используя два члена (10)  $B(v) = B_0 + B_1(v - v_0)$ , можно с точностью до  $O(v - v_0)^3$  положить

$$B(v)/v = B_0^2 / (B_0 + (B_0 - v_0 B_1)(v - v_0)),$$

откуда

$$p(v) = [K_0 / (4\beta - 1)] [((\omega + v/\rho) / (\omega + v_0/\rho))^{4\rho-1} - 1],$$

где

$$\omega = v_0^2 B_1 / B_0^2; \quad \rho = B_0^2 / (B_0 - B_1 v_0).$$

В общем случае  $B(v)$  экстраполируется несколькими членами ряда (10). Точность такой экстраполяции зависит от точности использованных экспериментальных данных, а также от величины остатка ряда (10). Экстраполяцию  $B(v)$  можно улучшить, имея экспериментальные значения  $B(v)$  для нескольких значений  $v$ . Для их получения можно предложить два типа эксперимента:



1. Измерять скорость ударной волны  $U$  и массовую скорость  $u$  в предварительно сжатом (статически или динамически) веществе. При этом  $B_S(v) = dU/du$  (7).

2. Реализовать в опыте простую волну (сжатия или разрежения). Для изэнтропического одномерного течения из соотношения вдоль характеристики (8) получим

$$(18) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\partial x / \partial u)_t = \pm (2B_S + 1).$$

Измерив  $u(x)$  для двух различных моментов времени по (18), получим  $B_S(u)$ . Для определения  $v(u)$  получим дифференциальное уравнение

$$d^2v/du^2 = \pm (2B_S(u) + 1)(dv/du)/v,$$

которое может быть решено численно для любого  $B_S(u)$ .

Вопрос осуществимости подобных измерений требует отдельного обсуждения.

Автор выражает благодарность Ю. И. Фадеенко за постановку задачи и ценные обсуждения.

Поступила 30 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mc Queen R. G., Marsh S. P. Equation of state for nineteen metallic elements from shock-wave measurement to two megabars.— «J. Appl. Phys.», 1960, vol. 31, N 7, p. 1253.
2. Альтшулер Л. А., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений.— ЖЭТФ, 1960, т. 38, № 3, с. 720.
3. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., «Наука», 1968.
4. Воронов Ф. Ф. Сжатие тел при высоких давлениях.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 226, № 5.
5. Бровман Е. Г., Каган Ю., Холас А. Свойства щелочных металлов.— ФТТ, 1970, т. 12, вып. 4, с. 1001.
6. Вак В. Г., Трефилов А. В. К теории атомных свойств щелочных металлов.— ФТТ, 1977, т. 19, вып. 1, с. 244.
7. Зароченцев Е. В., Сафронов В. П., Трефилов А. В. Модули упругости третьего порядка щелочных металлов.— «Физика низких температур», 1977, т. 3, № 2, с. 209.
8. Huang Y. K. Analytical approach to the shock compressibility of 18 cubic-lattice metals.— «J. Chem. Phys.», 1970, vol. 53, N 2, p. 571.
9. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1964.
10. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П., Чельшев В. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. М., «Наука», 1975.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1976.
12. Макаренко Н. Н., Николаенко А. М., Иванов В. А., Стишов С. М. Уравнение состояния щелочных металлов: натрия.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, вып. 5, с. 1723.
13. Bescroft R. J., Swenson C. A. An experimental equation of state for sodium.— «J. Phys. Chem. Sol.», 1961, vol. 18, N 4, p. 329.
14. Monfort C. E. III, Swenson C. A. An experimental equation of state for potassium metal.— «J. Phys. Chem. Sol.», 1965, vol. 26, N 2, p. 291.
15. Vaidya S. N., Kennedy G. N. Compressibility of 22 elemental solids to 45 kbar.— «J. Phys. Chem. Sol.», 1972, vol. 33, N 7, p. 1377.