

ИЗОТЕРМЫ И ФУНКЦИИ ГРЮНАЙЗЕНА 25 МЕТАЛЛОВ

Л. В. Альтшулер, С. Е. Брусникин,
Е. А. Кузьменков

(Минск)

1. Введение. Изучение сжимаемости веществ при нуле градусов Кельвина и комнатной температуре традиционно составляет одно из главных направлений в физике высоких давлений. В работах, посвященных этой проблеме, источниками экспериментальной информации служат регистрации на статических установках «нормальных» изотерм при $T = 293$ К, ультразвуковые данные и в особенности ударно-волновые определения адиабат Гюгонно. На основании динамических экспериментов нулевые изотермы $p_x(\rho)$ холодного сжатия (p_x — давление при $T = 0$, ρ — плотность) находятся [1, 2] разделением ударных давлений на тепловые и «холодные» компоненты при правдоподобных предположениях о функциях Грюнайзена, характеризующих тепловую упругость сжатых тел. В получившей широкое признание работе [3] изотермы 14 металлов рассчитаны в рамках уравнения состояния Ми — Грюнайзена по параметрам прецизионно измеренных адиабат Гюгонно и приближенному соотношению $\gamma\rho = \gamma_0\rho_0$ (γ — коэффициент Грюнайзена, не зависящий от температуры). Таким способом, в частности, вычислены стандартные изотермы меди, молибдена, серебра и палладия, примененные в [4] для градуировки флюоресцентных рубиновых датчиков давлений мегабарного диапазона. В [5—8] для интерпретации в тех же целях динамических экспериментов использовались более полные уравнения состояния, включающие электронные компоненты и учитывающие ангармонизм колебаний кристаллической решетки. «Гармонические» коэффициенты Грюнайзена вычислялись здесь по различным вариантам теории малых колебаний, не имеющим, однако, строгих обоснований.

Другой путь получения кривых $p_x(\rho)$ потенциального взаимодействия и нормальных изотерм $p_T(\rho)$ основан на определении параметров полуэмпирических потенциалов по изэнтропическим κ_{0S} или изотермическим κ_{0T} модулям объемного сжатия начального состояния ($T = 293$ К, $p = 0$) и их производным по давлению — κ_{1S} или κ_{1T} . Авторами [9—11] значения κ_{0S} , κ_{0T} находились аналитическими аппроксимациями изотерм, зарегистрированных до $p = 4,5$ ГПа. Разные способы аппроксимации приводили к устойчивым значениям κ_{0T} и очень различным производным κ_{1T} , определяющим экстраполяционное поведение кривых. Несколько лучший результат при использовании той же информации достигнут в [12] при описании изотерм потенциалом Морзе и дополнительном стабилизирующем учете энергии сублимации.

С большей достоверностью изэнтропические характеристики начальной сжимаемости и их изотермические аналоги выявляют ультразвуковые измерения при атмосферном и повышенных давлениях. По ультразвуковым данным в [13] построены изотермические уравнения состояния 11 металлов, 11 чистых соединений, кремния, германия и серы. Для каждого вещества по значениям κ_{0T} и κ_{1T} здесь находились имеющие в начале координат общую точку касания второго порядка несколько изотерм: в форме, следующей из потенциала Борна — Майера, по уравнению модели М-1

$$(1.1) \quad p_{T0} = \frac{3\kappa_{0T}}{\kappa_{1T} - 2} \left(\sigma \frac{2\kappa_{1T} - 1}{3} - \sigma \frac{1 + \kappa_{1T}}{3} \right), \quad \sigma = \rho/\rho_0,$$

предложенной в [14], и по уравнению состояния [13] с членами, описывающими кинетическую, обменную и корреляционную энергии электронов проводимости. До $\sigma \approx 1,4$ аналитически различные кривые практически совпадают, но при больших σ изотермы последнего уравнения состояния заметно отклоняются вниз.

Общий недостаток ранее полученных уравнений изотерм — их неоднозначность, вызванная значительной неопределенностью в функциях Грюнайзена и дифференциальных коэффициентах κ_1 («статических» и «ультразвуковых»).

Существенно большая точность и достоверность в определении параметров потенциалов и положении изотерм для металлов с гладкими адиабатами достигнуты в настоящей работе при использовании информации, полученной при совместной статистической обработке результатов ультразвуковых и ударно-волновых измерений, впервые осуществленной в [15]. Правомочность отыскания упругих постоянных несжатых металлов по ударно-волновым данным обусловлена квазигидростатичностью состояний Гюгонно из-за специфической релаксации касательных напряжений на разрывах [15, 16] и пренебрежимо малым влиянием на форму адиабат ударного плавления [17, 18].

2. Основные соотношения. В результате статистического анализа, выполненного с учетом последних экспериментальных данных, в настоящей работе для 25 металлов с гладкими адиабатами получены уточненные

соотношения адиабат Гюгонио в форме зависимостей $D(u)$

$$(2.1) \quad D = a_0 + a_1 u \text{ и } D = a_0 + a_1 u + a_2 u^2,$$

связывающих волновые D и массовые u скорости ударных волн. Первые коэффициенты в уравнениях (2.1) определяют начальные изэнтропические модули объемного сжатия

$$(2.2) \quad \left(\frac{\partial p_S}{\partial \ln \rho} \right)_{p=0} = \kappa_{0S} = \rho_0 a_0^2$$

и коэффициенты a_1 , характеризующие наклоны $D(u)$ -диаграмм, их производные по давлению

$$(2.3) \quad \left(\frac{\partial \kappa_S}{\partial p} \right)_{p=0} = \kappa_{1S} = 4a_1 - 1.$$

При выбранном двухпараметрическом потенциале тем самым определены и нормальные изэнтропы $p_{S0} = p_{S0}(\rho, \kappa_{0S}, \kappa_{1S})$, проходящие через начальные состояния и имеющие с ударной адиабатой при $p = 0$ в силу (2.3) точку касания второго порядка.

Для дебаевской модели твердого тела при известной изэнтропе нормальная изотерма

$$(2.4) \quad p_{T0} = p_{S0}(\sigma) - \gamma_p(\sigma) \rho \frac{3R}{A} \left[T_S D \left(\frac{\Theta_0}{T_0} \right) - T_0 D \left(\frac{\Theta(\rho)}{T_0} \right) \right]$$

и нулевая изотерма для $T = 0$

$$(2.5) \quad p_x = p_{S0}(\sigma) - \gamma_p(\sigma) \rho \frac{3R}{A} \left[T_S D \left(\frac{\Theta_0}{T_0} \right) \right].$$

Здесь R — газовая постоянная; A — атомный вес; γ_p — коэффициент Грюнайзена решетки; $D(\Theta/T)$ — функция Дебая; Θ_0 — дебаевская температура при нормальных условиях; T_0 — начальная температура; $\Theta(\rho)$, T_S — значения Θ и T при изэнтропическом сжатии, определяемые соотношениями

$$(2.6) \quad \Theta(\rho)/\Theta_0 = T_S/T_0 = \exp \left[\int_{\rho_0}^{\rho} \gamma_p(\rho) d \ln \rho \right].$$

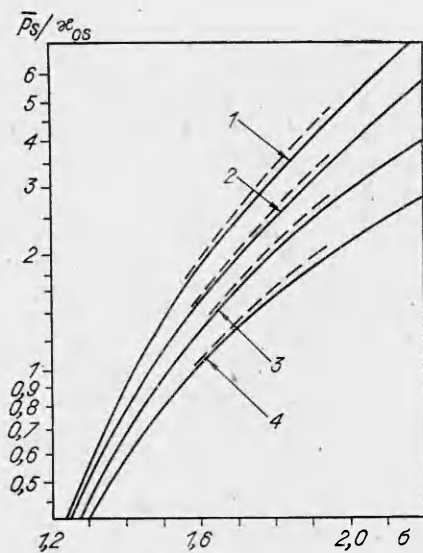
Точное значение функции $\gamma_p(\sigma)$ несущественно, поскольку при $\rho = \rho_0$ второй член в (2.4) равен нулю, а для сжатых состояний пренебрежимо мал по сравнению с $p_{S0}(\rho)$. В дальнейшем в (2.4)—(2.6) функция Грюнайзена решетки принимается в виде

$$(2.7) \quad \gamma_p = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty)/\sigma^m, \quad m = \gamma_0/(\gamma_0 - \gamma_\infty)$$

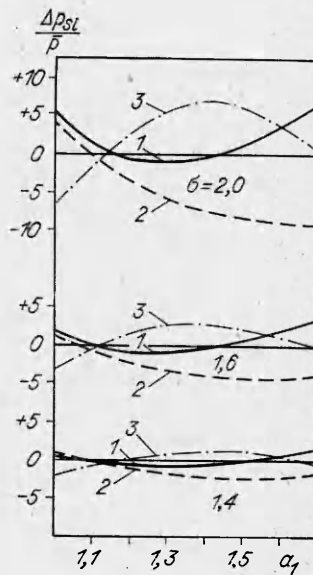
с экспериментальными значениями $\gamma_0 = \gamma(\rho_0, T_0)$ и $\gamma_\infty = 2/3$ для всех элементов, кроме щелочных, где $\gamma_\infty = 1/2$. Выражение (2.7) имеет близкую к экспериментальным [19] логарифмическую производную и асимптотические γ_∞ , соответствующие квантово-статистическим коэффициентам Грюнайзена решетки при экстремальных степенях сжатия [20, 21]. Согласно (2.6) и (2.7),

$$(2.8) \quad \Theta/\Theta_0 = T_S/T_0 = \sigma^{\gamma_\infty} \exp \left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{m} (1 - \sigma^{-m}) \right].$$

Развитый способ выявления потенциальных кривых холодного взаимодействия допускает независимое определение функций Грюнайзена $\gamma(\rho)$, характеризующих тепловую упругость металла в области фазовой диаграммы между ударной адиабатой и нулевой изотермой. Если $E_H(\rho)$



Р и с. 1



Р и с. 2

и $p_H(\rho)$ — внутренняя энергия и давление адиабаты Гюгонио, а E_{S_0} и p_{S_0} — нормальной изэнтропы, то

$$(2.9) \quad \bar{\gamma} = \left[p_H - p_{S_0} + \gamma_p \rho \frac{3R}{A} T_S D \left(\frac{\Theta_0}{T_0} \right) \right] / \rho \left[(E_H - E_{S_0} + \frac{3R}{A} T_S D \left(\frac{\Theta_0}{T_0} \right)) \right].$$

Информация о функциях Грюнайзена, нормальных изэнтропах и нулевых изотермах достаточна для получения калорических уравнений состояния

$$(2.10) \quad p(\rho, E) = p_{S_0}(\rho) + \bar{\gamma}(\rho) \rho [E - E_{S_0}(\rho)],$$

или

$$(2.11) \quad p(\rho, E) = p_x(\rho) + \bar{\gamma}(\rho) \rho [E - E_x(\rho)],$$

описывающих адиабаты Гюгонио и близкорасположенные состояния.

Конкретная форма уравнений изэнтроп зависит от выбора потенциала, характеризующего взаимодействие атомов и электронов металла. Приводимые ниже уравнения записаны в виде функций параметров κ_{0S} , κ_{1S} и переменной $z = \sigma^{1/3}$ для потенциалов Борна — Майера

$$(2.12) \quad p_{S1} = \frac{3\kappa_{0S}}{7-2} [z^2 \exp(q(1-z^{-1})) - z^4],$$

$$q = \frac{3}{2} \left[\kappa_{1S} - 1 + \sqrt{(\kappa_{1S} - 1)^2 - \frac{8}{3}(\kappa_{1S} - 2)} \right];$$

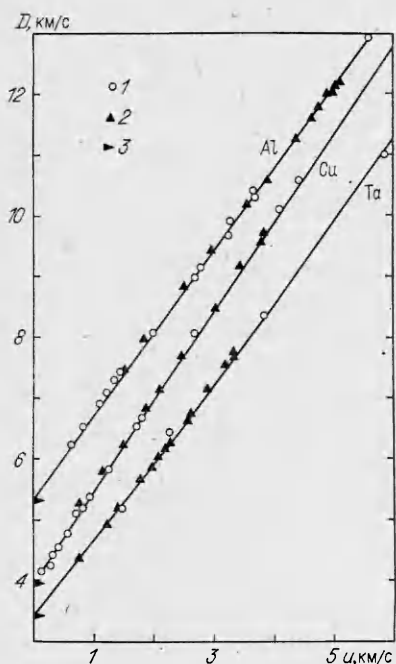
Морзе

$$(2.13) \quad p_{S2} = \frac{3\kappa_{0S}}{2} z^2 [\exp(2\alpha(1-z^{-1})) - \exp(\alpha(1-z^{-1}))], \quad \alpha = \kappa_{1S} - 1$$

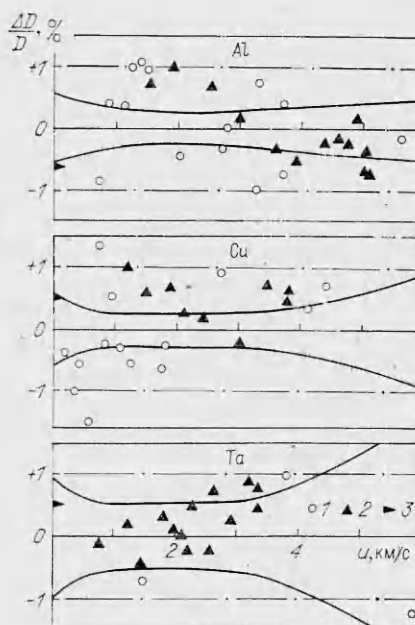
Берча — Мурнагана

$$(2.14) \quad p_{S3} = \frac{3}{2} \kappa_{0S} (z^7 - z^5) \left[1 - \frac{3}{4} (4 - \kappa_{1S}) (z^2 - 1) \right].$$

До степени сжатия $\sigma \sim 1,4$ изэнтропы (2.12)—(2.14) почти совпадают, поэтому в известных пределах изэнтропическую сжимаемость ме-



Р и с. 3



Р и с. 4

талла отражает осредненная изэнтропа

$$(2.15) \quad \bar{p}_S = (1/3)(p_{S1} + p_{S2} + p_{S3}).$$

На рис. 1 безразмерные функции \bar{p}_S/κ_{0S} изображены в полулогарифмическом масштабе для $a_1 = 1,7; 1,5; 1,3; 1,1$ (линии 1—4 соответственно). Как показывает график, быстрая возрастания функций в сильной степени зависит от параметров $\kappa_1 = 4a_1 - 1$, требующих поэтому точных определений. Относительные отклонения $\Delta p_{Si}/\bar{p}_S$ изэнтроп (2.12)—(2.14) от средних значений (2.15) в зависимости от коэффициентов a_1 и для разных σ даны на рис. 2, где линии 1—3 относятся к изэнтропам p_{S1}, p_{S2}, p_{S3} . Расхождение кривых возрастает с увеличением σ , но не превышает $\pm 2\%$ при $\sigma = 1,4$, когда давления в «стандартных» металлах Cu, Ag, Mo, Pd достигают уже 100—170 ГПа. В тех же пределах (штриховые линии на рис. 1) находятся отклонения для модели М-1 уравнения (1.1). При двукратном сжатии отклонения от среднего достигают $\pm 8\%$, что делает существенным выбор наиболее реалистического потенциала.

В настоящей работе, как и в [7, 8, 22], приоритет отдан потенциалу Борна — Майера. В качественном согласии с электронной теорией металлов первый член в (2.12) отражает для всех элементов, кроме щелочных, отталкивание перекрывающихся оболочек ионов, а второй — кулоновское притяжение ионов и свободных электронов. Для большинства рассмотренных металлов борн-майеровские изэнтропы и изотермы близки к кривым, осредненным по трем потенциалам, и при больших степенях сжатия имеют правильные асимптотики к квантово-статистическим моделям.

3. Ударные адиабаты и параметры потенциалов. Параметры потенциальных и изэнтропических кривых (2.12)—(2.14) соотношениями (2.2) и (2.3) связаны с коэффициентами уравнений $D(u)$ (2.1), аппроксимирующих экспериментальные массивы ультразвуковых и ударно-волновых измерений. Основанный на совместной аппроксимации статистический анализ экспериментальных данных, полученных до 1977 г., выполнен в [15] для всех элементов, обладающих металлическими свойствами. Приведенные ниже уточненные соотношения $D(u)$ 25 металлов с гладкими адиабатами получены с учетом новых измерений ударной сжимаемости

Таблица 1

Элемент	p_{\max} , ГПа	γ_0	Θ_0 , К	c_0 , км/с	ρ_0 , г/см ³	a_0 , км/с	a_1	Δa_0 , м/с	$\Delta a_1 \cdot 10^2$
Li	71	0,89	448	4,792	0,534	4,769	1,065	73	1,7
Na *	34	1,31	155	2,632	0,968	2,627	1,208	26	1,3
K	90	1,34	100	2,026	0,860	1,989	1,175	25	0,9
Cu *	444	1,96	310	3,919	8,930	3,913	1,500	15	0,8
Ag *	157	2,44	221	3,129	10,490	3,146	1,651	37	3,5
Au	603	3,06	178	3,003	19,302	3,008	1,576	27	2,2
Be *	91	1,15	1031	8,028	1,851	7,993	1,128	51	2,1
Mg	177	1,60	330	4,516	1,740	4,514	1,250	40	1,4
Zn *	198	2,03	237	3,103	7,139	3,136	1,489	43	3,4
Cd *	152	2,28	221	2,467	8,639	2,474	1,642	35	3,0
Al	208	2,14	390	5,292	2,712	5,327	1,357	32	1,5
In *	155	2,43	129	2,428	7,278	2,431	1,551	34	3,0
Pb	990	2,74	87	1,972	11,346	1,976	1,568	23	2,6
V *	128	1,38	390	5,056	6,100	5,072	1,186	36	2,8
Nb *	186	1,58	260	4,444	8,586	4,440	1,192	33	2,7
Ta *	224	1,69	225	3,436	16,654	3,402	1,230	19	1,4
Mo	1041	1,61	377	5,115	10,206	5,097	1,262	27	1,3
W	542	1,76	312	4,009	19,224	4,005	1,255	21	1,6
Re	625	2,59	275	4,169	21,020	4,166	1,349	41	4,3
Co *	167	1,95	386	4,635	8,820	4,671	1,342	44	2,6
Ni *	438	1,83	345	4,542	8,875	4,540	1,507	35	2,1
Rh *	216	2,29	350	4,727	12,428	4,737	1,426	73	5,6
Pd	221	2,18	275	3,917	11,991	3,964	1,652	50	12,4
Ir	661	2,39	228	3,952	22,484	3,935	1,533	80	6,6
Pt	687	2,69	225	3,586	21,419	3,591	1,571	41	6,6

алюминия, меди и тантала [23] и пересмотренных и дополненных в компендиуме [24] результатов исследований Лос-Аламосской лаборатории, ранее частично опубликованных в [3, 25, 26]. Существенно увеличен за счет данных [27], относящихся к монокристаллам, и объем ультразвуковой информации, обеспечивающий надежную экстраполяцию к нулевым давлениям нижних участков ударных адиабат.

В качестве примера, иллюстрирующего точность и воспроизводимость динамических экспериментов, на рис. 3 приведены диаграммы $D(u)$ Гюгонно алюминия, меди и тантала вместе с экспериментальными данными [6, 7, 28], полученными в СССР (точки 1) и в США в работе [23] (точки 2). Для тех же металлов на рис. 4 (обозначения те же, что и на рис. 3) показаны вычисленные по методике [15] относительные доверительные погрешности $\Delta D/D$ волновых скоростей как функции их массовых скоростей и отклонения конкретных измерений от регрессионной кривой, построенной с использованием критериев Шовене и Фишера (точки 3 на рис. 3 и 4 — наиболее достоверные объемные скорости звука c_{03} при нормальных условиях). Значительная часть регистраций динамической сжимаемости металлов (рис. 4) покрывается доверительной полосой, содержащей с вероятностью 95% истинную ударную адиабату, а подавляющее большинство экспериментальных точек отклоняется не более чем на 1% от волновой скорости расчетной адиабаты Гюгонно.

Результаты статистического анализа, определяющие константы потенциалов и теплофизические характеристики, нужные для расчета нулевых и нормальных изотерм, приведены в табл. 1, где указаны диапазоны аппроксимаций p_{\max} , в следующих графах — коэффициенты Грюнайзена γ_0 и дебаевские температуры Θ_0 по [29], начальные плотности по [24] и наиболее достоверные скорости звука c_0 , а также регрессионные коэф-

Таблица 2

Элемент	ν_{\max} , ГПа	a_0 , км/с	a_1	$a_2 \cdot 10^2$, с/км	Δa_0 , км/с	Δa_1	$\Delta a_2 \cdot 10^2$, с/км
Na	99	2,626	1,193	+0,87	0,035	0,028	0,410
Cu	927	3,899	1,534	-0,96	0,023	0,026	0,470
Ag	460	3,137	1,744	-0,40	0,044	0,081	2,010
Be	162	7,958	1,212	-2,74	0,074	0,062	0,950
Zn	839	3,109	1,534	-1,01	0,060	0,077	1,310
Cd	863	2,456	1,734	-4,43	0,042	0,056	1,010
In	362	2,428	1,588	-1,79	0,039	0,066	1,620
Pb	990	1,976	1,568	-3,26	0,023	0,026	0,480
V	343	5,077	1,144	+2,40	0,048	0,064	1,350
Nb	409	4,446	1,117	+3,85	0,041	0,061	1,410
Ta	1136	3,418	1,193	+2,12	0,033	0,038	0,800
Co	434	4,630	1,288	+4,58	0,072	0,107	2,750
Ni	1019	4,529	1,545	-0,95	0,056	0,056	0,830
Rh	498	4,750	1,356	+4,19	0,100	0,141	3,450
Pd	221	3,964	1,652	-4,53	0,050	0,124	4,910
Pt	687	3,591	1,591	-2,81	0,041	0,066	1,640

коэффициенты a_0 и a_1 и их доверительные интервалы Δa_0 и $\Delta a_1 \cdot 10^2$, соответствующие доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

Ударные адиабаты девяти элементов после проверки с помощью критерия Фишера статистической гипотезы о применимости линейного описания аппроксимировались двучленами $D = a_0 + a_1 u$. Для отмеченных звездочками элементов с использованием того же критерия выделены начальные линейные интервалы. Для Pb, Pd, Pt даны первые два коэффициента их трехчленных соотношений $D(u)$, полностью приведенных в табл. 2. Там же помещены коэффициенты трехчленных полиномов для элементов с выделенными линейными участками.

Коэффициенты a_0 , близкие по абсолютной величине к c_0 , определены с погрешностью, не превышающей 1,5%, приводящей к трехпроцентной неопределенности в модулях объемного сжатия. Для второго параметра потенциалов доверительные интервалы $\Delta \kappa_{1S} = 4\Delta a_1$ у 19 элементов не превышают 0,14, для Re, Rh, Ir — 0,25, для Pd — 0,50. Как видно из табл. 3, значения, найденные другими методами, приводят ко много большей неопределенности. Для 12 металлов величины $\kappa_{1S} = 4a_1 - 1$ сопоставлены здесь с ультразвуковыми определениями κ_{1S} , использованными в [13], и с данными, основанными на аппроксимации изотермических кривых сжатия как в оригинальных работах [9—11], так и в интерпретации [12].

Получение с хорошей точностью значений κ_{1S} , определяющих экстраполяционные свойства потенциалов, представляет один из главных ре-

Таблица 3

Элемент	$\kappa_{1S} = 4a_1 - 1$	$\kappa_{1T}^{[13]}$	$\kappa_{1T}^{[9-11]}$	$\kappa_{1S}^{[12]}$	Элемент	$\kappa_{1S} = 4a_1 - 1$	$\kappa_{1T}^{[13]}$	$\kappa_{1T}^{[9-11]}$	$\kappa_{1S}^{[12]}$
Cu	5,00±0,03	5,65	0,426	4,66	In	5,20±0,12	6,00	5,24	4,51
Ag	5,60±0,14	5,53	2,484	5,35	Pb	5,05±0,07	5,72	6,76	5,40
Mg	4,00±0,06	4,16	4,76	4,87	Nb	3,77±0,11	6,90	14,51	4,27
Zn	4,96±0,14	6,40	4,88	5,46	Ta	3,92±0,06	3,15	2,76	4,55
Cd	5,57±0,12	6,77	7,37	6,17	Mo	4,04±0,05	4,40	11,96	5,14
Al	4,47±0,06	4,70	3,214	4,37	Ni	5,03±0,08	6,20	20,15	4,74

Таблица 4

p , ГПа	Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Al
5	0,9659	0,9566	0,9728	0,8910	0,9376	0,9228	0,9423
10	0,9378	0,9231	0,9496	0,8219	0,8927	0,8724	0,8988
20	0,8928	0,8728	0,9116	0,7323	0,8287	0,8054	0,8349
30	0,8577	0,8354	0,8811	0,6731	0,7833	0,7600	0,7884
40	0,8289	0,8058	0,8557	0,6293	0,7482	0,7258	0,7520
60	0,7835	0,7604	0,8149	0,5667	0,6959	0,6759	0,6971
80	0,7484	0,7263	0,7829	0,5225	0,6575	0,6399	0,6564
100	0,7200	0,6991	0,7567	0,4888	0,6273	0,6119	0,6243
150	0,6664	0,6486	0,7065	0,4294	0,5723	0,5615	0,5956
200	0,6276	0,6126	0,6697	0,3893	0,5339	0,5264	0,5244
300	0,5729	0,5622	0,6171	0,3362	0,4811	0,4784	0,4679
400	0,5345	0,5272	0,5798	0,3012	0,4450	0,4457	0,4293
	In	Pb	V	Nb	Ta	Mo	W
5	0,9087	0,9099	0,9701	0,9723	0,9755	0,9819	0,9843
10	0,8516	0,8528	0,9440	0,9478	0,9537	0,9653	0,9698
20	0,7777	0,7783	0,9000	0,9062	0,9161	0,9358	0,9436
30	0,7286	0,7286	0,8638	0,8716	0,8845	0,9102	0,9205
40	0,6921	0,6915	0,8329	0,8422	0,8573	0,8876	0,8999
60	0,6394	0,6378	0,7832	0,7938	0,8122	0,8491	0,8642
80	0,6017	0,5994	0,7435	0,7552	0,7758	0,8171	0,8341
100	0,5725	0,5698	0,7108	0,7232	0,7454	0,7898	0,8082
150	0,5205	0,5167	0,6482	0,6614	0,6963	0,7355	0,7559
200	0,4846	0,4802	0,6022	0,6159	0,6422	0,6940	0,7154
300	0,4360	0,4302	0,5370	0,5508	0,5787	0,6328	0,6550
400	0,4030	0,3971	0,4913	0,5051	0,5337	0,5885	0,6108
	Re	Co	Ni	Rh	Pd	Ir	Pt
5	0,9866	0,9748	0,9742	0,9828	0,9751	0,9861	0,9825
10	0,9741	0,9527	0,9518	0,9671	0,9537	0,9732	0,9668
20	0,9514	0,9151	0,9147	0,9395	0,9184	0,9503	0,9394
30	0,9312	0,8840	0,8845	0,9157	0,8899	0,9301	0,9161
40	0,9131	0,8575	0,8590	0,8948	0,8660	0,9123	0,8958
60	0,8815	0,8140	0,8178	0,8593	0,8274	0,8816	0,8618
80	0,8546	0,7792	0,7852	0,8301	0,7970	0,8559	0,8340
100	0,8312	0,7503	0,7583	0,8052	0,7720	0,8338	0,8104
150	0,7837	0,6945	0,7067	0,7558	0,7240	0,7894	0,7640
200	0,7465	0,6531	0,6686	0,7181	0,6887	0,7550	0,7289
300	0,6905	0,5935	0,6140	0,6625	0,6379	0,7036	0,6772
400	0,6491	0,5513	0,5752	0,6222	0,6018	0,6659	0,6397

зультатов статистического анализа, выполненного в [15] и в настоящей работе.

В целом табл. 1 содержит всю необходимую информацию для построения с нужной точностью нормальных изэнтроп, входящих в калорические уравнения состояния, нормальных и нулевых изотерм и функций Грюнайзена.

4. Нормальные изотермы. При выбранном потенциале нормальные изотермы определены характеристиками начального состояния ρ_0 , γ_0 , Θ_0 и регрессионными коэффициентами a_0 , a_1 адиабат табл. 1. Для потенциала Борна — Майера рассчитанные по этим параметрам и уравнениям (2.2)—(2.4), (2.7), (2.8) и (2.12) в мегабарных диапазонах относительные объемы нормальных изотерм для 21 элемента приведены в табл. 4 и для Be и щелочных элементов в табл. 5.

На рис. 5 табличные изотермы сопоставлены со статическими измерениями сжимаемости [9, 10] до 4,5 ГПа и изотермами, рассчитанными в

Таблица 5

p, ГПа					p, ГПа				
	Li	K	Na	Be		Li	K	Na	Be
1	0,9272	0,8089	0,8820	0,9915	9	0,6691	0,4784	0,5922	0,9336
2	0,8723	0,7147	0,8093	0,9834	10	0,6516	0,4622	0,5756	0,9273
3	0,8482	0,6528	0,7570	0,9755	20	0,5328	0,3607	0,4681	0,8730
4	0,7918	0,6073	0,7163	0,9680	30	0,4637	0,3072	0,4084	0,8299
5	0,7607	0,5716	0,6832	0,9606	40	0,4164	0,2722	0,3683	0,7942
7	0,7097	0,5179	0,6316	0,9467	50	0,3811	0,2469	0,3386	0,7638

[3] по динамическим адиабатам и соотношениям $\gamma\rho = \gamma_0\rho_0$ до 200 ГПа. Процентные различия в давлениях прежних и новых изотерм показаны здесь для трех уровней давлений — 4,5; 100 и 200 ГПа. Для нижнего уровня экспериментальные изотермы восьми элементов по [9, 10] совпадают с расчетными, у тантала и кадмия отличаются от них по давлению на 3,5%, у меди, серебра и цинка на 7–9%. На столько же у этих элементов статика противоречит ультразвуковым данным, что указывает на вероятную неточность статических измерений. От изотерм, вычисленных в [3], табличные кривые при 100 и 200 ГПа отклоняются не более чем на 3%.

Особый интерес представляет сравнение на рис. 6, построенном в переменных $p - x(x = \rho_0/\rho)$ сжимаемости, прогнозированной в настоящей работе, с экспериментальными результатами (точки 1) последних исследований изотерм Au до 70 [30], Be до 30 [31], Li [32], K [33], Na [34] до 10 ГПа. Эксперименты с золотом и калием выполнялись на алмазных наковальнях [35], где давления определялись рубиновыми флуоресцентными датчиками. В опытах с литием и натрием в процессе сжатия одновременно рентгенографировались структуры LiF и NaF с изотермами, определенными в [36] и являющимися тензометрами давлений.

Для всех элементов экспериментальные точки [30–34] и прежние данные [11] до 4,5 ГПа (точки 2) для щелочных металлов с хорошей точностью накладываются на расчетные изотермы настоящей работы. Исключение составляют три верхних статических измерения на бериллии. Они расположены выше его адиабаты Гюгонио [24] (символ 3) и относятся, следовательно, к неравновесным состояниям анизотропного сжатия. Совпадение расчета и эксперимента имеет место и для новых кристаллических модификаций бериллия, лития и калия, образующихся при давлениях, отмеченных волнистыми линиями, что свидетельствует о малом влиянии фазовых переходов, происходящих при высоких давлениях на упругие характеристики металлов.

Нулевые и нормальные изотермы щелочных металлов служат традиционным объектом изучения в множестве теоретических и экспериментальных исследований [37–41]. Показанные штрихпунктирными линиями изотермы по [39], полученные редукцией экспериментальных адиабат Гюгонио [37, 38], существенно увеличивают сжимаемость щелочных металлов. В изотермическом уравнении [13] (штриховые линии) калий и литий описаны реалистически, но сжимаемость натрия завышена еще в большей мере, чем в [39]. Для Na

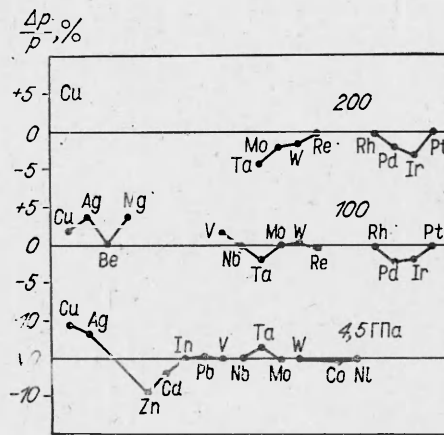


Рис. 5

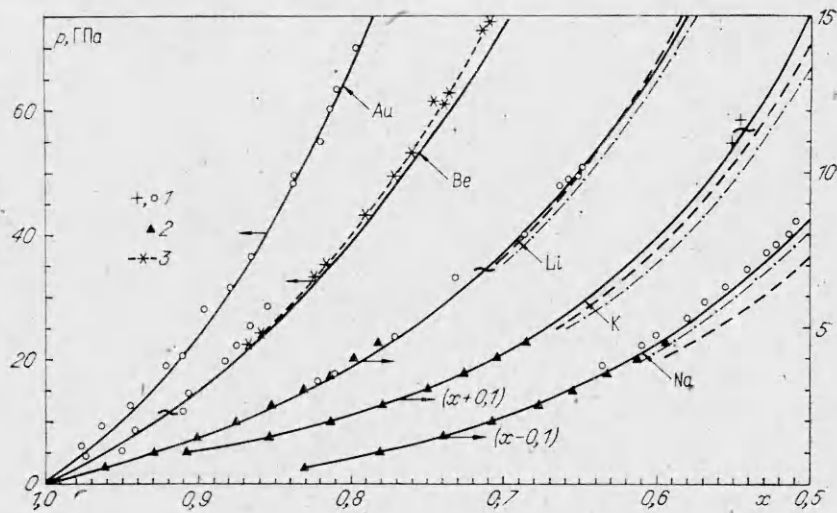


Рис. 6

и К адекватность новых кривых подтверждают также теоретические расчеты сжимаемости [41], проведенные до давлений в 30 ГПа методом локального псевдопотенциала.

5. Нулевые изотермы. Развитый в настоящей работе способ определения сжимаемости позволяет критически оценить ранее полученные нулевые изотермы при мультимегабарных давлениях. В [5—8] для широкого диапазона плотностей по динамическим данным определялись нулевые изотермы алюминия, меди, никеля и свинца. На рис. 7 в координатах $p_x(\sigma)$ кривые холодного сжатия этих металлов, рассчитанные по уравнению (2.5) в варианте Борна — Майера, изображены сплошными линиями. Практически с ними совпадают штриховые кривые уравнений состояния [5] Кормера — Урлина — Фунтикова, реалистически учитывающие электронные компоненты и аугармоничность колебаний кристаллической решетки. Та же ситуация имеет место у алюминия, свинца и меди для $p_x(\rho)$ (пунктирные линии) по близким уравнениям состояния в [6, 7].

Для никеля заметное завышение давлений сжатия в [7] связано с неправильным выбором коэффициента Грюнайзена электронов ($\gamma_{эл} = 0,5$), слишком малого для переходных металлов. Обратный эффект сильного занижения «холодных» давлений имеет место для всех нулевых изотерм (штрихпунктирные линии) [8].

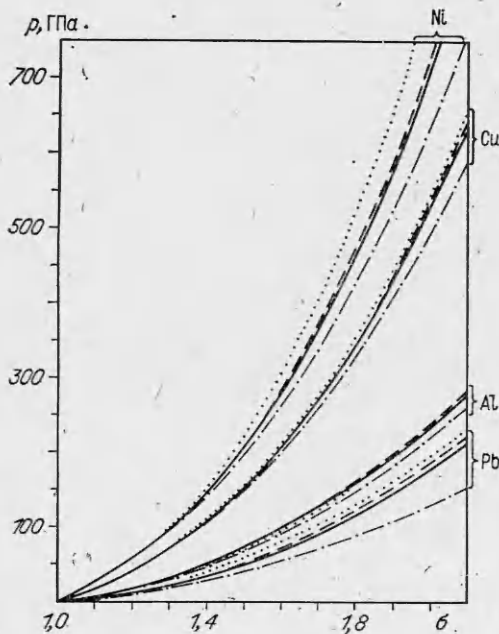


Рис. 7

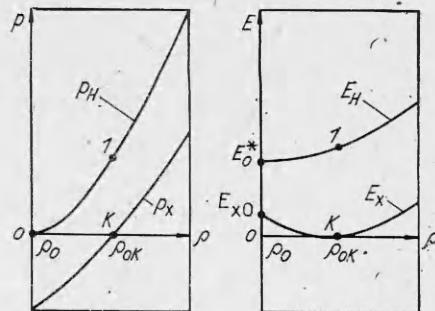


Рис. 8

Таблица 6

Элемент	ρ_{0K}	κ_{0K}	q	E_0^*	Элемент	ρ_{0K}	κ_{0K}	q	E_0^*
Li	0,54	12,70	5,373	0,5745	V	6,13	158,61	6,661	0,0845
Na	1,02	7,56	6,904	0,2661	Nb	8,61	170,65	6,727	0,0572
K	0,91	3,87	6,540	0,1696	Ta	16,67	193,95	7,148	0,0291
Cu	9,02	140,78	10,242	0,0759	Mo	10,24	267,08	7,507	0,0457
Ag	10,62	107,98	12,012	0,0512	W	19,31	310,77	7,428	0,0261
Au	19,49	178,59	11,131	0,0298	Re	21,12	367,68	8,495	0,0273
Be	1,86	119,16	6,032	0,1919	Co	8,88	195,52	8,416	0,0737
Mg	1,77	36,67	7,372	0,1794	Ni	8,95	187,52	10,324	0,0863
Zn	7,26	73,77	10,114	0,0833	Rh	12,49	281,98	9,383	0,0444
Cd	8,80	56,11	11,906	0,0496	Pd	12,04	192,23	12,024	0,0480
Al	2,73	78,56	8,588	0,1610	Ir	22,58	352,25	10,628	0,0282
In	7,44	45,75	10,838	0,0550	Pt	21,54	280,41	11,072	0,0280
Pb	11,59	47,11	10,394	0,0324					

Уравнения нулевых изотерм в форме (2.5) содержат температурные дебаевские члены, компенсирующие тепловые составляющие изэнтропического сжатия нормальных изэнтроп. Для построения термодинамически полных уравнений состояния кривые холодного сжатия, включающие давления нулевых колебаний, целесообразно представить аналитическими потенциальными функциями только плотности в форме (2.12)—(2.14). В уравнениях, нормированных по плотности ρ_{0K} (рис. 8) при $T = 0$ и при $p = 0$, параметры κ_1 принимаются неизменными, а модули $\kappa_{0K} = \rho_{0K} a_{0K}^2$ выражаются через ρ_{0K} и скорость звука a_{0K} в новой нулевой точке K рис. 8, где $p = 0$ и по определению $E = 0$.

Для отыскания ρ_{0K} используется то обстоятельство, что в состоянии I Гюгонио энергия и давление имеют тепловую природу, следовательно, $p_{H1} = \rho_{0K} \gamma_{0K} E_{H1}$. Так как

$$(5.1) \quad p_{H1} = \rho_0 u_1 (a_0 + a_1 u_1), \quad \gamma_{0K} \simeq \gamma_0 \frac{\rho_0}{\rho_{0K}}, \quad E_{H1} = E_0^* + \frac{u_1^2}{2},$$

то с нужной точностью

$$(5.2) \quad u_1 = \frac{\gamma_0 E_0^*}{a_0}, \quad \rho_{0K} = \rho_0 \left(1 + \frac{u_1}{a_0} \right).$$

В (5.2) входит разность внутренних энергий в состояниях ρ_0 и ρ_{0K}

$$(5.3) \quad E_0^* = \frac{3R}{A} T_0 D \left(\frac{\Theta_0}{T_0} \right) + \int_{\rho_0}^{\rho_{0K}} \frac{p_x}{\rho^2} d\rho$$

со вторым членом, составляющим малую долю E_0^* (порядка 1%). Уравнения (5.1)—(5.3) определяют ρ_{0K} , u_1 , а также скорости ударной волны $D_1 = a_0 + a_1 u_1$, а значения u_1 , D_1 в свою очередь — производную динамической адиабаты

$$\left(\frac{dp}{d\rho} \right)_H = \frac{(D_1 + u_1 D'_u)}{(D_1 - u_1 D'_u)} (D_1 - u_1)^2 \quad (D'_u = a_1),$$

вблизи полюса адиабаты совпадающую с пзэнтропической производной c_{S1}^2 . Наконец, на основании уравнения Ми — Грюнайзена и соотношения $\gamma\rho \simeq \gamma_0 \rho_0$ при ρ_{0K}

$$a_{0K}^2 = c_{S1}^2 - \frac{\gamma_{0K} p_{H1}}{\rho_{0K}} = c_{S1}^2 - \left(\frac{\rho_0}{\rho_{0K}} \right)^2 \gamma_0 u_1 D_1.$$

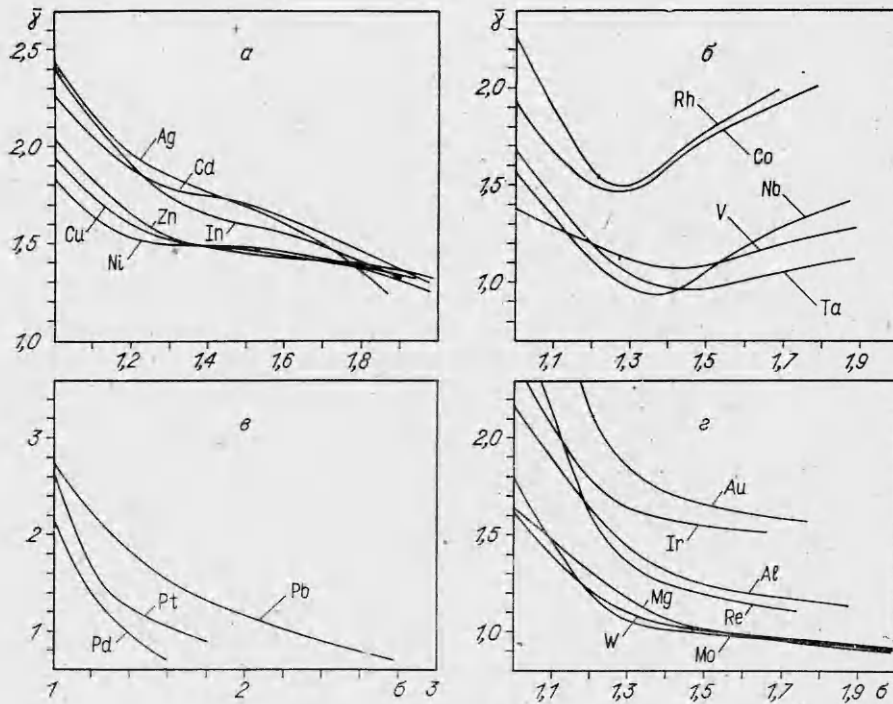


Рис. 9

Сравнение a_{0K} с экспериментальными ультразвуковыми данными [27] и ρ_{0K} с результатами вычислений этой величины по коэффициентам линейного расширения, приведенным для ряда металлов в [42], показало удовлетворительное совпадение с экспериментом.

В табл. 6 приведены параметры нулевых изотерм, значения $\kappa_{0K} = \rho_{0K} a_{0K}^2$ и параметры q (2.12), вычисленные по данным табл. 1.

Предположение о неизменности κ_1 и q при ρ_0 и ρ_{0K} не вполне точное, поскольку в общем случае производные по давлению модуля сжимаемости — функции плотности. Однако из-за близости ρ_0 и ρ_{0K} отличие кривых холодного сжатия, построенных по табл. 5, от результатов, полученных по формуле (2.5), при максимальных степенях сжатия не превышает 2%.

6. Функции Грюнайзена. Развитый метод определения потенциалов допускает независимое отыскание функций Грюнайзена (2.9), характеризующих тепловую упругость металлов для состояний, расположенных между ударной адиабатой и нулевой изотермой. Тепловые составляющие ударных давлений и энергий, определяющие $\bar{\gamma}(\sigma)$, возрастают со степенью сжатия и с величиной второго коэффициента зависимостей $D(u)$ (2.1). Как показал анализ, содержательная информация о функциях $\bar{\gamma}(\sigma)$ может быть получена для металлов с $a_1 \geq 1,2$. По этому критерию не рассматриваются бериллий с $a_1 = 1,132$ и близким расположением адиабаты Гюгонио и изотермы (см. рис. 6) и щелочные металлы.

Для элементов с линейными зависимостями $D(u)$, целиком аппроксимирующими экспериментальные диапазоны, функции $\bar{\gamma}(\sigma)$ изображены на рис. 9, г. В качественном согласии с динамической теорией кристаллической решетки сжатие металлов этой группы приводит сначала к быстрому, а затем к замедленному уменьшению тепловой упругости. Повторное резкое снижение кривых $\bar{\gamma}(\sigma)$ наблюдается при $\sigma \geq 1,6$ у элементов, если их верхние ветви адиабат описываются зависимостями $D(u)$ с отрицательными коэффициентами a_2 (рис. 9, а).

Взаимосвязанное уменьшение наклонов и функций Грюнайзена связано здесь с прогрессивным увеличением со степенью сжатия доли тепло-

Таблица 7

σ γ	1,00	1,20	1,30	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20
Cu	1,96	1,59	1,51	1,49	1,44	1,32	1,21	1,13
Ag	2,43	1,94	1,84	1,77	1,56	1,35	—	—
Au	3,06	2,13	1,84	1,73	1,63	1,57	—	—
Mg	1,63	1,29	1,26	1,06	0,96	0,94	0,89	0,84
Zn	2,03	1,65	1,53	1,50	1,43	1,37	—	—
Cd	2,28	1,88	1,78	1,76	1,64	1,41	1,20	—
Al	2,14	1,62	1,44	1,30	1,20	1,16	—	—
In	2,42	1,91	1,74	1,65	1,52	1,41	—	—
Pb	2,74	2,29	2,02	1,81	1,52	1,33	1,15	1,03
Mo	1,61	1,16	1,06	1,01	0,98	0,95	0,92	0,88
W	1,76	1,24	1,10	1,04	0,95	0,92	0,90	—
Re	2,29	1,59	1,36	1,62	1,15	1,10	—	—
Ni	1,83	1,54	1,49	1,48	1,46	1,37	—	—
Pd	2,18	1,40	1,12	0,95	0,68	—	—	—
Ir	2,39	1,73	1,62	1,58	1,53	—	—	—
Pt	2,69	1,64	1,35	1,21	1,04	0,90	—	—

вых компонентов и одновременным уменьшением за счет влияния ангармонизма колебаний решетки и теплового возбуждения электронов. Та же тенденция определяет конфигурации кривых $\bar{\gamma}(\sigma)$ (рис. 9, *в*) у палладия, свинца и платины.

Немонотонные (аномальные) функции $\bar{\gamma}(\sigma)$ (рис. 9, *б*) имеют переходные металлы с возрастающими производными $D'_u(a_2 > 0)$. Повышенное сопротивление металлов ударному сжатию связано здесь с их большими электронными теплоемкостями и электронными коэффициентами Грюнайзена [29].

Для 16 элементов с монотонными зависимостями выбранные значения коэффициентов в диапазонах динамических экспериментов приведены в табл. 7.

В своей совокупности материалы настоящей работы показывают большие возможности развитой методики, позволяющей без дополнительных нестрогих допущений получать по ударно-волновым и ультразвуковым данным достоверную и точную информацию о изотермической сжимаемости и функциях Грюнайзена веществ с гладкими ударными адиабатами.

Авторы с признательностью отмечают дискуссии с Т. М. Платовой и Е. А. Щеголевым, стимулировавшие выполнение настоящей работы, и полезные обсуждения ряда ее аспектов с С. В. Касаточкиным и В. В. Кечиним.

ЛИТЕРАТУРА

1. Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях.— М.: Мир, 1965.
2. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений.— УФН, 1965, вып. 2.
3. McQueen R., Marsh S. P. et al.— In: High-velocity impact phenomena/Ed. by R. Kinslow. N. Y.— L.: Acad. Press, 1970. Рус. пер. Высокоскоростные ударные явления.— М.: Мир, 1973.
4. Mao H. K., Bell P. M. et al. Specific volume measurements of Cu, Pd and Ag and calibration of the ruby fluorescence pressure gage from 0.06 to 1 Mbar.— J. Appl. Phys., 1978, v. 49, N 6.
5. Кормер С. Б., Фунтиков А. И. и др. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнения состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, № 3.
6. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б. и др. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений.— ЖЭТФ, 1960, т. 38, вып. 3.
7. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Ударные адиабаты и пулевые изотермы семи металлов при высоких давлениях.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, вып. 1.

8. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах.— М.: Наука, 1968.
9. Vaidya S. N., Kennedy G. C. Compressibility of 18 metals to 45 kbar.— J. Phys. Chem. Sol., 1970, v. 31, N 10.
10. Vaidya S. N., Kennedy G. C. Compressibility of 22 elemental solids to 45 kbar.— J. Phys. Chem. Sol., 1972, v. 33, N 7.
11. Vaidya S. N., Kennedy G. C. The compression of the alkali metals to 45 kbar.— J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 32, N 11.
12. Щеголев Е. А. Полуэмпирические уравнения состояния и ударные адиабаты твердых тел. Автореф. канд. дис.— Томск: Томск. ун-т, 1981.
13. Walzer U. A new equation of state for high compression.— Phys. of the Earth and Planetary Interiors, 1982, v. 30, N 1.
14. Ullman W., Pankov V. L. A new structure of the equation of state and its application in high pressure and geophysics.— Veroff. Zentralinst. Physik d. Erde., 1976, N 41.
15. Альтшулер Л. В., Баканова А. А. и др. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности.— ПМТФ, 1981, № 2.
16. Moss W. C. Effect of material strength on the relationship between the principal Hugoniot and quasi-isentrope of beryllium and 6061-T6 aluminium below 35 GPa.— J. Appl. Phys., 1985, v. 57, N 5.
17. Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, вып. 2.
18. Horie Y. Melting and the Hugoniot equation.— J. Phys. Chem. Sol., 1967, v. 28, p. 1569.
19. Boehler R. Experimental results on the pressure dependence of Grüneisen parameter: a review.— J. Geophysical Res., 1980, v. 85, N B12.
20. Gilvarry J. J. Grüneisen's law and fusion curve at high pressure.— Phys. Rev., 1955, v. 102, N 2.
21. Копышев В. П. Константа Грюнайзена в приближении Томаса — Ферми.— ДАН СССР, 1965, т. 161, № 5.
22. Давыдов Б. И. Об уравнении состояния твердых тел.— Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1956, № 12.
23. Mitchell A. C., Nellis W. J. Compression of aluminium, copper and tantalum.— J. Appl. Phys., 1981, v. 52, N 5.
24. LASL shock hugoniot data.— Berkeley — LA — London, 1979.
25. Rice M. H., McQueen R. G., Walsh J. M. Equation of state for eleven metals.— In: Solid State Physics, 1958, v. 6.
26. McQueen R. G., Marsh S. P. Equation of state for nineteen metallic elements.— J. Appl. Phys., 1960, v. 31, N 7.
27. Simmons G., Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: a handbook.— Mass.; Lond.: MIT Press, 1971.
28. Крупников К. К., Баканова А. А. и др. Исследование ударной сжимаемости титана, молибдена, тантала и железа.— ДАН СССР, 1963, т. 148, № 6.
29. Gshneider K. A. Physical properties and interrelationships of metallic and semi-metallic elements.— In: Solid State Physics, 1964, v. 16.
30. Heinz D. L., Jenloz R. The equation of state of the gold calibration standard.— J. Appl. Phys., 1984, v. 55, N 4.
31. Ming L. C., Manghnani M. M. Isothermal compression and phase transition in beryllium to 28.3 GPa.— J. Phys. F.: Met. Phys., 1984, v. 14.
32. Olinger B. Lithium compression and high-pressure structure.— Science, 1983, v. 219, N 4588.
33. Olijnyk H., Holzapfel W. B. Phase transition in K and Pb under pressure.— Phys. Letters, 1983, v. 99A, N 8.
34. Fritz J. N., Olinger B. Equation of state of sodium.— J. Chem. Phys., 1984, v. 80, N 6.
35. Блок С., Пьермарини Г. Алмазные наковальни открывают новые возможности в физике высоких давлений.— УФН, 1979, т. 127, вып. 4.
36. Carter W. J. Hugoniot equation of state of some alkali halides.— High Temp.— High Press., 1973, v. 5.
37. Баканова А. А., Дудолов И. П. Сжатие щелочных металлов сильными ударными волнами.— ФТТ, 1965, т. 7, № 6.
38. Rice M. M. Pressure-volume relations for the alkali metals from shock-wave measurements.— J. Phys. Chem. Sol., 1965, v. 26, № 3.
39. Grover R., Kennedy G. C. On the compressibility of the alkali metals.— J. Phys. Chem. Sol., 1969, v. 30.
40. Вакс В. Г., Кравчук С. П., Трофимов А. В. Уравнение состояния и объемная зависимость термодинамических свойств щелочных металлов.— ФТТ, 1977, т. 19, вып. 5.
41. Young D. A., Ross M. Theoretical high-pressure equations of state and phase diagrams of the alkali metals.— Phys. Rev. B, 1984, v. 29, N 2.
42. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М.: Наука, 1974.

Поступила 25/Х 1985 г.