

УДК 536.71

МОНОФАЗНОЕ ШИРОКОДИАПАЗОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕДИ

В. М. Елькин, В. Н. Михайлов, А. А. Овечкин

РФЯЦ, ВНИИ технической физики им. акад. Е. И. Забабахина, 456770 Снежинск,
v.n.mikhaylov@vniitf.ru

Представлено полуэмпирическое многофазное уравнение состояния (УРС) меди для двух твердых ГЦК-, ОЦК-фаз и жидкой фазы с учетом испарения. Для параметризации УРС использован широкий набор экспериментальных и теоретических данных. В области плазменных состояний вещества проведены расчеты по модели среднего атома RESEOS, которые также использованы при разработке УРС. Построены кривые фазового перехода ГЦК—ОЦК, плавления и перехода жидкость — пар. В целом расчеты по УРС хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов в широкой области температур и давлений.

Ключевые слова: уравнение состояния, ударное сжатие, фазовая диаграмма, критическая точка.

DOI 10.15372/FGV2023.9363
EDN NSTWOH

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени считалось, что медь не испытывает фазовых превращений в твердом состоянии. Это обстоятельство предопределяло использование меди как дифракционного и ударно-волнового стандарта давления при проведении изотермических и ударно-волновых экспериментов. Однако расчеты методом молекулярной динамики [1] ударно-волнового сжатия меди показали образование ОЦК-структуры в области давлений $100 \div 200$ ГПа. В дальнейшем ОЦК-фаза меди действительно была обнаружена при давлении ≈ 180 ГПа в экспериментах по ударному сжатию с использованием рентгеновской дифракции [2]. Фазовая диаграмма меди с учетом превращения ГЦК—ОЦК была рассчитана с использованием теории электронной плотности (DFT) в работах [3, 4]. Целью настоящей работы является построение уравнения состояния (УРС) меди с учетом ОЦК-фазы для проведения термодинамических расчетов. Помимо твердых фаз, УРС включает в себя описание жидкого состояния меди. Для параметризации УРС использовались как экспериментальные данные, полученные в статических и динамических экспериментах, так и результаты теоретических расчетов. В области плазменного состояния вещества проведены расчеты по модели среднего атома RESEOS [5]. Для учета ион-

ной составляющей в данной работе использовалась модель заряженных сфер. Результаты этих расчетов также применялись при построении УРС.

МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

При построении УРС использовался классический подход, в котором свободная энергия Гельмгольца F представляется суммой холодного ($F_C = E_C$) и теплового вкладов атомов (F_A) и электронов (F_E):

$$F(V, T) = F_C(V) + F_A(V, T) + F_E(V, T) - S_{Tr}T,$$

где V — молярный объем, T — температура, S_{Tr} — константа, которая обеспечивает экспериментальное значение скачка энтропии при плавлении.

Холодная составляющая давления твердых фаз p_C в области сжатия ($x < 1$) записывается в виде, предложенном Хользапфелем [6, 7]:

$$p_C(y) = 3B_{0K} \frac{1-y}{y^5} \exp [C_0(1-y)] \times \\ \times \left\{ 1 + y \sum_1^L C_i(1-y)^i \right\}, \quad (1)$$

где $y = x^{1/3}$, $x = V/V_{0K}$, а V_{0K} , B_{0K} — молярный объем и модуль объемного сжатия статической решетки при $p = 0$ и $T = 0$ К,

$L = 5$. При сильном сжатии $y \rightarrow 0$ холодное давление стремится к предельному соотношению в модели атома Томаса — Ферми $p_C \rightarrow p_{F0}/y^5$. При этом параметр C_0 представляется в виде $C_0 = -\ln(3B_{0K}/p_{F0})$, где $p_{F0} = \frac{[(3\pi^2)^{2/3}/5]\hbar^2}{m_e(ZN_A/V_{0K})^{5/3}}$, m_e — масса электрона, Z — полный заряд ядра, N_A — число Авогадро. В размерностях, принятых в настоящей работе (p — [ГПа], V — [$\text{см}^3/\text{моль}$]), $p_{F0} = 1002(Z/V_{0K})^{5/3}$. Параметры C_0 и C_1 связаны соотношением $C_1 = 1.5(B'_{0K} - 3) - C_0$, где B'_{0K} — барическая производная модуля сжатия при $x = 1$. Остальные параметры C_i служат для наилучшего описания результатов расчетов DFT и расчетов по модели Томаса — Ферми с квантовыми и обменными поправками (ТФП) в области высоких сжатий. К сожалению, выражение (1) не интегрируется аналитически, поэтому холодная энергия определяется численно:

$$E_C(V) = E_{0K} - \int_{V_{0K}}^V p_C(V) dV, \quad (2)$$

где E_{0K} — энергия при $x = 1$. Для решения этой задачи интеграл от функции (2) путем несложных, но достаточно громоздких преобразований можно свести к алгебраическому выражению, содержащему интегральную показательную функцию, для вычисления которой используется разложение в ряд с необходимым для заданной точности числом членов.

В области растяжения $x > 1$ холодная энергия задается полиномом

$$E_C(x) = V_{0K} \left[\frac{A_C}{m}(x^{-m} - 1) + \frac{B_C}{n}(x^{-n} - 1) + \frac{C_C}{k}(x^{-k} - 1) \right] + E_{0K}, \quad (3)$$

из которого следует уравнение для холодного давления

$$p_C(x) = A_C x^{-(1+m)} + B_C x^{-(1+n)} + C_C x^{-(1+k)}. \quad (4)$$

При этом коэффициенты уравнения (3) связаны с энергией сублимации $E_{sub} = E_C(x \rightarrow \infty) - E_{0K}$ соотношением $A_C/m + B_C/n + C_C/k = -E_{sub}/V_{0K}$. Кроме того, из условия спшивки уравнений (1) и (4) для давлений и их первых

и вторых производных по объему при $x = 1$ получаем дополнительные условия для коэффициентов уравнения (3): $A_C + B_C + C_C = 0$, $mA_C + nB_C + kC_C = B_{0K}$, $m^2A_C + n^2B_C + k^2C_C = (B'_{0K} - 2)B_{0K}$. После этого в качестве свободных (подгоночных) остаются параметры m и k .

Холодная составляющая энергии жидкой фазы для наилучшего описания данных ударно-волновых измерений записывается в виде суперпозиции двух энергий с учетом изменения доли каждой из них:

$$E_C(V) = E_{C1}(V)[1 - \zeta(V)] + E_{C2}(V)\zeta(V),$$

$$\zeta(V) = \frac{1}{1 + (V/V_*)^{q_C}}, \quad (5)$$

где V_* и $q_C > 1$ — свободные параметры. Функция $\zeta(V)$ выбрана из условия, чтобы при $V \gg V_*$ выполнялось $\zeta \rightarrow 0$ и $E \rightarrow E_{C1}$, а при $V \ll V_*$ выполнялось $\zeta \rightarrow 1$ и $E \rightarrow E_{C2}$. Для расчетов энергий E_{C1} и E_{C2} используются уравнения (2) и (3) с различными параметрами. Давление определяется дифференцированием уравнения (5) по объему.

Тепловая атомная составляющая свободной энергии для твердых фаз записывается в приближении Дебая:

$$F_A(V, T) = 3RT \left\{ \frac{3}{8}\tau + \ln[1 - \exp(-\tau)] - \frac{1}{3}D(\tau) \right\},$$

где R — газовая постоянная, $\tau = \theta_D(V)/T$, $\theta_D(V)$ — температура Дебая, $D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau \frac{t^3 dt}{e^t - 1}$ — функция Дебая.

Функция Грюнайзена принимается в виде эмпирического соотношения [8]

$$\Gamma(V) = \frac{2}{3} + \frac{(\Gamma_0 - 2/3)(B_A^2 + D_A^2)}{B_A^2 + (D_A - \ln x)^2}, \quad (6)$$

где Γ_0 — параметр Грюнайзена при $x = 1$, B_A и D_A — подгоночные коэффициенты. Функция (6) обеспечивает предельный переход к идеальному газу в случае как сильного сжатия $x \rightarrow 0$, так и сильного растяжения $x \rightarrow \infty$. Температура Дебая определяется интегрированием уравнения $\Gamma(V) = -\frac{\partial \ln \theta_D(V)}{\partial \ln V}$ и при выбранном виде функции Грюнайзена (6) выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta_D(V) &= \theta_{D0} \exp \left\{ - \int_{V_{0K}}^V \frac{\Gamma(V)}{V} dV \right\} = \\ &= \theta_{D0} x^{-2/3} \exp \left\{ \frac{(\Gamma_0 - 2/3)(B_A^2 + D_A^2)}{B_A} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\arctg \frac{D_A - \ln x}{B_A} - \arctg \frac{D_A}{B_A} \right] \right\}, \quad (7) \end{aligned}$$

где θ_{D0} — температура Дебая при $x = 1$. В области жидкого состояния тепловая составляющая записывается в виде [8], отражающем плавное уменьшение теплоемкости с ростом температуры от значения $\approx 3R$, характерного для твердого состояния, до теплоемкости идеального газа $3R/2$:

$$\begin{aligned} F_A(V, T) &= \frac{3RT}{2} \left[1 + \frac{x_A}{x + x_A} \frac{T_A}{T + T_A} \right] \times \\ &\quad \times \ln \left\{ \frac{T_{AS}(\theta(V) + Tx^{-2/3})}{T(T + T_{AC})} \right\}. \end{aligned}$$

Здесь $\theta(V)$ — характеристическая температура жидкости, x_A , T_A , T_{AS} , T_{AC} — подгоночные параметры. При умеренно низких температурах и $x \ll x_A$ это выражение имеет вид, совпадающий с высокотемпературным пределом модели Эйнштейна $F_A(V, T) = \frac{3RT}{2} \ln \left[\frac{\theta(V)}{T} \right]$, а при высоких температурах описывает идеальный газ с постоянной теплоемкостью $F_A(V, T) = \frac{3RT}{2} \ln \left[\frac{x^{-2/3}}{T} \right]$. Для характеристической температуры жидкости $\theta(V)$ используется та же функциональная форма (7), что и для твердых фаз, но с другим набором параметров.

Вклад термически возбужденных электронов в УРС твердых фаз принимается в виде, предложенном в [9]:

$$F_E(V, T) = -\frac{1}{2} D_E \theta_{F0} T \ln \left(1 + \frac{T}{\theta_F} \right), \quad (8)$$

где $\theta_F(V) = \theta_{F0} \left(\delta_* + \frac{1}{x} \right)^{\Gamma_{0E}}$, θ_{F0} , D_E , δ_* и Γ_{0E} — свободные (подгоночные) параметры. При $T \ll \theta_F$ выражение (8) сводится к квадратичному по температуре закону, соответствующему случаю вырожденного электронного газа, а при $T \gg \theta_F$ свободная энергия стремится к выражению для идеального классического газа с постоянной теплоемкостью, но без учета

ионизации. Модель (8) имеет небольшое число параметров и хорошо себя зарекомендовала для не очень высоких температур, когда тепловой ионизацией можно пренебречь.

Электронная составляющая свободной энергии жидкости представляется в виде модернизированной в [10] модели Бушмана [8]:

$$\begin{aligned} F_E(V, T) &= -C_E(V, T)T \times \\ &\quad \times \ln \left[1 + \frac{B_E(T)T}{3RZ} x^{\Gamma_E}(V, T) \right], \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} C_E(V, T) &= \frac{3R}{2} \left[Z + (1 - Z) \frac{x^{n_Z}}{x^{n_Z} + x_Z^{n_Z}} \times \right. \\ &\quad \times \left. \frac{T_Z^{m_Z}}{T^{m_Z} x^{s_e} + T_Z^{m_Z}} \right] \exp \left(-\frac{\tau_i}{T} \right), \\ \tau_i &= T_i \exp \left(-\frac{x_i}{x} \right), \quad (10) \end{aligned}$$

$$B_E(T) = \frac{2}{T^2} \int_0^T \int_0^\tau \beta(t) dt d\tau,$$

$$\begin{aligned} \beta(T) &= \beta_i + (\beta_0 - \beta_i) \exp \left(-\frac{T}{T_{b1}} \right) + \\ &\quad + \left(\beta_m \frac{T}{T_b} \right) \exp \left(-\frac{T}{T_b} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_E(V, T) &= \Gamma_{Ei} + \gamma_m \frac{T}{T_{g1}} \exp \left[- \left(\frac{T}{T_{g1}} \right)^{n_{g1}} \right] \times \\ &\quad \times \frac{1}{1 + n_{\Gamma 1} [\ln(x/x_{e1})]^2} + \\ &\quad + (\Gamma_{0E} - \Gamma_{Ei}) \exp \left[- \left(\frac{T}{T_g} \right)^{n_g} \right] \times \\ &\quad \times \frac{1}{1 + n_\Gamma [\ln(x/x_e)]^2}, \quad (11) \end{aligned}$$

где T_Z , x_Z , T_i , x_i , Γ_{0E} , Γ_{Ei} , T_g , T_{g1} , γ_m , n_g , n_{g1} , n_Γ , $n_{\Gamma 1}$, β_0 , β_i , T_b , T_{b1} , n_Z , m_Z , s_e , x_e , x_{e1} — подгоночные параметры.

Свободная энергия (9) при $T \rightarrow \infty$ стремится к выражению для идеального газа электронов при полной ионизации: $F_E(x, T) \approx (3RT/2)Z \ln(x^{-2/3}/T)$. Принятая модель учитывает первую ионизацию вещества и снижение потенциала ионизации с ростом плотности плазмы введением параметров T_i

и x_i (10). Коэффициенты T_Z и x_Z определяют температурную зависимость перехода от однократно ионизованного газа к полностью ионизованной плазме. Функция Грюнайзена электронов (11) задана с учетом асимптотик $\Gamma_E = \Gamma_{0E}$ при $T = 0$ К, $x = x_e$ и с учетом $\Gamma_E = \Gamma_{Ei} = 2/3$ при $T \rightarrow \infty$. Константы T_b , T_{b1} и T_g , T_{g1} , n_g , n_{g1} задают температурный ход $\beta(T)$ и $\Gamma_E(V, T)$.

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ПО УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Температурное поведение объемного коэффициента теплового расширения, плотности и теплоемкости меди с ГЦК-структурой при атмосферном давлении достаточно хорошо изучено в широком диапазоне температур вплоть до плавления и обобщено в справочной литературе [11–13]. Измерения плотности и энталпии в области жидкого состояния при атмосферном давлении в условиях медленного нагрева, проведенные разными методами, были проанализированы и обобщены в работах [13, 14]. Однако эксперименты с медленным нагревом охватывают достаточно узкую температурную область (до ≈ 2000 К). Существенное расширение температурной области достигается в экспериментах с импульсным нагревом ($10^7 \div 10^9$ К/с) образцов током большой плотности при давлениях ≈ 0.3 ГПа [15] и 0.5 ГПа [16]. Небольшое давление позволяет значительно расширить температурный диапазон существования жидкого состояния. Помимо экспериментальной информации, в литературе имеются также данные молекулярно-динамических расчетов теплофизических свойств меди [17].

На рис. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные по температурному поведению плотности $\rho(T)$ и энталпии $\Delta H(T) = H(T) - H(298$ К) меди в твердом и жидкоком состоянии. Из рисунка видно, что УРС хорошо описывает экспериментальные результаты, за исключением данных по энталпии при температурах выше ≈ 3500 К. Здесь нужно отметить, что высокотемпературные измерения энталпии проводились в условиях импульсного нагрева [15], при котором возможны проявления нестационарного режима расширения образца и наличие газодинамических неустойчивостей. Что касается расчетных данных [17],

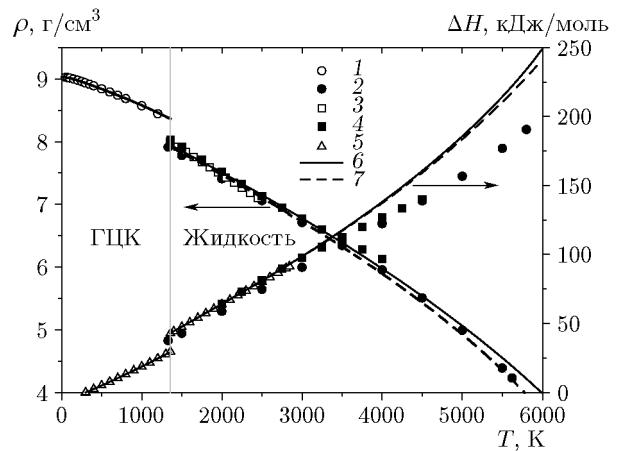


Рис. 1. Изобары меди:

эксперимент при $p = 10^{-4}$ ГПа: 1 — [12], 3 — [14], 4 — [15], при $p = 0.3$ ГПа: 5 — [13]; расчет: 2 — метод молекулярной динамики [17] при $p = 10^{-4}$ ГПа, 6 — УРС при $p = 10^{-4}$ ГПа, 7 — УРС жидкости при $p = 0.3$ ГПа; вертикальная прямая — граница раздела ГЦК—жидкость

также приведенных на рис. 1, то они были получены методом классической молекулярной динамики, который не учитывает вклада электронной подсистемы и приводит к заниженным значениям энталпии.

Изотермическое сжатие меди (ГЦК) исследовалось в области давлений до 153 ГПа [18]. В качестве среды, передающей давление, использовался гелий, так что условия эксперимента можно считать квазигидростатическими. Помимо экспериментальных данных, в литературе имеется достаточно большое количество результатов расчетов методом DFT. В работе [19], помимо расчетов статической решетки, были рассчитаны плотности фононных и электронных состояний, что позволило вычислить изотермы сжатия ГЦК-фазы в широкой области температур. В отличие от [19], в работе [3] расчеты проводились для нескольких кристаллических структур — ГЦК, ОЦК, ГПУ и ДГПУ. Было показано, что в области давлений до 2.5 ТПа при нулевой температуре стабильной является ГЦК-структура, однако при высоких температурах ситуация меняется в пользу ОЦК-структуры. Проведенные расчеты позволили построить линию равновесия фаз ГЦК—ОЦК и кривые плавления для обеих фаз в широкой области давлений и температур. Расчеты ГЦК- и ОЦК-фаз с построением фазовой диаграммы в менее широкой области

давлений с использованием квантовой молекулярной динамики были проведены также в [4]. В данной работе при построении полуэмпирических УРС ГЦК- и ОЦК-фаз предпочтение отдавалось результатам работы [3].

На рис. 2 приведены расчетные зависимости холодной ($T = 0$ К) энергии и температуры Дебая от относительного сжатия ρ/ρ_0 для ГЦК- и ОЦК-структур в сравнении с расчетами DFT [3, 19]. Здесь ρ_0 — плотность каждой из фаз при нулевых значениях давления и температуры. Из рис. 2 видно, что холодные составляющие энергии и температуры Дебая для ГЦК- и ОЦК-структур при одинаковых относительных сжатиях практически совпадают и хорошо описываются уравнением состояния.

При параметризации УРС в области низких плотностей $\rho < 14$ г/см³ использовались изотермы работ [18, 19] при температурах $300 \div 5000$ К, в области умеренно высоких плотностей до 100 г/см³ использовалась расчетная изотерма $T = 300$ К [19], а в области ультравысоких сжатий — расчеты по модели ТФП. Сравнение результатов расчетов на рис. 3 показывает, что УРС хорошо описывает данные работ [18, 19]. Максимальное отклонение наблюдается при температуре 5000 К и не превышает 2 %. На рис. 4 приведена изотерма ($T = 300$ К) в широкой области сжатий. На врезке рис. 4 показана область плотностей с максимальным относительным откло-

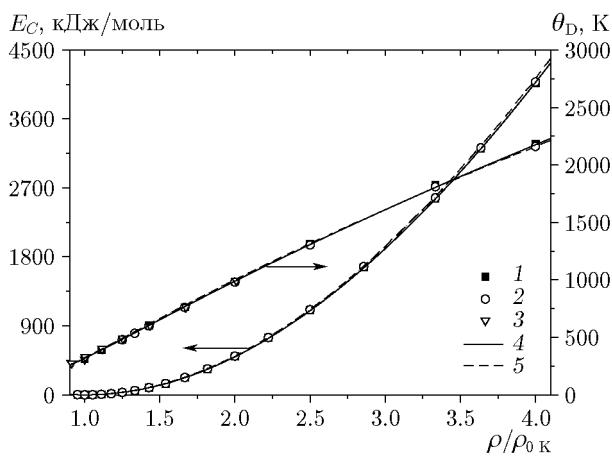


Рис. 2. Зависимости холодной энергии и температуры Дебая от относительного сжатия в сравнении с расчетами DFT [3, 19]:

1 — ГЦК [3], 2 — ОЦК [3], 3 — ГЦК [19], 4 — расчет по УРС ГЦК-фазы, 5 — расчет по УРС ОЦК-фазы

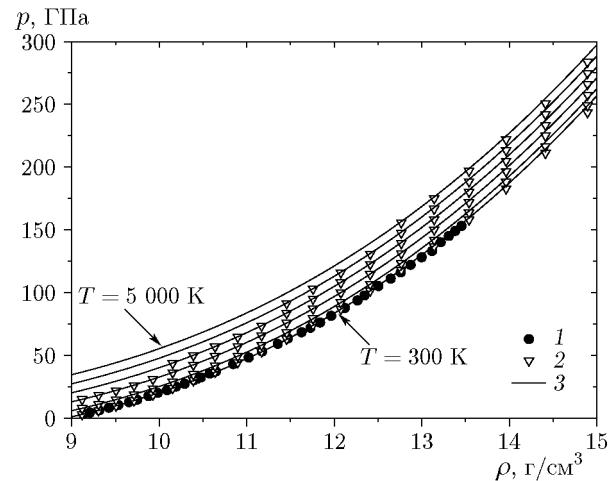


Рис. 3. Изотермы ГЦК-фазы:

1 — эксперимент [18] при $T = 300$ К, 2 — расчеты [19] при $T = 300, 1000, 2000, 3000, 4000$ и 5000 К, 3 — УРС

нением $\delta p = [(p - p_{[20]})/p_{[20]}] \cdot 100$ % расчетных и экспериментальных изотерм от эталонной изотермы, предложенной Н. Н. Калиткиным [20]. Видно, что максимальное отклонение результатов расчетов DFT составляет ≈ 7 % при плотности ≈ 30 г/см³, а отклонение расчетов по УРС — примерно 6 % при плотности ≈ 60 г/см³. Необходимо отметить, что на момент построения эталонной изотермы не было надежных экспериментальных или расчетных

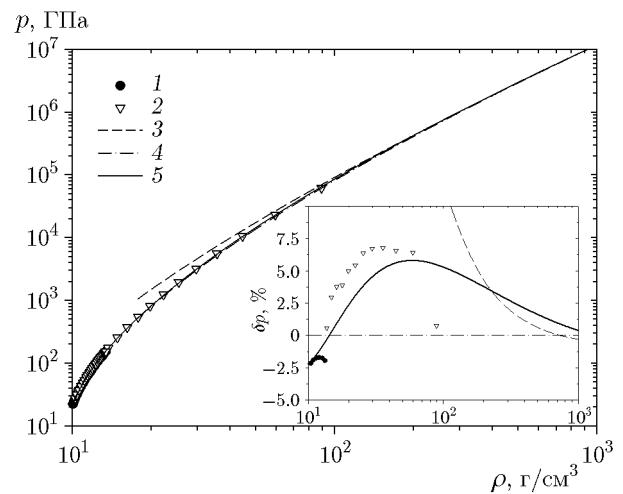


Рис. 4. Изотерма ГЦК-фазы при температуре $T = 300$ К и отклонение от изотермы [20] (см. врезку):

1 — эксперимент [18], 2 — расчет [19], 3 — ТФП при $T = 0$ К, 4 — расчет [20], 5 — УРС

данных в этой области плотностей, что отмечается и в работе [20].

В последнее время получили значительное развитие методы безударного сжатия вещества с использованием магнитного поля и импульсного лазерного воздействия. В современных установках этого типа возможно достижение терапаскальных давлений в условиях нагружения, близкого к изоэнтропическому, что позволяет исследовать вещество в ранее экспериментально недостижимых областях фазовой диаграммы. Для меди эксперименты по квазизоэнтропическому сжатию были проведены как на магнитогидродинамической установке (Z-машина) в плоской ([21], до 450 ГПа) и цилиндрической ([22], до 1000 ГПа) геометрии, так и на лазерной установке NIF (National Ignition Facility [23], до 2300 ГПа). Во всех случаях процесс сжатия проходил в условиях одностороннего деформирования, и для вычисления гидростатического давления использовалась модель прочности Стейнберга — Гуинана. Кроме того, для приведения результатов к изоэнтропическим условиям была учтена поправка на дополнительный нагрев, связанный с пластическим деформированием. Как видно из рис. 5, результаты всех трех экспериментов и расчеты по УРС данной работы хорошо согласуются между собой.

На рис. 6 приведены результаты расчета по УРС изохорического нагрева в области высоких плотностей в сравнении с расчетами

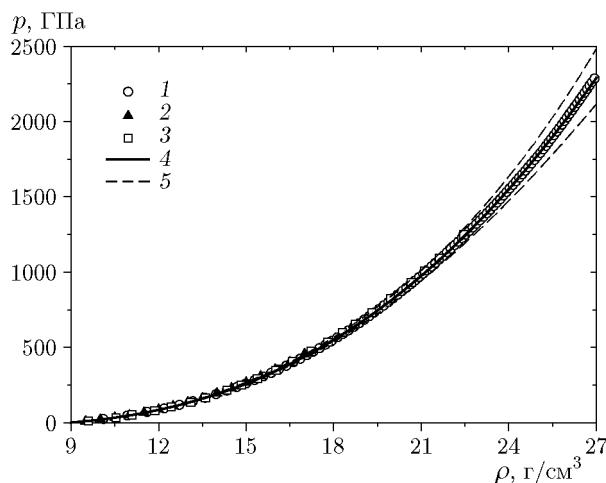


Рис. 5. Изоэнтропы для ГЦК-фазы из нормального состояния:

эксперимент: 1 — [21], 2 — [22], 3 — [23], 5 — разброс данных [23]; 4 — расчет по УРС

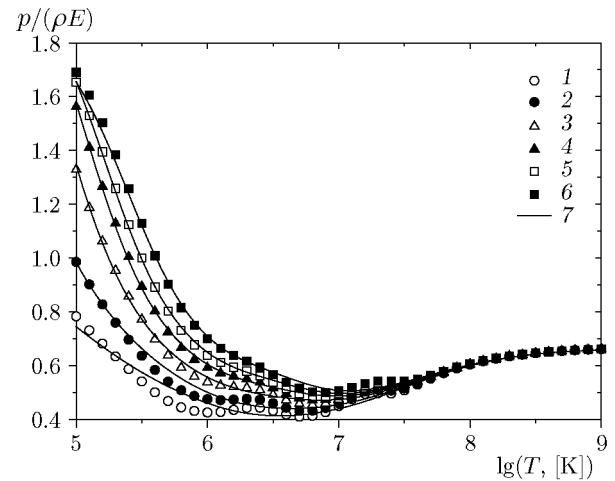


Рис. 6. Изохоры меди в области нормальной и повышенных плотностей:

точки — данные расчетов по модели RESEOS: 1 — $\rho = 9 \text{ г}/\text{см}^3$, 2 — $15 \text{ г}/\text{см}^3$, 3 — $25 \text{ г}/\text{см}^3$, 4 — $35 \text{ г}/\text{см}^3$, 5 — $45 \text{ г}/\text{см}^3$, 6 — $60 \text{ г}/\text{см}^3$; 7 — расчет по УРС

методом RESEOS [5]. Для сравнения использована функция $p/(\rho E)$, которая при высоких температурах, когда холодными составляющими энергии и давления можно пренебречь, является функцией Грюнайзена и стремится к идеально-газовому пределу $2/3$.

На рис. 7 представлены расчетная кривая превращения ГЦК — ОЦК и кривые плавления ГЦК- и ОЦК-фаз, ударная адиабата, а также линия изоэнтропического сжатия, которая, как видно, располагается в области стабильности ГЦК-фазы. Экспериментальные данные по плавлению меди были получены на многопулансонных [24] (до 16 ГПа) и алмазных [25] (до 50 ГПа), [26] (до 97 ГПа) наковальнях. Плавление в [24] регистрировалось по изменению электросопротивления, а в работах [25, 26] — по визуальному наблюдению движения поверхности образца. Помимо экспериментальных данных, на рисунке приводится информация по плавлению, полученная методом молекулярной динамики [4, 27, 28], а также по критерию Линдемана [3]. Особо следует выделить работы [3] и [4], где теоретически построены кривые превращения ГЦК — ОЦК, а кривые плавления рассчитаны для каждой фазы. В работе [3] (метод функционала электронной плотности, расчет фонового спектра и квазигармоническое приближение) линии плавления определялись по критерию Линдемана с использованием вычисленных температур Дебая, а в работе

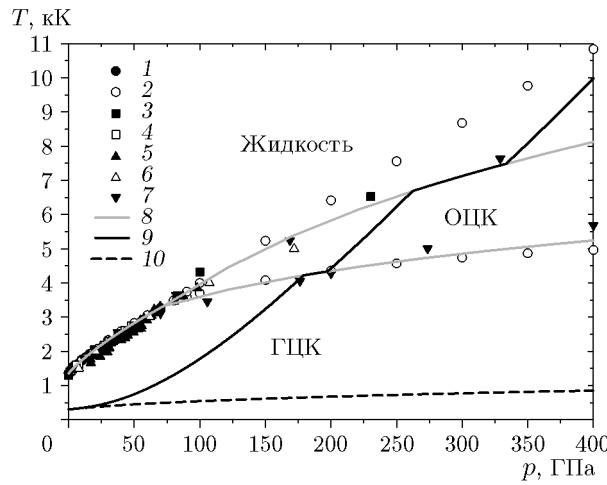


Рис. 7. Фазовая диаграмма меди:
эксперимент: 1 — [24], 2 — [4], 3 — [27], 4 — [25],
5 — [26], 6 — [28], 7 — [3]; расчет: 8 — фазовые
границы, 9 — ударная адиабата, 10 — изоэнтропа

Оценки параметров критической точки меди

T , К	ρ , г/см ³	p , ГПа	Источник
7 625	1.058	0.83	[32]
8 390	2.39	0.746	[33]
7 850	2.63	0.905	[8]
7 620	1.4	0.577	[34]
8 440	1.94	0.651	[35]
5 696	1.8	0.1141	[31]
8 650	2.631	0.9543	[36]
7 570	1.51	0.2655	[37]
7 250	2.3	1.35	[38]
6 550	1.895	0.16	[16]
7 167	1.55	0.393	Данная работа

те [4] (расчеты методом квантовой молекулярной динамики) — с использованием Z-метода.

На рис. 8 представлена линия равновесия жидкость — пар вместе со справочными данными [29] и более свежими экспериментальными данными [30]. Видно, что данные [29] и [30] заметно отличаются друг от друга. На рисунке также приведены результаты расчетов давления насыщенного пара методами молекулярной динамики [16] и Монте-Карло [31]. Расчеты по УРС данной работы не противоречат всей совокупности экспериментальных и теоретиче-

ских данных по давлению насыщенного пара.

В таблице приведены теоретические оценки параметров критической точки (СР) меди. Видно, что оценки критических параметров характеризуются довольно широким разбросом, в который укладываются расчеты по УРС.

На рис. 9 приведена ударная адиабата меди в координатах (ρ, p) в области до 500 ГПа, которая включает в себя превращение ГЦК — ОЦК и плавление. Ударная адиабата на врезке

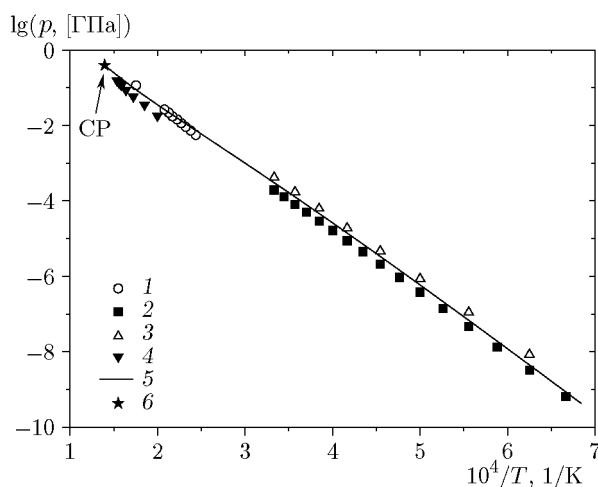


Рис. 8. Кривая насыщенного пара:
эксперимент: 1 — [31], 2 — [29], 3 — [30], 4 — [16];
5 — расчет по УРС, 6 — критическая точка (СР)

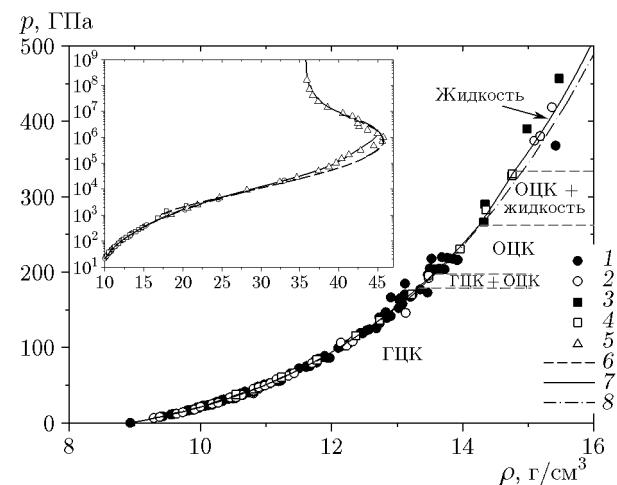


Рис. 9. Ударная адиабата меди в области фазовых переходов:
эксперимент: 1 — [39], 2 — [40], 3 — [41], 4 — [42];
расчет: 5 — RESEOS, 6 — модель ТФПК [43], 7 —
УРС данной работы, 8 — [20]

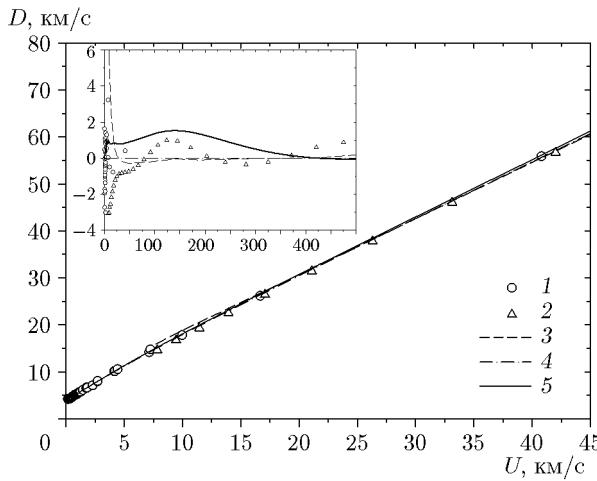


Рис. 10. Ударная адиабата меди в координатах (D, U) :

1 — эксперимент [40], 2 — модель RESEOS, 3 — модель ТФПК [43], 4 — расчет [20], 5 — расчет по УРС данной работы; на врезке — относительное отклонение ударных адиабат от данных из работы [20]

к рис. 9 соответствует давлению до $\approx 10^9$ ГПа. Расчетные диапазоны превращения (показаны штриховой линией) составляют по давлению 179.6 \div 197.3 ГПа, а по температуре — 4 226 \div 4 336 К. Расчетное давление превращения хорошо согласуется с измеренным в экспериментах по ударному сжатию [2] — 180 ГПа. Барический и температурный диапазоны плавления по УРС составляют 264.4 \div 333.5 ГПа

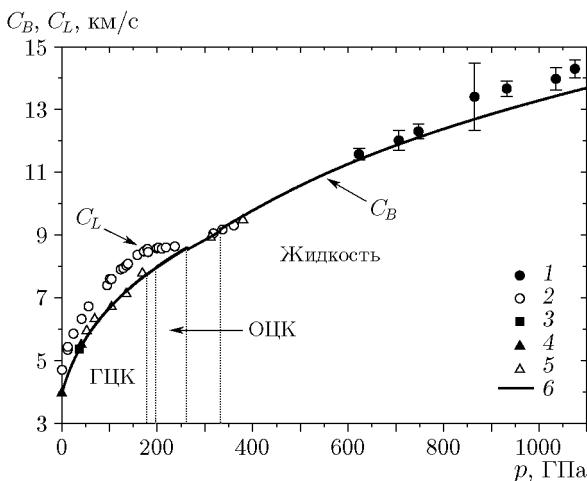


Рис. 11. Зависимость скорости звука от давления за фронтом ударной волны:
эксперимент: 1 — [44], 2 — [45], 3 — [46], 4 — [47],
5 — [40], 6 — расчет по УРС

и $6\,713 \div 7\,482$ К. Экспериментальный диапазон давления плавления меди, полученный по анализу поведения скорости звука за фронтом ударной волны, составляет 232 \div 265 ГПа [29], что соответствует расчетной области стабильности ОЦК-фазы на ударной адиабате. На рис. 10 показаны ударные адиабаты в координатах (D, U) в области существования экспериментальных данных. Там же, на врезке, приведено относительное отклонение ударных адиабат от эталонной адиабаты, предложенной Н. Н. Калиткиным [20]: $\delta D = [(D - D_{[20]})/D_{[20]}] \cdot 100\%$. Максимальное отклонение адиабаты, полученной по уравнению состояния, составляет $\delta D = 1.53\%$ при $U = 140$ км/с ($p \approx 2.3 \cdot 10^5$ ГПа). Однако в координатах (ρ, p) в этой области давлений, как это видно из врезки к рис. 9, разница в адиабатах весьма значительна. Здесь адиабата Калиткина сливается с адиабатой ТФПК, а расчетная адиабата близка к адиабате RESEOS, которая была использована при параметризации УРС. На рис. 11 приведена зависимость продольной (C_L) и объемной (C_B) скорости звука от давления за фронтом ударной волны, из которой видно, что прекращение роста продольной скорости звука в экспериментах [40] происходит в области смеси ГЦК- и ОЦК-фаз, а в области ОЦК-фазы скорость звука остается постоянной. Поэтому особенности поведения продольной скорости звука, обнаруженные в [29], могут быть связаны не с плавлением, а с переходом ГЦК — ОЦК. Из рисунка также видно, что в области высокого давления ($p > 800$ ГПа) расчетная скорость звука располагается ниже экспериментальных данных. Усложнение холодной составляющей УРС за счет введения функции (5) позволило приблизиться к экспериментальным точкам, но добиться полного согласия с ними не удалось.

При параметризации УРС учитывались также экспериментальные данные [39, 40] по ударному сжатию пористых образцов меди (рис. 12). Из рис. 12 видно, что построенная модель хорошо описывает эксперимент и одновременно приближается к расчетам RESEOS. Причем чем выше пористость, тем большее давление необходимо для схождения расчетов.

На рис. 13 приведены данные по изоэнтропическому расширению сплошной и пористой меди в координатах массовая скорость — давление. При параметризации УРС из-за сложности вычислений эти эксперименты не учитывались, и поэтому результаты расчетов носят ха-

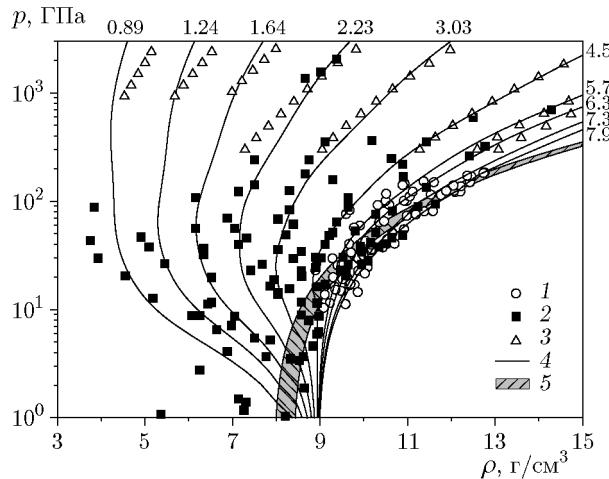


Рис. 12. Ударные адиабаты пористой меди:
эксперимент: 1 — [39], 2 — [40]; расчет: 3 — модель RESEOS, 4 — УРС данной работы, 5 — область частичного плавления; цифры — плотность вещества в начальном состоянии

рактер прогноза. На рисунке сплошными линиями показаны ударные адиабаты: h_1 — сплошного вещества, h_2 — пористого с начальной плотностью $\rho_0 = 3.7 \text{ г/см}^3$, h_3 — пористого с $\rho_0 = 3 \text{ г/см}^3$, r_1 — повторная ударная адиабата из давления 330 ГПа (адиабаты h_1); штриховыми линиями отмечены изоэнтропы: s_1 , s_2 , s_3 ,

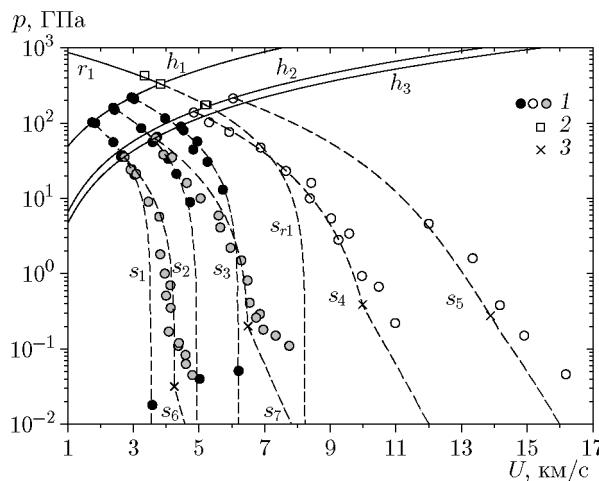


Рис. 13. Изоэнтропы разгрузки из различных состояний ударного сжатия сплошных и пористых образцов:

1 — эксперимент [40], 2 — эксперимент [48]; 3 — точки начала фазового превращения жидкость — пар

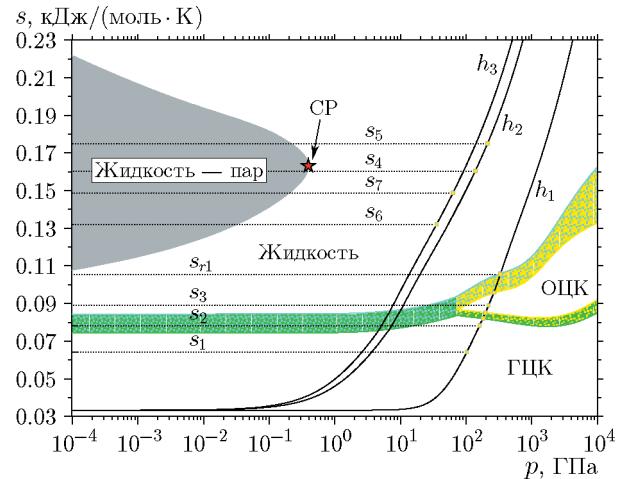


Рис. 14. Фазовая диаграмма в координатах давление — энтропия:
сплошные линии — ударные адиабаты, штриховые — изоэнтропы, затемненные области — смеси фаз

s_{r1} — из давлений $p = 102, 159.9, 219.2, 330 \text{ ГПа}$ (адиабаты h_1), s_4 , s_5 — из давлений $p = 138, 212 \text{ ГПа}$ (адиабаты h_2), s_6 , s_7 — из $p = 34.4, 63 \text{ ГПа}$ (адиабаты h_3). При расчете адиабат расширения учитывалась возможность фазовых превращений в волнах разгрузки. На рис. 14 показана фазовая диаграмма в координатах давление p — энтропия s , которая дает наглядное представление о фазовом состоянии вещества при разгрузке из различных давлений на ударной адиабате. Затемненные области на рисунке соответствуют областям смеси фаз, а горизонтальные прямые линии являются изоэнтропами разгрузки. Точки пересечения изоэнтроп с границами фаз дают давления, ограничивающие двухфазные состояния. Найденные таким образом точки начала двухфазной области жидкость — пар отмечены крестиком на рис. 13. Из рис. 13 видно, что построенное УРС хорошо описывает экспериментальные изоэнтропы сплошного вещества. Что касается пористых образцов, то здесь положение не такое однозначное. Видно, что на изоэнтропе s_6 расчет дает более низкое давление перехода в двухфазную область и менее выраженный излом на изоэнтропах s_6 и s_7 . В работе [8] такое расхождение объясняется неравномерным распределением энергии в нагретых частицах металла, которое может генерировать избыточное образование газовой фазы и вследствие этого дополнительное увеличение скорости расширения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено многофазное полуэмпирическое уравнение состояния меди, включающее в себя две твердые (ГЦК и ОЦК) фазы, а также жидкую фазу с учетом испарения. При этом учет ОЦК-фазы в рамках полуэмпирического УРС проведен, по-видимому, впервые. При разработке УРС ГЦК-фазы использовались как экспериментальные данные, так и результаты расчетов DFT, в то время как построение УРС ОЦК-фазы целиком основано на данных расчетов DFT из работы [3]. Для параметризации УРС жидкости использовались экспериментальные данные, полученные как в статических, так и в динамических экспериментах. В области плазменного состояния вещества, где проявлением оболочечных эффектов еще можно пренебречь, использовались результаты расчетов по модели RESEOS, проведенные в данной работе. Рассчитанные по УРС термодинамические функции в широком диапазоне давлений и температур в основном хорошо согласуются с экспериментальными данными и теоретическими расчетами. В работе показано, что эталонная изотерма меди, предложенная Н. Н. Калиткиным, в области плотности $30 \div 60 \text{ г}/\text{см}^3$ дает давление на $6 \div 7 \%$ меньше, чем в расчетах DFT, и, по-видимому, нуждается в корректировке.

Термодинамические функции, рассчитанные по УРС ГЦК- и ОЦК-фаз, оказываются настолько близкими, что на ударной адиабате в координатах (ρ, p) переход из одной фазы в другую практически не заметен. Изоэнтропа, рассчитанная из нормального состояния до давления $\approx 2.3 \text{ ТПа}$, не пересекает кривую превращения ГЦК—ОЦК и хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными на Z-машине и в лазерной установке NIF.

Уравнение состояния хорошо описывает кривую насыщенного пара, а полученные параметры критической точки находятся внутри диапазона известных из литературы оценок. Однако при этом не достигнуто полного согласия с данными по испарению меди в процессе разгрузки из состояний ударного сжатия пористых образцов. Этот вопрос требует дальнейшего рассмотрения.

Авторы выражают благодарность Н. А. Смирнову за предоставление результатов расчетов DFT твердых ГЦК- и ОЦК-фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета РФЯЦ-ВНИИ технической физики им. акад. Е. И. Забабахина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болеста А. В., Фомин В. М. Молекулярно-динамическое моделирование поликристаллической меди // ПМТФ. — 2014. — Т. 55, № 5. — С. 86–99. — DOI: 10.1134/S0021894414050095. — EDN: SUKBIH.
2. Sharma S. M., Turneaure S. J., Winey J. M., Gupta Y. M. Transformation of shock-compressed copper to the body-centered-cubic structure at 180 GPa // Phys. Rev. B. — 2020. — V. 102, N 2. — 020103(R). — DOI: 10.1103/PhysRevB.102.020103
3. Smirnov N. A. Relative stability of Cu, Ag, and Pt at high pressures and temperatures from *ab initio* calculations // Phys. Rev. B. — 2021. — V. 103, N 6. — 064107. — DOI: 10.1103/PhysRevB.103.064107.
4. Baty S. R., Burakovskiy L., Errandonea D. Ab initio phase diagram of copper // Crystals. — 2021. — V. 11, N 5. — 537. — DOI: 10.3390/cryst11050537.
5. Ovechkin A. A., Loboda P. A., Novikov V. G., Grushin A. S., Solomyannaya A. D. RESEOS — A model of thermodynamic and optical properties of hot and warm dense matter // High Energy Density Phys. — 2014. — V. 13. — P. 20–33. — DOI: 10.1016/j.hedp.2014.09.001.
6. Holzapfel W. B. Comment on «Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model» // Phys. Rev. B. — 2003. — V. 67, N 2. — 026102. — DOI: 10.1103/PhysRevB.67.026102.
7. Tse J. S., Holzapfel W. B. Equations of state for diamond in wide ranges of pressure and temperature // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 104. — 043525. — DOI: 10.1063/1.2969909.
8. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Леонтьев А. А., Фортов В. Е. Изоэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78, № 2. — С. 741–760.
9. Сапожников А. Т., Першина А. В. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широком диапазоне плотностей и температур // ВАНТ: Методики и программы численного решения задач математической физики. — 1979. — Вып. 4 (6). — С. 47–56.

10. Elkin V. M., Mikhaylov V. N., Ovechkin A. A., Smirnov N. A. A wide-range multiphase equation of state for platinum // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2020. — V. 32, N 43. — 435403. — DOI: 10.1088/1361-648X/aba428.
11. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. — М.: Наука, 1974.
12. Kirby R. K., Hanh T. A., Rothrock B. D. Thermal Expansion // Am. Inst. of Physics Handbook / D. E. Gray (Ed.). — New York: McGraw-Hill, 1972. — Ch. 4. — P. 119–142.
13. Chase M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. — 4th ed. — Am. Inst. of Phys., 1998. — Pt I, V. 9.
14. Assael M. J., Kalyva A. E., Antoniadis K. D., Banish R. M., Egry I., Wu J. T., Kaschnitz E., Wakeham W. A. Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2010. — V. 39, N 3. — 033105. — DOI: 10.1063/1.3467496.
15. Gathers G. R. Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures // *Rep. Prog. Phys.* — 1986. — V. 49, N 4. — P. 341–396. — DOI: 10.1088/0034-4885/49/4/001.
16. Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H. Investigations of thermophysical properties of liquid metals with a rapid resistive heating technique // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1993. — V. 156–158, Pt 1. — P. 374–378. — DOI: 10.1016/0022-3093(93)90200-H.
17. Demin M. M., Koroleva O. N., Shapronov A. V., Aleksashkina A. A. Atomistic modeling of the critical region of copper using a liquid-vapor coexistence curve // *Mathematica Montisnigri.* — 2019. — V. XLVI. — P. 61–71. — DOI: 10.20948/mathmontis-2019-46-6.
18. Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 70. — 094112. — DOI: 10.1103/PhysRevB.70.094112.
19. Greeff C. W., Boettger J. C., Graf M. J., Johnson J. D. Theoretical investigation of the Cu EOS standard // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2006. — V. 67, N 9–10. — P. 2033–2040. — DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.05.055.
20. Kalitkin N. N., Kuzmina L. V. Wide-range characteristic thermodynamic curves // High-Pressure Shock Compression of Solids. VII. High-Pressure Shock Compression of Condensed Matter / V. E. Fortov, L. V. Al'tshuler, R. F. Trunin, A. I. Funtikov (Eds). — New York: Springer, 2004. — P. 109–176. — DOI: 10.1007/978-1-4757-4048-6_4.
21. Kraus R. G., Davis J.-P., Seagle C. T., Fratanduono D. E., Swift D. C., Brown J. L., Eggert J. H. Dynamic compression of copper to over 450 GPa: A high-pressure standard // *Phys. Rev. B.* — 2016. — V. 93, N 13. — 134105. — DOI: 10.1103/PhysRevB.93.134105.
22. Lemke R. W., Dolan D. H., Dalton D. G., Brown J. L., Tomlinson K., Robertson G. R., Knudson M. D., Harding E., Mattsson A. E., Carpenter J. H., Drake R. R., Cochrane K., Blue B. E., Robinson A. C., Mattsson T. R. Probing off-Hugoniot states in Ta, Cu, and Al to 1000 GPa compression with magnetically driven liner implosions // *J. Appl. Phys.* — 2016. — V. 119, N 1. — 015904. — DOI: 10.1063/1.4939675.
23. Fratanduono D. E., Smith R. F., Ali S. J., Braun D. G., Fernandez-Pañella A., Zhang S., Kraus R. G., Coppari F., McNaney J. M., Marshall M. C., Kirch L. E., Swift D. C., Millot M., Wicks J. K., Eggert J. H. Probing the solid phase of noble metal copper at terapascal conditions // *Phys. Rev. Lett.* — 2020. — V. 124. — 015701. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.015701.
24. Brand H., Dobson D. P., Vočadlo L., Wood I. G. Melting curve of copper measured to 16 GPa using a multi-anvil press // *High Pressure Res.* — 2006. — V. 26, N 3. — P. 185–191. — DOI: 10.1080/08957950600873089.
25. Errandonea D. High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt // *Phys. Rev. B.* — 2013. — V. 87, N 5. — 054108. — DOI: 10.1103/PhysRevB.87.054108.
26. Japel S., Schwager B., Boehler R., Ross M. Melting of copper and nickel at high pressure: The role of *d* electrons // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — V. 95, N 16. — 167801. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.167801.
27. Belonoshko A. B., Ahuja R., Eriksson O., Johansson B. Quasi *ab initio* molecular dynamic study of Cu melting // *Phys. Rev. B.* — 2000. — V. 61, N 6. — 3838. — DOI: 10.1103/PhysRevB.61.3838.
28. Zhang B., Wang B., Liu Q. Melting curves of Cu, Pt, Pd and Au under high pressures // *Int. J. Mod. Phys. B.* — 2016. — V. 30, N 5. — 1650013. — DOI: 10.1142/S0217979216500132.
29. Iida T., Guthrie R. I. L. The Physical Properties of Liquid Metals. — Oxford: Clarendon Press, 1988.
30. Северин В. И., Приселков Ю. А., Цепляева А. В., Хандамирова Н. Э., Чернова Н. А., Голубцов И. В. Исследование испарения меди // Термофизика высоких температур. — 1998. — Т. 36, № 4. — С. 577–582.
31. Aleksandrov T., Desgranges C., Delhomme J. Vapor-liquid equilibria of copper using hybrid Monte Carlo Wang — Landau simulations // *Fluid Phase Equilib.* — 2010. — V. 287, N 2. — P. 79–83. — DOI: 10.1016/j.fluid.2009.09.009.

32. **Young D. A., Alder B. J.** Critical point of metals from the van der Waals model // Phys. Rev. A. — 1971. — V. 3, N 1. — P. 364–371. — DOI: 10.1103/PhysRevA.3.364.
33. **Фортов В. Е., Дремин А. Н., Леонов А. А.** Оценка параметров критической точки // Термофизика высоких температур. — 1975. — Т. 13, № 5. — С. 1072–1080.
34. **Likalter A. A.** Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 53, N 8. — 4386. — DOI: 10.1103/PhysRevB.53.4386.
35. **Likalter A. A.** Critical points of metals of three main groups and selected transition metals // Phys. A: Stat. Mech. Applications. — 2002. — V. 311, N 1-2. — P. 137–149. — DOI: 10.1016/S0378-4371(02)00840-3.
36. **Singh J. K., Adhikari J., Kwak S. K.** Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids // Fluid Phase Equilib. — 2006. — V. 248, N 1. — P. 1–6. — DOI: 10.1016/j.fluid.2006.07.010.
37. **Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S.** The Zeno line for Al, Cu, and U // J. Phys. Chem. B. — 2016. — V. 120, N 21. — P. 4828–4833. — DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b03561.
38. **Хомкин А. Л., Шумихин А. С.** Критические точки паров металлов // ЖЭТФ. — 2015. — Т. 148, № 3. — С. 597–604. — EDN: WGBLNL.
39. **LASL** Shock Hugoniot Data / S. P. Marsh (Ed.). — Univ. California Press, 1980. — (Los Alamos Series on Dynamic Material Properties).
40. **Экспериментальные** данные по ударноволновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / под ред. Р. Ф. Трунина. — 2-е изд., перераб. и доп. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
41. **Глушак Б. Л., Жарков А. П., Жерно-клетов М. В., Терновой В. Я., Филимонов А. С., Фортов В. Е.** Экспериментальное изучение термодинамики плотной плазмы металлов при высоких концентрациях энергии // ЖЭТФ. — 1989. — Т. 96, № 4. — С. 1301–1318.
42. **Mitchell A. C., Nellis W. J.** Shock compression of aluminum, copper, and tantalum // J. Appl. Phys. — 1981. — V. 52, N 5. — P. 3363–3374. — DOI: 10.1063/1.329160.
43. **Копышев В. П.** Теория уравнений состояния. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
44. **McCoy C. A., Knudson M. D., Root S.** Absolute measurement of the Hugoniot and sound velocity of liquid copper at multimegabar pressures // Phys. Rev. B. — 2017. — V. 96, N 17. — 174109. — DOI: 10.1103/PhysRevB.96.174109.
45. **Hayes D., Hixson R. S., McQueen R. G.** High pressure elastic properties, solid-liquid phase boundary and liquid equation of state from release wave measurements in shock-loaded copper // AIP Conf. Proc. — 2000. — V. 505, N 1. — P. 483–488. — DOI: 10.1063/1.1303521.
46. **Алексеев Ю. Л.** Осциллографический метод измерения скорости звука по боковой разгрузке // ПМТФ. — 1980. — № 2. — С. 114–116.
47. **Альтшулер Л. В.** Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физ. наук. — 1965. — Т. 85, № 2. — С. 197–258.
48. **Nellis W. J., Mitchell A. C., Young D. A.** Equation-of-state measurements for aluminum, copper, and tantalum in the pressure range 80–440 GPa (0.8–4.4 Mbar) // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 93, N 1. — P. 304–310. — DOI: 10.1063/1.1529071.

Поступила в редакцию 21.06.2023.

После доработки 09.11.2023.

Принята к публикации 29.11.2023.