ПРИБЛИЖЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В. П. Корявов *(Москва)*

В данной статье в предположении справедливости для твердого тела уравнения Ми-Грюнайзена при помощи известных ударных адиабат проводится простое приближенное построение входящих в уравнение Ми-Грюнайзена функций, пригодных, в частности, для описания состояния вещества, сжатого в сильных ударных волнах.

Для многих твердых тел экспериментально были получены ударные адиабаты [1–10]. Самый поразительный факт, следующий из всех измерений, заключается в том, что между скоростью ударной волны D и скоростью вещества за фронтом u, которые во многих случаях непосредственно измеряются, довольно хорошо соблюдается линейная зависимость вида

$$D = D_0 + su \qquad (1)$$

Здесь D_0 и s — постоянные величины.

Если бы такое соотношение соблюдалось при любом сжатии вещества, в том числе. и при $u \to 0$, то D_0 было бы так называемой бриджменовской скоростью звука C_B, которая вычисляется по сжимаемости $\varkappa$

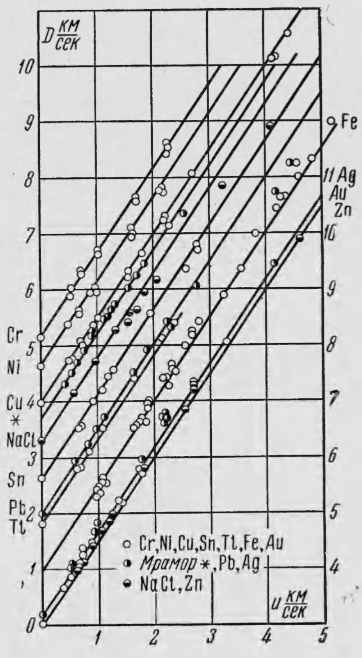
$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \qquad C_B{}^2 = \frac{1}{\rho_0 \varkappa}$$

Для дальнейшего удобно пользоваться безразмерными величинами: плотностью σ, отнесенной к начальной плотности ρ_0, давлением p, отнесенным к $\rho_0 D_0{}^2$, энергией E, отнесенной к $D_0{}^2$, скоростями D и u, отнесенными к D_0. Из соотношения (1) и условий сохранения на фронте ударной волны легко получить

$$\Delta p_н = \frac{\sigma(\sigma - 1)}{[s - (s - 1)\sigma]^2} \qquad (2)$$

$$\Delta E_н = \frac{1}{2}\left[\frac{\sigma - 1}{s - (s - 1)\sigma}\right]^2 \left(1 + \frac{2p_0}{\Delta p_н}\right) \qquad (3)$$

Здесь p_0 — давление перед фронтом, $\Delta p_н$ и ΔE — изменения давления и энергии на фронте ударной волны. Очевидно, что, если соотношение (1) выполняется до очень больших давлений, сжатие вещества стремится к переделу $\sigma_* = s / (s - 1)$. Экспериментальные измерения (например, [9]) показывают, что для различных веществ s не сильно отклоняется от 1.5, а D_0 близки к C_B, измеренным Бриджменом (или по другим данным). Чем меньше s отличается от 1.5, а D_0 от C_B, тем лучше все измерения ложатся на зависимость



Фиг. 1

$$D = 1 + 1.5u \qquad (4)$$

На фиг. 1 приведены экспериментальные точки для различных веществ, взятые из работ [1–10] (различные обозначения на фиг. 1 используются только в тех случаях, когда недостаточно четко разделяются группы точек, относящихся к различным веществам). Видно, что для многих веществ зависимость (4) довольно хорошо описывает экспериментальные точки. Она является наиболее вероятной (по крайней мере, в некотором диапазоне давлений) и для веществ, для которых мы пока не имеем никаких данных, хотя последние измерения при давлениях около 9 мегабар и показывают, что, по-видимому, для некоторых веществ при увеличении давлений отклонения от зависимости (4) будут увеличиваться.

Использование линейной D-u-зависимости (1) приводит к простой зависимости $\Delta p_н = u(1 + su)$. Видно, что при $\Delta s = s - s_0 \ll s_0 + 1 / u$ можно пренебречь зависимостью $\Delta p_н$ от s. Это дает объяснение и устанавливает границы применимости «универсальной» зависимости $\Delta p_н$ от u, на которую указывалось в работе [12]. Для связи $\Delta p_н$ с σ из D — u-зависимости получается формула (2), которая, в отличие от степенных формул, используемых в [12], приводит к предельному сжатию, что необходимо по физическим соображениям.

Знание ударной адиабаты вещества, например, в виде (1) или (4), при некоторых дополнительных предположениях позволяет составить полное термодинамическое описание поведения вещества при всестороннем сжатии. Вполне естественно для твердых тел, при сжатии которых существенную роль играет жесткость кристаллической решетки, разделить энергию и давление на тепловую часть и так называемую холодную (E_x, p_x), связанную с деформацией кристаллической решетки и одинаковую при любой температуре, в том числе и при абсолютном нуле. Уравнение вида (см. [1, 7, 8, 11])

$$\frac{p - p_x}{E - E_x} = \gamma\sigma \tag{5}$$

устанавливающее связь между тепловыми частями давления и энергии, известно как уравнение Ми-Грюнайзена или Дебая. Коэффициент Грюнайзена γ иногда считают постоянной величиной, иногда — функцией только плотности, иногда зависящим еще и от температуры [5]. Так как p_x и E_x берутся на изотерме абсолютного нуля, между ними существует связь

$$dE_x + p_x dV = 0 \qquad (V = 1/\sigma) \tag{6}$$

Знание функции $\gamma(\sigma)$ и соотношения между p, σ и E вдоль некоторой кривой, например, ударной адиабаты, позволяет находить функции p_x и E_x, как это и делалось в работах [1–4, 7–9].

Используя уравнение (5), которое должно выполняться и вдоль адиабаты Гюгонио, уравнение (6) и уравнения (2) и (3), в которых можно пренебречь начальным давлением и начальной внутренней энергией невозмущенного вещества (см., например, [11], стр. 505 и 508), приходим к системе

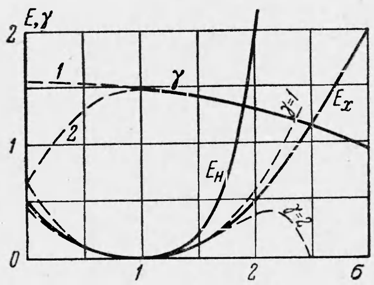
$$\frac{p_н - p_x}{E_н - E_x} = \gamma\sigma, \ p_x = \sigma^2 \frac{dE_x}{d\sigma}, \ p_н = \frac{\sigma(\sigma - 1)}{[s - (s - 1)\sigma]^2}, \ E_н = \frac{1}{2}\left[\frac{\sigma - 1}{s - (s - 1)\sigma}\right]^2 \tag{7}$$

Первые два уравнения системы дают линейное уравнение

$$\frac{dE_x}{d\sigma} - \frac{\gamma}{\sigma} E_x = \frac{p_н}{\sigma^2} - \frac{\gamma}{\sigma} E_н \tag{8}$$

Его решение имеет вид

$$E_x = \exp\left(\int \frac{\gamma}{\sigma} d\sigma\right) \int_1^\sigma \left(\frac{p_н}{\sigma^2} - \frac{\gamma}{\sigma} E_н\right) \exp\left(-\int \frac{\gamma}{\sigma} d\sigma\right) d\sigma \tag{9}$$



Фиг. 2

При постоянном γ получаем

$$E_x = \sigma^\gamma \int_1^\sigma \frac{(\sigma - 1)\,[1 - {}^1/{}_2\gamma(\sigma - 1)]}{\sigma^{\gamma+1}[s - (s - 1)\sigma]^2} d\sigma \tag{10}$$

Этот интеграл легко берется при $s = 1.5$ и γ равном 1 (E_{x1}) или 2 (E_{x2}) (11)

$$E_{x2} = \frac{4}{27}\sigma^2\left[\ln\frac{2\sigma}{3 - \sigma} - \frac{2}{3 - \sigma} + \frac{3}{\sigma^2} - \frac{5}{\sigma} + 3\right]$$

$$E_{x1} = \frac{4}{9}\sigma\left[\ln\frac{2\sigma}{3 - \sigma} + \frac{3}{2\sigma} - \frac{3}{2}\right] \tag{12}$$

На фиг. 2 изображены зависимости (11) и (12). Для сравнения там же приведено $E_н$. Поведение (11) и (12) вблизи $\sigma = 1$ определяется разложениями по $\delta = \sigma - 1$:

$$E_{x1} = \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{1}{16}\delta^4 + \ldots, \qquad E_{x2} = \frac{1}{2}\delta^2 - \frac{1}{16}\delta^4 + \ldots$$

С увеличением σ величина E_{x1} монотонно возрастает до $+\infty$ (при $\sigma = 3$), а E_{x2}, достигая максимума, стремится к $-\infty$ (при $\sigma = 3$). Такое поведение E_x вблизи σ_* связано с особенностью правой части уравнения (8) в этой точке. По виду этой особенности $(2 / \gamma + 1 - \sigma) / (\sigma_* - \sigma)^2$ можно заключить, что в рамках принятых предположений (линейность D-u-диаграммы и справедливость уравнения Ми-Грюнайзена) никаким постоянным γ не удастся обеспечить конечность E_x при предельном σ, хотя при постоянном γ порядок бесконечности E_x всегда ниже, чем $E_н$. Легко было бы подобрать функцию $\gamma(\sigma)$, обеспечивающую ограниченность E_x при любом конечном σ. К такого рода функции придем несколько позже из других соображений.

Известно [5, 10, 11], что γ не постоянно, хотя меняется не сильно. Если предполагать выполнение (1) и (5) до очень больших давлений, то можно найти предельное γ. При сжатии в сильных ударных волнах и последующем адиабатическом расширении, начиная с некоторых сжатий, тепловые части давления и энергии сильно превышают p_x и E_x. Поэтому

$$\gamma_* = \frac{p_н - p_x}{\sigma(E_н - E_x)} \approx \frac{p_н}{\sigma_* E_н} = \frac{2}{\sigma_* - 1}$$

Выше было найдено $\sigma_* = s / (s - 1)$, отсюда

$$\gamma_* = 2(s - 1) \tag{13}$$

(для сравнения напомним, что для начального γ при $\sigma = 1$ из соотношения Дугдала-Макдональда получаем $\gamma_D = 2s - 1$). Из сказанного выше следует еще и то, что для явлений в ударных волнах функции p_x и E_x достаточно определить как можно точно лишь до средних сжатий, так как при больших сжатиях их роль в уравнении (5) несущественна.

Уравнение (8) легко интегрируется в предположении малости $\delta = \sigma - 1$. При этом γ представляем в виде ряда по δ. Интегрирование дает

$$E_x = \frac{\delta^2}{2} + \left(\frac{3 - \alpha}{\alpha - 1}\right)\frac{\delta^3}{3} + \left[\frac{3}{(\alpha-1)^2} - \frac{3-\alpha}{\alpha - 1}\left(1 + \frac{\gamma_0}{6}\right) - \frac{\gamma_0}{2}\right]\frac{\delta^4}{4} + \ldots \tag{14}$$

Здесь $\alpha = s / (s - 1)$. Для сравнения приведем разложение $E_н$

$$E_н = \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^3}{\alpha - 1} + \frac{3\delta^4}{2(\alpha-1)^2} + \ldots$$

При $s = 1.5$ $(\alpha = 3)$ (14) имеет вид

$$E_x = {}^1\!/_2\delta^2 + ({}^3\!/_4 - {}^1\!/_2\gamma_0)\,{}^1\!/_4\delta^4 + \ldots \tag{15}$$

Сразу можно отметить, что постоянная γ_0 из разложения γ по δ вошла только в коэффициент при δ^4, т. е. величина γ начинает играть роль в выражении для E_x только при δ, достаточно близких к 1 ($\sigma = 2$). Если бы мы хотели заменить γ (в выражении для упругой энергии) некоторой постоянной, то наиболее подходящей постоянной, очевидно была бы величина γ в той области, где влияние γ (на указанное выражение) будет наибольшим. В связи со сказанным выше роль γ в выражении для упругой энергии существенна для средних сжатий (при больших сжатиях, как уже отмечалось, несущественна сама упругая составляющая). Для ряда вещества γ меняется примерно между 2 и 1, и средней величиной поэтому является 1.5. Если при этом и $s = 1.5$ (или близко к 1.5), то, как видно из (15), E_x очень хорошо (с точностью до малых пятого порядка) аппроксимируется следующим образом:

$$E_x = {}^1\!/_2\delta^2 = {}^1\!/_2(\sigma - 1)^2 \tag{16}$$

Это выражение можно взять за основу для приближенных построений уравнения состояния веществ с s, близким к 1.5. Зависимость (16) изображена на фиг. 2. В таблице

s	a_1	a_2	a_3		
			$\gamma_0 = 1.4$	$\gamma_0 = 1.5$	$\gamma_0 = 1.6$
1.4	0.5	—0.067	0.009	—0.005	—0.015
1.5	0.5	0	0.012	0	—0.012
1.6	0.5	0.067	0.033	0.02	0.007

даны значения коэффициентов в разложении (14) при некоторых значениях s и γ.

При помощи (6) и (14) находим

$$p_x = \delta + \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1}\delta^2 + \left[\frac{3}{(\alpha-1)^2} + \frac{3-\alpha}{(\alpha-1)}\left(1 - \frac{\gamma_0}{6}\right) - \frac{\gamma_0}{2} + 1\right]\delta^3 + \ldots \tag{17}$$

Приведем здесь же разложение для $p_н$

$$p_н = \delta + \frac{\alpha+1}{\alpha - 1}\delta^2 + \left[\frac{}{(\alpha-1)^2} + \frac{2}{\alpha - 1}\right]\delta^3 + \ldots$$

В случае $s = 1.5$ $(\alpha = 3)$

$$p_x = \delta + 2\delta^2 + {}^1/_4 (7 - 2\gamma_0)\ \delta^3 + \ldots, \qquad p_н = \delta + 2\delta^2 + {}^7/_4 \delta^3 + \ldots \quad (18)$$

В приближении (16) для p_x получаем

$$p_x = \sigma^2 (\sigma - 1) \quad (19)$$

В том же приближении для γ получаем следующее выражение, которое находим из точного удовлетворения (7) при помощи (16)

$$\gamma = 2\,(4 - \sigma)/(5 - \sigma) \quad (20)$$

На фиг. 2 представлена эта зависимость. Видно, что при малых и средних сжатиях — это почти константа, близкая к 1.5, а при предельных сжатиях она стремится к предельному γ. Таким образом непротиворечиво и с хорошим приближением построены все функции, входящие в уравнение (5). (Выписанные формулы позволяют вычислить $\gamma(\sigma)$ и в случае $s \neq 1.5$.)

Особо нужно сказать об области разрежения. К сожалению, для области разрежения у нас нет экспериментальной зависимости, подобной ударной адиабате. Можно предложить следующее приближенное представление (интерполяцию) функций холодного сжатия. Предположим, что для малых растяжений упругая энергия имеет такой же вид, как и для сжатия, а затем стремится к энергии сублимации. Тогда в предположении (16) можно считать при $\sigma < 1$

$$E_x = {}^1/_2\,(\sigma - 1)^2 + (U - {}^1/_2)\,(\sigma - 1)^4 \quad (21)$$

где U — энергия сублимации (отнесенная к D_0^2). Четвертая степень во втором члене использована лишь как первое приближение для удовлетворения сформулированных выше условий. При каких-то дополнительных условиях степень может оказаться другой (например, более высокой). Для γ в области $\sigma < 1$ также может быть написана интерполяционная формула (например, полином), которая в первом приближении должна удовлетворять при $\sigma = 1$ непрерывности γ и $d\gamma\,/\,d\sigma$ (чтобы не менялся наклон изоэнтропы при $\sigma = 1$) и переходу в идеальный газ при $\sigma \to 0$. Такая зависимость изображена на фиг. 2 и отмечена цифрой *2*, а цифрой *1* обозначено продолжение зависимости (20).

Автор благодарен С. С. Григоряну и Ю. П. Райзеру за полезное обсуждение статьи.

Поступила 23 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леднев Б. Н., Жучихин В. И., Бражник М. И. Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях. Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, т. 34, № 4, стр. 874.
2. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Бражник М. И. Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от 400 тыс. до 4 млн. атмосфер. Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, т. 34, № 4, стр. 886.
3. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф. Уравнения состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений. Ж. эксперим. и теор. физ., 1960, т. 38, № 3, стр. 790.
4. Альтшулер Л. В., Кулешова Л. В., Павловский М. Н. Динамическая сжимаемость, уравнение состояния и электропроводность NaCl при высоких давлениях. Ж. эксперим. и теор. физ., 1960, т. 39, № 1 (7), стр. 16.
5. Альтшулер Л. В., Павловский. М. Н., Кулешова Л. В., Симаков Г. В. Исследование галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях и температурах ударного сжатия. ФТТ, 1963, т. 5, № 1.
6. Дремин А. Н., Ададуров Г. А. Ударная адиабата мрамора. Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 2, стр. 261.
7. Walsh J. M., Rice M. H., McQueen R. G., Garger E. L. Shock-wave compressions of 27 metals. Equations of State of Metals. Phys. Rev., 1957, vol 108, No. 2.
8. Rice M. H., McQueen R. G., Walsh J. M. Compression of Solids by strong Shock waves, Solid State Physics, 1958, vol. 6, p. 1.
9. McQueen R. G., Marsh S. P., Equation of State for 19 Metallic Elements from shock-wave measurements to two wegabars. J. Appl. Phys., 1960, vol 31, No 7.
10. Solids nuder Pressure, edited by W. Paul, D. M. Warschauer McGraw- Hill, N. Y. 1963.
11. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Физматгиз, М., 1963.
12. Гоголев В. М., Мыркин В. Г., Яблокова Г. И. Приближенное уравнение состояния твердых тел. ПМТФ, 1963. № 5, стр. 93.