

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКАЯ СЕРИЯ

ЭНЦИКЛОПЕДИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Серия Б

СПРАВОЧНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ, БАЗЫ И БАНКИ ДАННЫХ

Том VII – 1

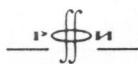
**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

Часть 2

Под редакцией
Ю.П.Попова

МОСКВА
ЯНУС-К

УДК 533.9...15(031)
ББК 22.333я2
Э 68



Издание тематического тома VII-1 «Математическое моделирование в низкотемпературной плазме» часть 2, энциклопедической серии «Энциклопедия низкотемпературной плазмы» осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 08-01-07062

Энциклопедическая серия
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы»

Главный редактор энциклопедической серии
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы» – В.Е.ФОРТОВ

Научный совет энциклопедической серии «Энциклопедия низкотемпературной плазмы»

В.Е. Фортвов – председатель
А.В. Кириллин

Г.А. Месяц
Ю.С. Протасов – зам. председателя

Редакционный совет тематических томов
«Математическое моделирование в низкотемпературной плазме»
энциклопедической серии «Энциклопедия низкотемпературной плазмы»
Серия “Б” «Справочные приложения, базы и банки данных»

В.Е. Фортвов – председатель
М.П. Галанин
Ю.Н. Днестровский
М.Ф. Иванов
Н.Н. Калиткин

Д.П. Костомаров
Ю.П. Попов
Ю.С. Протасов

Научно-методическое и организационное сопровождение проекта РАН – Минобрнауки РФ
«Создание энциклопедической серии «Энциклопедия низкотемпературной плазмы»
осуществляет Учебно-научный центр фотонной энергетики МГТУ им. Н.Э.Баумана
105005, Москва, 2-я Бауманская, 5, Email: stcpe@bmstu.ru

ISBN 978-5-8037-0425-6



© Авторы, 2008

© Научный совет энциклопедической серии
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы», 2008

Глава 3

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПЛОТНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ПЛАЗМА	436
3.2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЛАЗМЫ	437
3.3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ	438
3.4. ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ	439
3.5. НУЛЕВЫЕ КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ	441
3.6. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОВОЕ ДАВЛЕНИЕ	442
3.7. ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДЕР	442
3.8. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОВОЕ ДАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ	444
3.9. ПЛАВЛЕНИЕ	445
3.10. ЖИДКОСТЬ	447
3.11. ИСПАРЕНИЕ	448
3.12. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ ФАЗ	448
3.13. ИЗЛУЧЕНИЕ	448
3.14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	449

3.1. ПЛАЗМА

Реальная плазма независимо от условий ее возникновения практически всегда является многокомпонентной из-за присутствия нескольких сортов ионов или нейтральных частиц и электронов. Даже в установках термоядерного синтеза почти «чистая» водородная плазма разбавлена примесями, поступающими со стенок разрядной камеры.

Большие сложности, возникающие при моделировании поведения плазмы в широком диапазоне температур и давлений, привели к появлению ряда локальных моделей [1–3], основанных на представлении некоторых характеристик плазмы в виде рядов. Из них чаще всего употребляются модели полностью ионизованной двухкомпонентной плазмы либо трехкомпонентного частично ионизованного газа. Иногда под термином «многокомпонентная плазма» понимают [4, 5] частично или полностью ионизованную газовую смесь произвольного числа сортов заряженных и нейтральных частиц, удовлетворяющих условиям квазинейтральности. Наиболее распространенным является рассмотрение плазмы как самостоятельного четвертого агрегатного состояния вещества [6]. При ударном сжатии, импульсном разогреве и других динамических воздействиях газ, жидкость или твердое тело могут переходить в состояние плазмы после частичной ионизации. При воздействии на плазму внешнего магнитного поля возникают дополнительные силы взаимодействия компонентов плазмы с магнитным полем. Методы расчета свойств систем частиц с кулоновским взаимодействием далеки от своего завершения даже в случае, когда ско-

рости всех компонентов плазмы одинаковы [7]. Трудности в построении моделей неидеальной плазмы многократно возрастают, если учесть, что электроны и легкие ионы движутся в пространстве со скоростями намного большими, чем тяжелые ионы. В этом заключается принципиальное отличие плазмы от многокомпонентной смеси электронейтральных компонентов. В основе моделей плазмы, как и моделей газовых смесей, лежат одни и те же фундаментальные законы сохранения массы, количества движения и энергии. Поэтому молекулярно-кинетические методы, развитые для газов, находят широкое применение и для описания таких свойств плазмы, как электропроводность, диффузия, вязкость и теплопроводность, объединенных общим названием «явления переноса».

При изменении температуры плазмы в широком диапазоне свойства компонентов меняются по-разному. Так при понижении температуры один или несколько компонентов могут конденсироваться, а при дальнейшем понижении температуры даже и отвердеть. Поэтому если на макроуровне плазму рассматривать как многокомпонентную многофазную сплошную среду, то свойства каждого компонента должны определяться его уравнением состояния (УРС) и определяющими уравнениями для процессов переноса [8]. Обсуждаемые уравнения состояния относятся к области низкотемпературной плазмы, в которой выполнено условие $kT \ll J$, где J – потенциал ионизации атомов нейтрального компонента.

3.2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЛАЗМЫ

Каждый компонент плазмы с номером i ($i = 1, 2, \dots, N$) характеризуется физическими величинами: ρ_i – плотность, P_i – давление, E_i – удельная внутренняя энергия, T_i – температура, \bar{U}_i – скорость и др. В объеме смеси $d\theta$ каждый компонент занимает объем $d\theta_i < d\theta$. Отношение

$$\alpha_i = \frac{d\theta_i}{d\theta},$$

называют объемной концентрацией i -го компонента. Масса i -го компонента dM_i является частью массы плазмы dM в объеме $d\theta$. Отношение

$$\eta_i = \frac{dM_i}{dM}$$

называют массовой концентрацией i -го компонента. Физическая плотность i -го компонента определяется уравнением

$$\rho_i = \frac{dM_i}{d\theta_i}. \quad (3.2.1)$$

Из (3.2.1) после умножения на α_i следует выражение для парциальной плотности

$$\alpha_i \rho_i = \frac{dM_i}{d\theta}.$$

Введение парциальной плотности $\alpha_i \rho_i$ означает, что компонент с номером i заполняет весь объем $d\theta$ так, как будут другие компоненты в нем нет. Но так как остальные компоненты в объеме $d\theta$ есть, то переход к парциальной плотности означает, что в каждой точке пространства одновременно находятся все компоненты [9].

Каждой физической величине, характеристике i -го компонента, соответствует парциальная величина. Парциальные плотность, давление и количество движения получают путем умножения на α_i , а парциальные скорость, удельный объем, удельная полная и удельная внутренняя энергия – путем умножения на η_i соответствующих физических величин. Важно, что все парциальные величины непрерывны в пространстве l, x, y, z и для них определены частные производные.

Характеристики смеси равны суммам соответствующих парциальных характеристик компонентов

$$\rho = \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i, \quad P = \sum_{i=1}^N \alpha_i P_i, \quad \epsilon = \sum_{i=1}^N \eta_i \epsilon_i, \quad \bar{U} = \sum_{i=1}^N \eta_i \bar{U}_i. \quad (3.2.2)$$

Из выражений для удельных полных энергий смеси $\epsilon = E + 0,5\bar{U}^2$, i -го компонента $\epsilon_i = E_i + 0,5\bar{U}_i^2$ и третьего из уравнений (3.2.2) следует уравнение для удельной внутренней энергии смеси

$$E = \sum_{i=1}^N \eta_i E_i + H.$$

где H является неравновесной удельной кинетической энергией [10]

$$H = \sum_{i=1}^N 0,5 \eta_i (\bar{U}_i - \bar{U})^2,$$

которая за время установления равновесия по скоростям переходит во внутреннюю энергию смеси. На микроуровне взаимодействие между молекулами понимается как быстрое изменение величины и направления их скорости при сближении друг с другом. При изучении взаимодействия молекул ограничиваются, как правило, парными взаимодействиями, т.к. одновременное взаимодействие трех и более молекул считается маловероятным. Теория парных взаимодействий хорошо разработана [11, 12]. В [13] показано, что парные взаимодействия порождают в уравнениях движения и энергии i -го компонента дополнительные члены \bar{R}_i и Φ_i , ответственные за обмен количеством движения и энергии i -го компонента с остальными. Согласно [13], вектор \bar{R}_i и скалярная функция Φ_i имеют вид

$$\bar{R}_i = \sum_{j=1}^N \alpha_j \frac{a_{ij}}{\tau_{ij}'} (\bar{U}_j - \bar{U}_i),$$

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^N \alpha_j \left(\frac{b_{ij}}{\tau_{ij}'} (P_j - P_i) - \frac{c_{ij}}{\tau_{ij}'} (T_j - T_i) \right).$$

Функции a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , τ_{ij}' , τ_{ij}'' удовлетворяют условиям взаимности Онзагера, в результате чего \bar{R}_i и Φ_i ограничены условиями

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{R}_i = 0,$$

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \Phi_i = 0.$$

Зависимость функций a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} и времен релаксации τ_{ij}' , τ_{ij}'' от характеристик взаимодействующих компонентов обоснованы в [4, 10, 13].

При переходе от компонентов к смеси возникают тензор взаимодействий F_i и поток энергии \bar{Q}_i [10, 14]. Вектора \bar{F}_{ki} , образованные элементами k -й строки тензора F_i , действуют по поверхности единичной площадки, ортогональной k -й координатной оси. Они имеют [10] вид

$$\bar{F}_{ki} = -0,5 \rho_i (\bar{U}_i - \bar{U}) (U_{ki} - U_k). \quad (3.2.3)$$

По своей сути $\alpha_i F_i$ – это сила, действующая на i -й компонент со стороны смеси. Равнодействующая этих сил с обратным знаком равна силе, с которой все компоненты действуют на смесь.

Теория парных взаимодействий не затрагивает вопроса о роли тензора F_i в релаксации неравновесной кинетической энергии. Само существование тензора F_i требует одновременно с парным взаимодействием ввести в законы сохранения члены, выражающие взаимодействие i -го компонента со

смесью в целом. Эти члены должны быть связаны с релаксацией неравновесной кинетической энергии H из-за действия силы F_i и потоков энергии, определяемых неравновесностью скоростей. Взаимодействие i -го компонента со смесью в целом называют [15] кластерным. Условие кластерного взаимодействия для тензора взаимодействий и потоков энергии имеют вид

$$\bar{F}_k = -\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{F}_{ki},$$

$$\bar{Q} = -\sum_{i=1}^N \alpha_i \bar{Q}_i,$$

где \bar{Q} – поток энергии от всех компонентов к смеси, \bar{Q}_i – поток энергии к i -му компоненту. Он в соответствии с [10] имеет вид

$$\bar{Q}_i = 0.5(\bar{U} - \bar{U}_i)(P_i + \rho_i E_i). \quad (3.2.4)$$

Законы сохранения массы, количества движения и энергии в случае идеальной жидкости образуют адиабатическое ядро любой модели сплошной среды [8], в том числе и плазмы. Ниже речь пойдет об уравнениях состояния (УРС) вещества. УРС является одним из уравнений среди других уравнений i -го компонента плазмы и включается в состав адиабатического ядра. В приведенных далее законах сохранения в левых частях стоят члены, относящиеся к адиабатическому ядру, а в правых частях – члены, определяющие взаимодействие компонентов друг с другом, свойства переноса, взаимодействие компонентов с электрическим и магнитными полями, члены содержащие компоненты девиатора тензора напряжений

$$\frac{\partial \alpha_i \rho_i}{\partial t} + \nabla \alpha_i \rho_i \bar{U}_i = 0, \quad (3.2.5)$$

3.3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Компоненты смеси могут находиться в любом агрегатном состоянии – твердом, жидком, газовом. Условия плавления, испарения и ионизации у каждого компонента индивидуальны, поэтому УРС должно описывать поведение вещества в широком диапазоне температур, давлений и плотностей. При построении широкодиапазонных УРС вид функциональных зависимостей термодинамических потенциалов устанавливается с помощью теоретических моделей поведения вещества, а конкретные теоретические или экспериментальные данные используются для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях. Общие вопросы построения УРС имеют одинаковое отношение к любому из N компонентов плазмы, т.е. не зависят от индекса i . Ниже он временно будет опущен.

УРС связывает величины макроуровня – термодинамические характеристики сплошной среды. Для их получения всегда совершается переход от микроуровня к макроуровню. Основой такого перехода являются модели микроуровня, при построении которых, как правило, делаются упроща-

$$\frac{\partial \alpha_i \rho_i \bar{U}_i}{\partial t} + \frac{\partial \alpha_i \rho_i \bar{U}_i U_{ki}}{\partial x_k} + \nabla \alpha_i P_i =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x_k} (\alpha_i (\bar{F}_{ki} + \bar{S}_{ki})) + \alpha_i \bar{R}_i + \frac{\alpha_i \rho_i}{m_i} e_i (\bar{E} + [\bar{U}_i \bar{B}]), \quad (3.2.6)$$

$$\frac{\partial \alpha_i \rho_i \epsilon_i}{\partial t} + \nabla (\alpha_i \bar{U}_i (P_i + \rho_i \epsilon_i)) = -\nabla \alpha_i \bar{Q}_i - \frac{\partial \alpha_i \bar{U}_i (\bar{F}_{ki} + \bar{S}_{ki})}{\partial x_k} +$$

$$+ \alpha_i \Phi_i + \alpha_i A_i - \nabla \bar{W}_i + \frac{\alpha_i \rho_i e_i \bar{U}_i}{m_i} (\bar{E} + [\bar{U}_i \bar{B}]), \quad (3.2.7)$$

где \bar{E} и \bar{B} – напряженности электрического и магнитного полей, e_i – заряд частицы i -го компонента, m_i – масса частицы i -го компонента, $\bar{W}_i = -\alpha_i \nabla T_i$ – тепловой поток, A_i – работа вектора \bar{R}_i , \bar{S}_{ki} – вектора, образованные элементами k -х строк девиатора тензора напряжений. Система законов сохранения (3.2.5)–(3.2.7) замыкается уравнением состояния i -го компонента

$$P_i = P_i(\rho_i, T_i), \quad E_i = E_i(\rho_i, T_i)$$

и уравнением для объемной концентрации [8]. Скорость \bar{U} , которая входит в выражения \bar{F}_{ki} (3.2.3) и \bar{Q}_i (3.2.4), определяется последним из уравнений (3.2.2).

Уравнения (3.2.5)–(3.2.7) мало отличаются от уравнений, полученных для i -го компонента методом моментов Грэда [4], [16], [17], который в случае многокомпонентных систем имеет большую общность и физическую наглядность по сравнению с известным методом Чэпмена–Экскога [18].

Уравнения Максвелла для напряженностей электрического и магнитного полей, а также зависимости \bar{S}_{ki} от соответствующих деформаций не рассматриваются, т.к. это выходит за рамки данной работы.

Ющие предположения, ограничивающие область их применимости. Эти модели можно выстроить в порядке усиления упрощающих гипотез [19] следующим образом. Наиболее сложным является уравнение Шредингера с краевым условием Блоха [20]. Затем следуют зонная модель Хартри–Фока [21], зонная модель Хартри–Фока–Слейтера [22], квазизонная модель самосогласованного поля [23], модель Томаса–Ферми [24]. Есть еще ряд моделей, отличающихся деталями. Теоретические модели микроуровня и их использование для построения УРС газов, плазмы, жидкостей и твердых тел, включая модели фазовых переходов, подробно рассмотрены в [25].

Разные физические модели макроуровня требуют знания разных теплофизических свойств. Однако есть величины, знание которых нужно в каждой модели независимо от диапазона изменения термодинамических величин. Это, прежде всего, давление P , которое определяется шаровым тензором напряжений. В газах, жидкостях и твердых телах кроме P есть также поверхностные силы, зависящие от ориентации

площадок, на которые они действуют. Эти силы определяются девиатором тензора напряжений. К таким силам относится вязкость, работа которой на деформациях определяет диссипацию энергии. В твердых телах дело обстоит несколько сложнее, поскольку деформации могут быть обратимыми (упругие) и необратимыми (пластические). Энтропия растет только в случае пластических деформаций и остается постоянной в случае упругих. Однако, несмотря на существование отличного от нуля девиатора тензора напряжений, связь между P и удельным объемом V есть зависимость между шаровыми частями соответствующих тензоров. Следовательно, построение уравнения $F(P, V, E) = 0$ или $\Phi(P, V, T) = 0$ является основной задачей независимо от применяемой физической и математической модели.

УРС должно точно аппроксимировать экспериментальные и теоретические данные о термодинамических свойствах веществ. Это необходимо для обеспечения точности математического моделирования динамических процессов. Под точным описанием экспериментальных и теоретических данных понимается такое описание, когда отклонение УРС от исходных данных не превышает погрешности этих данных.

В пределах существования каждой фазы поверхность УРС должна быть непрерывной и гладкой. Разрывы термодинамических функций или разрывы их производных, т.е. изломы поверхности УРС, не отражающие физические свойства вещества, приводят к потере точности результатов математического моделирования. Разрывы термодинамических функций или их производных на границах устойчивых фазовых состояний диктуются физикой дела и они должны учитываться в математической модели, претендующей на моделирование фазовых переходов.

Уравнение состояния каждой фазы должно удовлетворять условиям

$$P \rightarrow +\infty \text{ при } V \rightarrow 0, C_V > 0 \text{ при } T > 0, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T > 0.$$

Для описания свойств плазмы, зависящих от свойств ее компонентов, практически всегда нужна температура. Поэтому в качестве независимых термодинамических параметров выбирают плотность ρ (или удельный объем $V = 1/\rho$) и температуру T . Функции $P(V, T)$ и $E(V, T)$ должны удовлетворять условию совместности

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (3.3.1)$$

Внутренняя энергия вещества E является термодинамическим потенциалом, который зависит от двух независимых

термодинамических переменных V и S . Согласно теореме Нериста нулевая изотерма совпадает с нулевой изэнтропой. Следовательно

$$\lim_{S \rightarrow 0} E(V, S) = \lim_{T \rightarrow 0} E(V, T).$$

Этот предел обозначают через $E_x(V)$ и называют *холодной* энергией. Таким образом, E представляется в виде суммы

$$E = E_x(V) + E_T(V, T). \quad (3.3.2)$$

Тепловая энергия при таком подходе удовлетворяет условию

$$\lim_{T \rightarrow 0} E_T(V, T) = 0.$$

Удельный объем и температура являются естественными независимыми термодинамическими переменными свободной энергии Гиббса F — одного из термодинамических потенциалов. Поэтому, если построить зависимость $F(V, T)$ от давления, энтропия и внутренняя энергия находятся дифференцированием $F(V, T)$ без дополнительных условий термодинамической совместности

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, E = F + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

В квантовой механике понятие полного покоя лишено физического смысла. Если бы атомы остановились, то это определило бы их скорости и координаты, что противоречит принципу неопределенности. Следовательно при $T = 0$, атомы должны колебаться возле положений равновесия. Эти колебания называются *нулевыми колебаниями*. Таким образом, холодная энергия разделяется на два слагаемых. Одно из них является энергией потенциального взаимодействия атомов и второе есть энергия нулевых колебаний

$$E_x(V) = E_{\text{п}}(V) + E_{\text{нк}}(V).$$

Холодное давление определяется уравнением

$$P_x = -\frac{dE_x}{dV}. \quad (3.3.3)$$

При повышении температуры доля удельной тепловой энергии E_T в удельной внутренней энергии E возрастает. Как показывают оценки [26], при температурах, близких к критической, пары металлов на бинаодале со стороны меньших плотностей термически ионизованы и с жидким состоянием вещества граничит область сильно неидеальной плазмы. При плотностях ниже критической $E_x \ll E_T$, но при $\rho > \rho_{\text{кр}}$ доля энергии потенциального взаимодействия в E велика даже в области высоких температур.

3.4. ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ

Основной чертой, отличающей твердые и жидкие тела от газов, является сильное взаимодействие между молекулами (атомами). Чтобы сжать газ в несколько раз, требуется сравнительно небольшое давление порядка нескольких сотен

или тысяч атмосфер. Иначе ведут себя при сжатии твердые или жидкие тела. Чтобы сжать такое вещество, необходимо преодолеть силы отталкивания, которые сильно растут при сближении молекул. Сжимаемость, например, металлов

намного меньше сжимаемости газов и при нормальных условиях имеет порядок 10^{-6} атм $^{-1}$. Чтобы сжать металл в два раза, необходимо давление порядка нескольких миллионов атмосфер.

В конденсированном веществе расстояние между атомами сравнимо с размерами самих атомов. При низких температурах конденсированное вещество имеет устойчивую кристаллическую структуру. Основными структурными элементами кристаллов являются ионные остовы и валентные электроны. К ионным остовам относятся ядра и сильно связанные с ними электроны, конфигурация которых практически не изменяется, если изолированный в начале атом окружить другими атомами или ионами. Соответственно, к валентным электронам относят те электроны, конфигурация которых претерпевает существенные изменения, когда отдельные атомы соединяются, образуя твердое тело. При взаимодействии одинаково заряженных структурных элементов между ними возникает сила отталкивания, а при взаимодействии противоположно заряженных элементов — сила притяжения. И те, и другие силы зависят от расстояния между центрами ионных остовов или атомов. Главное различие между ними заключается в направлении действия этих сил. Силы отталкивания положительны, так как направлены в сторону увеличения расстояния от центра атома, силы притяжения отрицательны, так как они направлены в сторону центра атома. И силы притяжения, и силы отталкивания по абсолютной величине растут с уменьшением расстояния между центрами атомов, однако, характер этой зависимости разный. При некотором расстоянии между центрами атомов силы притяжения уравновешивают силы отталкивания. При сжатии твердого тела расстояние между атомами уменьшается, силы отталкивания растут быстрее, чем уменьшаются силы притяжения. В результате этого в теле возникает положительное давление. При растяжении твердого тела из положения равновесия расстояние между атомами увеличивается и силы притяжения по абсолютной величине становятся больше сил отталкивания. В результате этого в теле возникает отрицательное давление. Силы взаимодействия ионных остовов имеют разную природу, определяемую тремя видами связей: межатомными, межмолекулярными и водородными. Силы притяжения можно рассматривать, как результат стремления атомов достичь устойчивой электронной конфигурации путем приобретения, потери или обобществления валентных электронов.

При определении конкретного вида сил притяжения или отталкивания в конкретном веществе, как правило, неявно подразумевается, что $T = 0$ и атомы колеблются возле положений равновесия. При максимально плотной кристаллической упаковке атомов (без дефектов структуры) плотность при $T = 0$, $P = 0$ достигает значения ρ_{0k} , а скорость звука — значения C_{0k} . Это теоретические значения. В нормальных условиях при $P = 10^{-4}$ ГПа, $T = 293$ К плотность ρ_0 несколько ниже ρ_{0k} .

Любое уравнение состояния применимо в некоторой области изменения безразмерной плотности $\delta = \rho / \rho_{0k}$. Чем шире эта область, тем предпочтительнее оказывается урав-

нение состояния. Глобальные уравнения состояния, применимые во всей области изменения термодинамических величин, должны удовлетворять условиям

$$P_x = 0, E_x = 0, \frac{dP_x}{d\delta} = \rho_{0k} C_{0k}^2 \text{ при } \delta = 1 \quad (3.4.1)$$

$$P_x = 0, E_x = Q \text{ при } \delta = 0, \quad (3.4.2)$$

$$P_x = \infty, E_x = \infty \text{ при } \delta = \infty. \quad (3.4.3)$$

В области $\delta < 1$ равнодействующая сил взаимодействия $P_x < 0$, т.к. силы притяжения по модулю превосходят силы отталкивания. При уменьшении плотности (увеличении удельного объема) силы взаимодействия быстро убывают, поэтому холодная энергия, возрастая, стремится к постоянному значению Q , равному удельной теплоте испарения конденсированного вещества при нулевой температуре. Для металлов величина Q составляет обычно несколько кДж/г. Отрицательность $P_x(V')$ при $V' > V'_{0k}$ означает, что для всестороннего расширения вещества необходимо приложить растягивающее усилие. Величина наименьшего давления $P_{x \min}$ зависит от вида кривой $P_x(V')$, а также от величины Q . Связь между работой силы $P_x(V')$ и теплотой сублимации Q имеет вид

$$Q = - \int_{V_{0k}}^{\infty} P_x(v) dV'.$$

Анализ работ, посвященных обоснованию аналитической формы зависимости энергии взаимодействия структурных элементов конденсированного вещества при $T = 0$ от плотности и определению численных значений параметров показывает, что имеется также второй подход к решению этой задачи. Он основан на установлении связи E_x с дилатацией на макроуровне без привлечения рассуждений о взаимодействии структурных элементов вещества. Энергия сплошной среды представляется в виде рядов по степеням некоторых функций, зависящих от деформаций. Несмотря на принципиальное различие этих двух подходов все многообразие уравнений сводится для сил притяжения к степенной зависимости от плотности и либо степенной, либо экспоненциальной зависимости для сил отталкивания. В [27] рассмотрены наиболее часто встречающиеся зависимости $E_x(\delta)$.

Для некоторых металлов, ионных и молекулярных кристаллов используют уравнение Борна–Майера [28, 29]

$$E_x = \frac{C_{0k}^2}{b\mu} [3\mu(F(\delta) - 1) - b(\delta^\mu - 1)] \quad (3.4.4)$$

где $F(\delta) = \exp(b(1 - \delta^{-1/3}))$. При $\mu = 1/3$ уравнение (3.4.4) применялось в [30], [31] и рекомендовано для металлов и ионных кристаллов в [27]. Уравнение (3.4.4) содержит две варьируемых постоянных b и μ . Первое и второе из условий (3.4.1) выполняются при любых b и μ . Третье условие (3.4.1) приводит к зависимости $b = 3\mu + 4$. Условие (3.4.2) выполняется, если μ выражается через C_{0k} и Q , которые достаточно хорошо известны из экспериментов

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\sqrt{1 + \frac{3C_{0k}^2}{Q}} - 1 \right).$$

Условие (3.4.3) не выполняется, поскольку $E_x \rightarrow -\infty$ при $\mu > 0$ и $\delta \rightarrow \infty$.

Уравнение Морзе

$$E_x = \frac{\mathcal{Q}C_{0k}^2}{2\alpha} (\exp(\alpha(1 - \delta^{-1/3})) - 1)^2, \quad (3.4.5)$$

так же, как и (3.4.4), имеет ограниченную область применимости, поскольку не удовлетворяет условию (3.4.3).

Для описания свойств ряда металлов при $\delta > 1$ удовлетворительные результаты дает зависимость [30–32]

$$E_x = C_{0k}^2 \sum_{i=1}^N \frac{3a_i}{i} (\delta^{i/3} - 1). \quad (3.4.6)$$

В первой половине XX-го века широкое распространение получило уравнение Леннарда–Джонса [33]

$$E_x = A(\delta^{m/3} - 1) - B(\delta^{n/3} - 1). \quad (3.4.7)$$

Целый ряд работ (Борн, Слейтер, Леннард–Джонс, Грюнайзен, Паулинг, Бардин, Ми и др.) был направлен на уточнение n и m . Если потребовать выполнения условий (3.4.1–3.4.3), то из четырех постоянных величин A , B , m , n в (3.4.7) остается лишь одна, т.к. A , B и n выражаются через Q , C_{0k} и m (Q , C_{0k} могут изменяться в малых пределах)

$$A = \frac{9QC_{0k}^2}{m^2Q - 9C_{0k}^2}, \quad B = \frac{m^2Q^2}{m^2Q - 9C_{0k}^2}, \quad n = \frac{9C_{0k}^2}{mQ}.$$

Подход, основанный на теории конечных деформаций Мурнагана [34], дает разные уравнения в зависимости от выбранного тензора деформаций. Более того, зависимости $E_x(\delta)$ могут быть разными при сжатии и разрежении. Такая неединственность $E_x(\delta)$ отмечена в [27]. В разные годы Мурнаганом и Берчем были предложены различные зависимости $E_x(\delta)$ [34–38]. Одна из них имеет вид ряда

$$E_x = a_0 + a_1(\delta^{2/3} - 1) + a_2(\delta^{2/3} - 1)^2 + a_3(\delta^{2/3} - 1)^3 + \dots \quad (3.4.8)$$

Зависимости $P_x(\delta)$ и $C_x^2(\delta)$ получаются после дифференцирования $E_x(\delta)$

$$P_x = \rho_{0k} \delta^2 \frac{dE_x}{d\delta}, \quad C_x^2 = \frac{1}{\rho_{0k}} \frac{dP_x}{d\delta}.$$

3.5. НУЛЕВЫЕ КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ

Кристалл из N атомов эквивалентен приблизительно $3N$ гармоническим осцилляторам. Если все $3N$ частот в кристалле одинаковы и равны ω_0 (приближение Эйнштейна), то энергия нулевых колебаний кристалла равна

$$E_{\text{тик}} = \frac{3}{2} N h \omega_0.$$

Поскольку частоты могут быть разные, то нужно просуммировать по частотам ω_i

Уравнение Берча (3.4.8) удовлетворяет условиям (3.4.1–3.4.3), если параметры УРС выбрать так

$$a_0 = 0, \quad a_1 = 0, \quad a_2 = \frac{9}{8} C_{0k}^2, \quad a_3 = \frac{9}{8} C_{0k}^2 - Q \geq 0.$$

Кроме a_2 и a_3 уравнение Берча после выполнения условий (3.4.1–3.4.3) не имеет параметров, которые могли бы быть использованы для описания экспериментальных данных.

Уравнения (3.4.4–3.4.8), как правило, не учитывают нулевых колебаний, в которых $P_{\text{тик}}$ и $E_{\text{тик}}$ зависят только от δ . Поскольку $P_{\text{тик}} > 0$, то требование, чтобы суммарная зависимость $P_x(\delta) = P_{\text{п}}(\delta) + P_{\text{тик}}(\delta)$ обращалась в ноль при $\delta = 1$ приводит к сдвигу $P_{\text{п}}(\delta)$ в сторону $\delta > 1$. Одна из версий уравнения Леннарда–Джонса, учитывающая этот сдвиг имеет вид

$$E_{\text{п}} = B(n(\delta^m \delta_*^{-m} - 1) - m(\delta^n \delta_*^{-n} - 1)), \quad (3.4.9)$$

где $\delta_* > 1$. Потенциальное давление, соответствующее (3.4.9), определяется уравнением

$$P_{\text{п}} = \rho_{0k} m n B (\delta^{m+1} \delta_*^{-m} - \delta^{n+1} \delta_*^{-n}). \quad (3.4.10)$$

В литературе встречается большое число других зависимостей $E_x(\delta)$. Некоторые из авторов [39] претендуют на создание универсальных зависимостей $E_x(\delta)$. Но из сравнения даже небольшого числа уравнений видно, что аналитические формы зависимости $E_x(\delta)$ сильно различаются. Несмотря на заметное продвижение в области теоретических моделей кристаллического состояния вещества, в настоящее время не удается построить теоретическую зависимость $E_x(\delta)$, не требующую использования экспериментальных данных для уточнения численных значений входящих в нее параметров. При анализе квантовомеханических моделей, используемых для описания свойств конденсированных сред, видно, что в них для получения зависимости $E_x(\delta)$ делается много упрощающих гипотез. Так, например, в некоторых приведенных выше уравнениях плотность входит в степени $i/3$. Это является следствием предположения, что плотность пропорциональна r^{-3} , где r – среднее расстояние между центрами структурных элементов. Есть и другие упрощающие гипотезы. Именно поэтому, получаемые уравнения носят качественный характер и нуждаются в уточнении с помощью привлечения результатов экспериментов. Зависимости $P_x(\delta)$ находятся для каждой из приведенных зависимостей $E_x(\delta)$ с помощью (3.3.3).

$$E_{\text{тик}} = \sum_{i=0}^{3N} \frac{h\omega_i}{2}.$$

Если предположить, что спектр нулевых колебаний кристалла соответствует теории Дебая, то удельная энергия нулевых колебаний единицы массы примет вид [40, 41]

$$E_{\text{тик}} = \frac{9}{8} \frac{R}{\mu} \theta(V), \quad (3.5.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, μ – молекулярный вес, θ – дебаевская температура, зависящая от удельного объема. Давление нулевых колебаний равно

$$P_{\text{нк}} = -\frac{9R}{8\mu} \frac{d\theta(V)}{dV}. \quad (3.5.2)$$

Из (3.5.1) и (3.5.2) следует

$$P_{\text{нк}} = \Gamma_{\text{нк}} \frac{E_{\text{нк}}}{V},$$

где

$$\Gamma_{\text{нк}} = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}$$

называется функцией Грюнаизена.

Из рассмотренных в предыдущем разделе зависимостей $E_x(\delta)$, $P_x(\delta)$ только в уравнениях (3.4.9), (3.4.10) учитываются энергия и давление нулевых колебаний. Условия (3.4.1) для $P_x(\delta)$, $E_x(\delta)$ в рассматриваемом случае принимают вид

$$P_x = P_n + P_{\text{нк}} = 0 \text{ при } \delta = 1. \quad (3.5.3)$$

$$E_x = E_n + E_{\text{нк}} = E_{0k} \text{ при } \delta = 1 \quad (3.5.4)$$

$$\frac{dP_x}{d\delta} = \rho_{0k} C_{0k}^2 \text{ при } \delta = 1 \quad (3.5.5)$$

Из (3.4.10), (3.5.2) и (3.5.3) следует уравнение, связывающее значение δ_* с характеристической температурой θ при $\delta = 1$

$$mnB(\delta_*^{-m} - \delta_*^{-n}) + \frac{9R}{8\mu} \left(\frac{d\theta}{d\delta} \right)_{\delta=1} = 0.$$

Из (3.4.9), (3.5.1) и (3.5.4) следует значение холодной энергии при $\delta = 1$

$$E_{0x} = B(n(\delta_*^{-m} - 1) - m(\delta_*^{-n} - 1)) + \frac{9R}{8\mu} \theta(\delta).$$

Из (3.4.10), (3.5.2) и (3.5.5) после дифференцирования $P_n(\delta)$ и $P_{\text{нк}}(\delta)$ по δ следует уравнение

$$mnB((m+1)\delta_*^{-m} - (n+1)\delta_*^{-n}) + \frac{9R}{8\mu} \left(2\frac{d\theta}{d\delta} + \frac{d^2\theta}{d\delta^2} \right)_{\delta=1} = C_{0k}^2.$$

3.6. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОВОЕ ДАВЛЕНИЕ

Тепловые составляющие давления и энергии в случае, если электроны жестко связаны с ионным остовом, с удовлетворительной точностью могут быть представлены в виде суммы, в которой первое слагаемое описывает тепловое взаимодействие ядер, а второе – электронов

$$P_T = P_{TЯ}(V, T) + P_{Tэ}(V, T) \quad (3.6.1)$$

$$E_T = E_{TЯ}(V, T) + E_{Tэ}(V, T). \quad (3.6.2)$$

С помощью (3.3.2), (3.3.3) уравнение термодинамической совместности (3.3.1) преобразуется так, чтобы оно не содержало P_x и E_x

$$\left(\frac{\partial E_T}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P_T}{\partial T} \right)_V - P_T. \quad (3.6.3)$$

Из (3.6.2) и (3.6.3), получается линейное дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{\partial P_T}{\partial T} \right)_V - \frac{P_T}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E_{TЯ}}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial E_{Tэ}}{\partial V} \right)_T \right\}.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$P_T = \psi(V)T + T \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E_{TЯ}}{\partial V} + \frac{\partial E_{Tэ}}{\partial V} \right) dT. \quad (3.6.4)$$

Поскольку $\psi(V)$ является произвольной функцией, обязанной своим происхождением правилам интегрирования, то в общем случае ее можно представить в виде $\psi(V) = \psi_J(V) + \psi_C(V)$. Тогда уравнения (3.6.1) и (3.6.4) разделяются так, что одно уравнение описывает поведение ядер, а второе – электронов

$$P_{TЯ} = \psi_J(V)T + T \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E_{TЯ}}{\partial V} \right)_T dT.$$

$$P_{Tэ} = \psi_C(V)T + T \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E_{Tэ}}{\partial V} \right)_T dT. \quad (3.6.5)$$

В классе уравнений состояния, определяемом гипотезой (3.6.1), уравнения (3.6.5) являются определениями ядерной и электронной составляющих давления в случае, когда для описания свойств ядер используется $E_{TЯ}$, а свойств электронов – $E_{Tэ}$.

В случае, если свойства ядер и электронов описываются свободной энергией $F(V, T) = F_J(V, T) + F_C(V, T)$, давление ядер и электронов также разделяются

$$P_{TЯ} = -\left(\frac{\partial F_J}{\partial V} \right)_T, \quad P_{Tэ} = -\left(\frac{\partial F_C}{\partial V} \right)_T.$$

3.7. ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЯДЕР

Классические модели твердого тела позволяют определить теплоемкость кристалла. В квантовой теории теплоемкости Эйнштейна предполагается, что все атомы одинаковы. Они колеблются около положений равновесия с одинаковой частотой ν и имеют по три колебательных степени свободы. Колебания атомов не зависят друг от друга. При этих предположениях зависимость C_V от температуры имеет вид

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\theta}{T}} \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^{-2}, \quad (3.7.1)$$

где число θ называют характеристической температурой Эйнштейна. В 1912 г. Дебай, а затем Борн отказались от ограничений, принятых Эйнштейном. Используя результаты классической механики, связывающей число независимых коле-

баний со скоростями звука. Дебай пришел к зависимости теплоемкости от температуры

$$C_V = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^{3\theta_D/T} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (3.7.2)$$

где θ_D – характеристическая температура Дебая, зависящая от V . Уравнения (3.7.1), (3.7.2) лишь качественно описывают зависимость теплоемкости от температуры для одноатомных кристаллов. В случае молекулярных кристаллов в [40] обосновано уравнение для зависимости C_V от T , учитывающее количество атомов a в молекуле, число n химических связей и число степеней свободы

$$C_V = \frac{R}{\mu} \left(3 + \sum_{\nu=1}^n \frac{x^2}{\text{Sh}^2 x} + \frac{3a-6-n}{n} \sum_{\nu=1}^n \frac{y^2}{\text{Sh}^2 y} \right),$$

где $x = \theta_1 / 2T$, $y = \theta_2 / 2T$, θ_1 – характеристическая температура колебаний сжатия – разрежения, θ_2 – характеристическая температура изгибных колебаний. Согласно [41], возможно применение и других зависимостей $C_V(T)$, обладающих близкими свойствами.

В качестве зависимости $C_V(V, T)$ для ядер может быть использована функция [42]

$$C_{Vя} = \frac{AT^{n-1}(n\theta(V) + T)}{(\theta(V) + T)^n}, \quad (3.7.3)$$

Значения A и n зависят от количества степеней свободы и химических связей в сложных молекулах, что существенно расширяет область применимости этого выражения. Уравнение (3.7.3) удовлетворительно описывает поведение $C_V(V, T)$ как при малых T , так и при температурах, близких к температуре плавления. Соответствующее (3.7.3) выражение $E_{тя}(V, T)$ при $n = 6$ имеет вид

$$E_{тя} = \frac{AT^6}{(\theta(V) + T)^5}, \quad (3.7.4)$$

Из (3.6.5) и (3.7.4) следует зависимость $P_{тя}(V, T)$

$$P_{тя} = \psi_{я}(V)T - \frac{A}{\theta(V)} \frac{d\theta(V)}{dV} \frac{T^6}{(\theta(V) + T)^5}, \quad (3.7.5)$$

Уравнения (3.7.4) и (3.7.5) содержат две неопределенных функции $\psi_{я}(V)$ и $\theta(V)$. Для определения функции $\psi_{я}(V)$ необходимо проинтегрировать два уравнения для энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

и потребовать, чтобы оба выражения $S(V, T)$ совпадали и удовлетворяли условиям теоремы Нернста $S = 0$ при $T = 0$. В результате получаются следующие выражения для $\psi_{я}$, $S_{я}(V, T)$ и $P_{тя}(V, T)$, $\psi_{я}(V) = 0$,

$$S_{я} = -A \ln x - \frac{13}{12} A - Ax \left(x^4 - \frac{19}{4} x^3 + \frac{26}{3} x^2 - 7x + 1 \right),$$

$$P_{тя} = - \frac{A}{\theta(V)} \frac{d\theta(V)}{dV} \frac{T^6}{(\theta(V) + T)^5},$$

где $x = \theta(V) / (\theta(V) + T)$. Поскольку тепловое давление ядер неотрицательно, то функция $\theta(V)$ при конечных $P_{я}$ должна удовлетворять условиям

$$\theta(V) > 0, \quad \frac{d\theta(V)}{dV} < 0.$$

Коэффициент пропорциональности $\Gamma_{я}$ между $P_{тя}$ и $E_{тя}$

$$\Gamma_{я} = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3.7.6)$$

совпадает с аналогичным коэффициентом для нулевых колебаний. Иными словами, характеристическая температура $\theta(V)$ и коэффициент Грюнайзена ядер выражаются друг через друга. Таким образом, если каким-либо способом найдена зависимость $\Gamma_{я}(V)$, то тем самым определена и функция $\theta(V)$. Для определения $\Gamma_{я}(V)$ и $\theta(V)$ применяются и теоретические, и экспериментальные методы.

Теории твердого тела рекомендуют для изотропного кубического кристалла уравнение

$$\Gamma_{я} = -K - \frac{1}{2} \frac{d}{d \ln V} \left(\ln \frac{-dP_x(V)V^\alpha}{dV} \right),$$

где $K = \frac{2}{3} - \frac{\alpha}{2}$, $\alpha = \text{const}$. Поскольку K можно представить в

виде $K = \frac{d \ln V^K}{d \ln V}$, а множитель 0.5 можно внести под знак дифференцирования, то $\Gamma_{я}$ принимает вид

$$\Gamma_{я} = - \frac{d}{d \ln V} \left(\ln C_1 V^K \sqrt{\frac{dV^\alpha P_x}{dV}} \right), \quad (3.7.7)$$

где $C_1 = \text{const}$. Из (3.7.6) и (3.7.7) следует уравнение для определения $\theta(V)$

$$\theta(V) = C_1 V^K \sqrt{\frac{dV^\alpha P_x}{dV}}, \quad (3.7.8)$$

Теории Слэйттера–Ландау, свободного объема и Дугдэйла–Макдональда, в основу которых положены различные гипотезы, изменяют в (3.7.8) лишь значения α . Близкая к (3.7.8) зависимость $\theta(V)$ использовалась в [43].

Второй путь получения $\Gamma_{я}(V)$ и $\theta(V)$ заключается в построении эмпирических зависимостей, удовлетворяющих асимптотикам при $V \rightarrow 0$ и $V \rightarrow \infty$, данным при нормальных условиях и результатам измерения ударных адиабат в пористых образцах. В [26] для построения уравнений состояния использовалась зависимость $\theta(\delta)$ в виде

$$\theta(\delta) = \theta_0 \delta^{2/3} \exp \left(\frac{\left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) (B^2 + D^2)}{B} \arctg \left(\frac{D + \ln \delta}{B} \right) \right), \quad (3.7.9)$$

где значения постоянных величин B, D, θ_0, γ_0 приведены в [44]. Эта зависимость характеристической температуры от плотности не связана с холодным давлением $P_x(V)$. Из (3.7.6), (3.7.9) следует уравнение для $\Gamma_j(\delta)$

$$\Gamma_j(\delta) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \left(\frac{B^2 + D^2}{B^2 + (D + \ln \delta)^2} \right).$$

В более поздней работе [45] те же авторы несколько изменили зависимость $\Gamma_j(\delta)$

$$\Gamma_j(\delta) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \left(\frac{(1 + \delta_m^2) \delta}{\delta_m^2 + \delta^2} \right).$$

Эта зависимость обеспечивает асимптотические значения $\Gamma_j(\delta) = \frac{2}{3}$ при $\delta \rightarrow 0$ и $\delta \rightarrow \infty$, в нормальных условиях при $\delta = 1\Gamma(\delta)$ принимает значение γ_0 и при $\delta = \delta_m$ достигает максимального значения Γ_m

$$\Gamma_m(\delta) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} \right) \frac{(1 + \delta_m^2)}{2\delta_m}.$$

Как следует из [45], значения δ_m для различных металлов лежат в пределах 0.5 + 0.9. Возможны также и другие зависимости $\theta(\delta)$ и $\Gamma_j(\delta)$. Для ряда веществ хорошие результаты при описании экспериментальных данных по ударному сжатию получаются при использовании зависимостей $\Gamma_j(\delta)$ и $\theta(\delta)$ в виде

3.8. ТЕПЛОВАЯ ЭНЕРГИЯ И ТЕПЛОВОЕ ДАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

В случае электронов, сильно связанных с ионными остовами, повышение температуры приводит к возбуждению в первую очередь электронов, наиболее удаленных от ядра атома. В простейшем приближении число термически возбужденных электронов пропорционально числу электронов и энергии кванта kT и обратно пропорционально зависящей от V энергии Ферми – максимальной кинетической энергии, которой может обладать электрон при $T = 0$. Каждый возбуждаемый электрон поглощает энергию kT . Т.о. внутренняя энергия электронов может быть записана в виде

$$E_{\text{тс}} \approx \frac{Nk^2 T^2}{2E_f}.$$

В общем случае энергия электронов должна зависеть от удельного объема и температуры. Выражение $E_{\text{тс}}(V, T)$ должно удовлетворять предельным соотношениям. Если вещество сжато или нагрето настолько сильно, что кинетическая энергия его частиц многократно превышает энергию взаимодействия электронов друг с другом и с ядрами, то атомы полностью ионизованы и электроны можно рассматривать как электронный газ. Для идеального газа электронов при больших температурах уравнение $E_{\text{тс}}(V, T)$ стремится к предельному уравнению

$$E_{\text{тс}} = \frac{3}{2} RZT. \quad (3.8.1)$$

$$\Gamma_j(\delta) = \frac{2}{3} + \left(\Gamma_m - \frac{2}{3} \right) \frac{64\delta_m^3 \delta^3}{(\delta_m + \delta)^6}, \quad (3.7.10)$$

$$\theta(\delta) = \theta_0 \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^{2/3} \exp(\varphi(\delta_0) - \varphi(\delta)), \quad (3.7.11)$$

где θ_0 и δ_0 – значения θ и δ в нормальных условиях ($P = 10^{-4}$ ГПа, $T = 293\text{K}$).

$$\varphi(\delta) = \frac{32(\Gamma_m - 2/3)\delta_m^3(10\delta^2 + 58\delta_m + \delta_m^2)}{15(\delta_m + \delta)^5}. \quad (3.7.12)$$

В [46] тепловая энергия и давление ядер строятся на основе свободной энергии, которая задается в виде

$$F_j(V, T) = 3RT \ln(\theta(V)/T).$$

Давление и энтропия ядер получаются дифференцированием $F_j(V, T)$ по V и по T

$$P_j = -\frac{3RT}{\theta(V)} \frac{d\theta(V)}{dV}, \quad S_j = 3R \left(1 - \ln \left(\frac{\theta(V)}{T} \right) \right). \quad (3.7.13)$$

Из (3.7.13) следует выражение для теплоемкости

$$C_V = 3R.$$

Принятое авторами постоянное значение теплоемкости ядер означает, что построенное уравнение состояния не предназначено для применения в области низких температур ($T \lesssim 0$), где $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$.

где Z – атомный номер элемента. Для вырожденного электронного газа при нулевой температуре уравнение $E_{\text{тс}}(V, T)$ должно принимать вид

$$E_{\text{тс}} = \frac{1}{2} \beta_0 Z^{5/3} \delta^\gamma, \quad (3.8.2)$$

где $\gamma \approx 2/3$. Уравнения (3.8.1), (3.8.2) можно считать предельными эталонными уравнениями для всех моделей электронных составляющих удельной внутренней энергии вещества.

В ряде работ [31], [32], [43] энергия электронов представляется в виде функции с разделяющимися переменными

$$E_{\text{тс}} = f(V) T^2 \frac{d\Omega(T)}{dT}, \quad (3.8.3)$$

Из (3.6.5) и (3.8.3) следует выражение для $P_{\text{тс}}$

$$P_{\text{тс}} = \psi_e(V) \cdot T + \frac{df(V)}{dV} \Omega(T) T. \quad (3.8.4)$$

Выражение для теплоемкости получается из (3.8.3) после дифференцирования $E_{\text{тс}}$ по T

$$C_{V_e} = f(V) \left(T^2 \frac{d^2 \Omega(T)}{dT^2} + 2T \frac{d\Omega}{dT} \right). \quad (3.8.5)$$

Для получения энтропии электронов нужно в основное термодинамическое уравнение

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

подставить dE , полученное после дифференцирования (3.8.3) по V и по T

$$dE_{\text{тс}} = \left(\frac{df(V)}{dV} T^2 \frac{d\Omega(T)}{dT} \right) dV + \\ + f(V) \left(T \frac{d\Omega(T)}{dT} + T \frac{d}{dT} \left(T \frac{d\Omega(T)}{dT} \right) \right) dT.$$

В результате получается уравнение для дифференциала энтропии электронов

$$dS_c = \left(\frac{df}{dV} T \frac{d\Omega}{dT} + \psi_c(V) + \frac{df}{dV} \Omega \right) dV + \\ + f \left(\frac{d\Omega}{dT} + \frac{d}{dT} \left(T \frac{d\Omega}{dT} \right) \right) dT. \quad (3.8.6)$$

Уравнение (3.8.6) интегрируется при постоянном T и при постоянном V . Произвольные функции, возникающие при интегрировании, определяются из условия совпадения полученных зависимостей S_c от V и T . В результате $S_c(V, T)$ имеет вид

$$S_c = f(V) \Omega(T) + f(V) T \frac{d\Omega(T)}{dT} + \int \psi_c(V) dV. \quad (3.8.7)$$

Согласно теореме Нернста должно быть $S_c = 0$ при $T = 0$. В этом случае из (3.8.7) следует

$$\psi_c = -\Omega(0) \frac{df}{dV}. \quad (3.8.8)$$

После подстановки (3.8.8) в (3.8.4) и (3.8.7) $P_{\text{тс}}(V, T)$ и $S_c(V, T)$ принимают вид

$$P_{\text{тс}} = T \frac{df}{dV} (\Omega(T) - \Omega(0)), \quad (3.8.9)$$

$$S_c = f(V) \left(\Omega(T) - \Omega(0) + T \frac{d\Omega(T)}{dT} \right). \quad (3.8.10)$$

Окончательно уравнение состояния электронов определяется уравнениями (3.8.3), (3.8.5), (3.8.9) и (3.8.10) с двумя произвольными функциями $f(V)$ и $\Omega(T)$.

Если $f(V)$ и $\Omega(T)$ выбрать в виде $f(V) = 1$

$$\Omega(T) = \beta_l \ln \left(\frac{T}{T_h} \right) + (\beta_0 - \beta_l + \beta_m) \frac{T_h}{T} e^{-T/T_h} + \\ + (\beta_0 - \beta_l) \int \frac{1}{T} e^{-T/T_h} dT.$$

то выражение C_{V_e} (3.8.5) совпадает с использованным в [44] выражением для электронной теплоемкости

$$C_{V_e}(T) = \beta_l + \left(\beta_0 - \beta_l + \beta_m \frac{T}{T_h} \right) \exp \left(-\frac{T}{T_h} \right).$$

Согласно [44] эта зависимость отражает наличие экстремума и предельные значения при низких (β_0) и высоких (β_l) температурах.

Если положить $\Omega(T) = T$, а $f(V) = 0.5\beta(V)$, то $P_{\text{тс}}$ и $E_{\text{тс}}$ совпадут с выражениями для этих функций из [43]. Эти примеры показывают, что рассматриваемый класс уравнений состояния при конкретизации произвольных функций $f(V)$ и $\Omega(T)$ включает ряд известных уравнений состояния.

Несколько выпадает из этой схемы уравнение состояния электронов [44–48], основанное на свободной энергии

$$F_c = C_c(V, T) T \ln \left(1 + \frac{B_c(T)}{3RZ_V} \delta^{-\gamma_c(\delta, T)} \right). \quad (3.8.11)$$

где

$$C_c(V, T) = \frac{3}{2} R \left(Z_V + \frac{\delta_Z T_Z^2}{(\delta + \delta_Z)(T^2 + T_Z^2)} \right) \exp(-\tau_i(\delta)/T), \quad (3.8.12)$$

$$B_c(T) = \frac{1}{2} \beta_l T^2 + T T_h \left(\beta_0 - \beta_l + \beta_m \left(1 + e^{-T/T_h} \right) \right) + \\ + T_h^2 \left(\beta_0 - \beta_l + 2\beta_m \left(e^{-T/T_h} - 1 \right) \right). \quad (3.8.13)$$

$$\gamma_c(\delta, T) = \frac{2}{3} + \left(\gamma_0 - \frac{2}{3} + \gamma_m \frac{T}{T_g} \right) \exp \left(-\frac{T}{T_g} - \frac{(\delta - \delta_d)^2}{\delta \delta_d} \right). \quad (3.8.14)$$

$$\tau_i = T_i \exp \left(\frac{-\delta_i}{\delta} \right).$$

Выражения для свободной энергии (3.8.11), теплоемкости электронного газа C_c (3.8.12), функции $B_c(T)$ (3.8.13) и аналога электронного коэффициента Грюнрайзена (3.8.14) выбраны так, чтобы в области плазмы правильно передать эффект первой ионизации и поведение частично ионизованного газа. Зависимость $\tau_i(\delta)$ описывает снижение потенциала ионизации с ростом плотности плазмы. Постоянные величины δ_Z , T_Z в (3.8.12) определяют характерную плотность перехода «металл-диэлектрик» и температуру перехода от однократно ионизованного газа к плазме со средним зарядом Z_V в (3.8.11). Численные значения параметров УРС T_g , β_l , β_0 , β_m , T_h , T_g , γ_0 , γ_m , δ_d выбираются из условий наилучшего описания экспериментальных данных о свойствах плазмы и результатов расчетов по теоретическим моделям.

3.9. ПЛАВЛЕНИЕ

Термодинамически равновесным состоянием твердого тела является кристаллическое состояние. В твердом теле каждый атом колеблется около положения равновесия с ам-

плитудой, много меньшей среднего расстояния δ между атомами. Согласно [49] среднее время колебаний атома возле положения равновесия определяется уравнением

$$\tau = \tau_0 e^{Q_a / kT}$$

где τ_0 – период колебаний, зависящий от δ , Q_a – энергия «активации». Поколебавшись около одного положения равновесия в течение времени τ , атом перескакивает в одно из соседних положений равновесия на расстояние δ . Таким образом, атом блуждает по кристаллу со средней скоростью $U = \delta / \tau$. При $T \rightarrow 0$ время «оседлости» атома стремится к бесконечности и т.о. правильная кристаллическая структура при $T = 0$ несовместима с процессом диффузии. При $T > 0$ диффузия атома может происходить путем коллективной пересадки нескольких атомов, либо путем перехода атома из узла решетки в соседнее междоузлие, либо из междоузлия в междоузлие. Такие атомы называются диссоциированными [49]. В том месте, откуда перескочил атом, образуется «дырка», которая в дальнейшем может быть занята другим атомом. Концентрация диссоциированных атомов, а значит и степень беспорядка в кристалле, резко возрастает с повышением температуры.

Жидкость является фазой, занимающей промежуточное состояние между твердым телом и газом. При повышении температуры или удельного объема ее свойства изменяются от свойств кристалла к свойствам газа. Рентгенографические исследования структуры жидкостей показывают, что при температурах, близких к температуре плавления, расположение частиц в жидкости оказывается сходным с тем, какое они занимают в кристалле [50]. Вблизи температуры плавления жидкость не является аморфной, а представление об аморфности жидкости является лишь идеализацией, относящейся к предельному случаю очень высоких температур. Аргументом в пользу наличия потенциального взаимодействия атомов в жидкости является ее свойство выдерживать большие отрицательные давления, величина которых уменьшается с повышением температуры.

С этими рассуждениями прекрасно согласуются многочисленные экспериментальные данные, приведенные в [51], согласно которым в плоскости P, T существует линия, отделяющая жидкое состояние от твердых фаз. При приближении к этой линии шаровая часть тензора напряжений – давление меняется слабо, а компоненты дивергента тензора напряжений, ответственные за напряжения сдвига, сильно уменьшаются. При этом изменяется форма зависимости касательных напряжений от деформаций сдвига. В твердых телах в окрестности линии плавления они связаны уравнениями пластичности, а в жидкости – уравнениями вязкости. Непрерывность перехода от твердого тела к жидкости количественно означает, что второй инвариант тензора упругих напряжений на линии плавления становится существенно меньше второго инварианта тензора вязких напряжений.

В работах Л.Ландау [52] показано, что плавление является процессом, не имеющим критических точек. Это означает, что при больших давлениях и малых температурах в окрестности зависимости $P_x(\delta)$ вещество находится в кристаллическом состоянии. Экспериментальные измерения температуры и других величин за фронтом ударной волны [53], [54] показали, что ударная адиабата при пересечении с областью плавления претерпевает изломы. По изломам экспе-

риментальной $D(U)$ зависимости предложен [55] способ нахождения области плавления в переменных P, V .

Для описания линии плавления в переменных P, T чаще всего применяют уравнение Линдемайна [56]

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_{пл} = \frac{2T}{\delta} \left(\Gamma_j(\delta) - \frac{1}{3} \right), \quad (3.9.1)$$

где $\Gamma_j(\delta)$ определяется уравнением (3.7.6). Поскольку $\Gamma_j(\delta) > \frac{1}{3}$ в промежутке $0 < \delta < \infty$, то температура плавления

монотонно возрастает при сжатии и убывает при разрежении вещества. Для УРС, в котором $\Gamma_j(\delta)$ определяется уравнением (3.7.10), уравнение (3.9.1) можно проинтегрировать

$$T_{пл} = C \delta^{2/3} \exp(-2\varphi(\delta)),$$

где $\varphi(\delta)$ определяется уравнением (3.7.12). Постоянная интегрирования C находится в точке $P = 10^{-4}$ ГПа, $T = T_{пл 0}$, $\rho = \rho_{пл 0}$. Если все постоянные коэффициенты в УРС определены, то $\rho_{пл 0}$ находится из уравнения

$$P_{пл}(\delta_{пл 0}) + P_{пк}(\delta_{пл 0}) + P_{тя}(\delta_{пл 0}, T_{пл 0}) + P_{тс}(\delta_{пл 0}, T_{пл 0}) - 10^{-4} \text{ ГПа} = 0$$

по заданной (известной) температуре плавления при нормальном давлении. После определения C уравнение границы твердой фазы принимает вид

$$T_{пл} = T_{пл 0} \left(\frac{\delta}{\delta_{пл 0}} \right)^{2/3} \exp(2\varphi(\delta_{пл 0}) - 2\varphi(\delta)), \quad (3.9.2)$$

Обозначим экстенсивные величины на границе твердой фазы индексом «пл т» (плавление твердого тела). Зависимости $\delta_{пл т}(T_{пл т})$, $E_{пл т}(T_{пл т})$ и $P_{пл т}$ находятся в результате решения уравнения (3.9.2) и уравнений

$$\begin{aligned} P_{пл т} &= P_{п}(\delta_{пл т}) + P_{пк}(\delta_{пл т}) + \\ &+ P_{тя}(T_{пл т}, \delta_{пл т}) + P_{тс}(T_{пл т}, \delta_{пл т}) \\ E_{пл т} &= E_{п}(\delta_{пл т}) + E_{пк}(\delta_{пл т}) + \\ &+ E_{тя}(T_{пл т}, \delta_{пл т}) + E_{тс}(T_{пл т}, \delta_{пл т}) \end{aligned}$$

Таким образом, граница между твердым телом и смесью твердого тела с жидкостью определена во всем диапазоне температур и давлений.

Описание плавления не является завершенным без определения границы между жидкостью и смесью жидкости с твердым телом.

Плавление представляет собой фазовый переход первого рода. Условия равновесия фаз в области плавления имеют вид

$$P_T = P_{ж}, T_T = T_{ж}, \quad (3.9.3)$$

$$G = E_T + P_T V_T - T_T S_T = E_{ж} + P_{ж} V_{ж} - T_{ж} S_{ж}. \quad (3.9.4)$$

Далее индексы у P и T в области плавления в силу (3.9.3) опускаются. На границе жидкости со смесью нужно найти функции $E_{ж}(\delta_{ж}, T)$, $\delta_{ж}(T)$, $S_{ж}(\delta_{ж}, T)$. Теплота плавления определяется уравнением

$$q = T(S_{ж} - S_{т}) \quad (3.9.5)$$

Производная потенциала Гиббса $G(P, T)$ по T вдоль линии плавления имеет вид

$$\frac{dP_{пл}}{dT} = \frac{S_{ж} - S_{т}}{V_{ж} - V_{т}} \quad (3.9.6)$$

Из (3.9.5) и (3.9.6) следует уравнение для удельного объема жидкости, выраженного через теплоту плавления

$$V_{ж} = V_{т} + q / \left(T \frac{dP_{пл}}{dT} \right) \quad (3.9.7)$$

Теплота плавления q , согласно [27], пропорциональна температуре плавления

$$q = q_0 T_{пл} / T_{пл0} \quad (3.9.8)$$

где q_0 и $T_{пл0}$ экспериментально определяются при нормальном давлении $P_0 = 10^{-4}$ ГПа. Из (3.9.7) и (3.9.8) следует зави-

симость удельного объема жидкости от температуры на линии плавления $P(T)$

$$V_{ж}(T) = V_{т}(T) + q_0 / \left(T_{пл0} \frac{dP_{пл}}{dT} \right)$$

Зависимости $E_{ж}(T)$ и $S_{ж}(T)$ на границе жидкости и смеси Т + Ж получаются из (3.9.4), (3.9.5), (3.9.7), (3.9.8) и имеют вид

$$E_{ж}(T) = E_{т}(T) + \frac{q_0}{T_{пл0}} \left(T - P / \left(\frac{dP_{пл}}{dT} \right) \right) \quad (3.9.9)$$

$$S_{ж}(T) = S_{т}(T) + q_0 / T_{пл0} \quad (3.9.10)$$

Уравнения (3.9.9), (3.9.10) определяют также и свободную энергию жидкости на линии плавления

$$F_{ж}(T) = E_{ж}(T) - TS_{ж}(T)$$

3.10. ЖИДКОСТЬ

Температура жидкости не может быть ниже температуры в тройной точке T_a , где совпадают температуры и давления твердого тела, жидкости и газа. Область существования жидкой фазы ограничена со стороны больших плотностей – линией плавления, со стороны малых плотностей – линией испарения и со стороны больших давлений – критической изотермой. В отличие от твердого тела частицы жидкости (атомы, молекулы) не связаны с неподвижными центрами колебаний. Они перемещаются, хотя и не так свободно, как в газах. Частота перемещений частиц жидкости может быть выражена приближенной формулой

$$v = v_0 \exp(-q / KT),$$

где q – энергия активации. Жидкость не может находиться при $T = 0$, как твердое тело. Поэтому вклад потенциального взаимодействия частиц во внутреннюю энергию играет в жидкости более слабую роль, чем в твердом теле при низких температурах. По этой причине могут не изменяться энергия и давление нулевых колебаний. Можно также считать, что при плавлении энергия и давление электронов в жидкости и твердом теле отличаются мало. Таким образом, построение УРС жидкости ограничивается тепловой составляющей энергии и давления ядер.

При построении УРС жидкости необходимо учитывать, что на линии плавления уже известны зависимости $V_{ж}(T)$, $S_{ж}(T)$, $E_{ж}(T)$, $P(T)$, $F_{ж}(T)$. Излагать ниже УРС жидкой фазы рассмотрен и подробно обоснован в [44–48]. Потенциальное взаимодействие атомов, нулевые колебания и вклад электронов описываются так же, как в твердой фазе. Тепловой вклад атомов в свободную энергию жидкой фазы состоит из двух слагаемых и имеет вид

$$F(\delta, T) = F_a(\delta, T) + F_b(\delta, T) \quad (3.10.1)$$

Первое слагаемое в (3.10.1) $F_a(\delta, T)$ учитывает эффекты ангармонизма, второе $F_b(\delta, T)$ обеспечивает правильный ход кривой плавления. Ответственная за ангармонизм часть свободной энергии $F_a(\delta, T)$ задана уравнением

$$F_a(\delta, T) = \frac{3RT}{2} \left(1 + \frac{\delta T_a}{(\delta + \delta_a)(T + T_a)} \right) \ln(0_a(\delta, T) / T) \quad (3.10.2)$$

где

$$0_a(\delta, T) = T_a \delta^{2/3} \frac{0_{a1}(\delta) + T}{T_a + T} \quad (3.10.3)$$

$$0_{a1}(\delta) = 0_c \exp \left(\frac{\left(\gamma_{a0} - \frac{2}{3} \right) (B_a^2 + D_a^2)}{B_a} \arctg \left(\frac{D_a + \ln \delta}{B_a} \right) \right) \quad (3.10.4)$$

Входящие в (3.10.2–3.10.4) постоянные величины T_a , δ_a , 0_c , γ_{a0} , B_a , D_a определяются из условий наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по ударному сжатию сплошных и пористых образцов. Выбором T_a , δ_a – определяются характерные температура и безразмерная плотность перехода к теплоемкости идеального газа.

Составляющая свободной энергии F_b должна обеспечивать экспериментальные значения скачков энтропии и удельного объема при плавлении при нормальном давлении и уменьшаться с уменьшением безразмерной плотности в газовой фазе. С ростом δ оптимальный вклад F_b в свободную энергию также убывает. С учетом этих требований $F_b(\delta, T)$ берется в виде

$$F_b(\delta, T) = 3R \left(\frac{2\delta^2 \delta_{ж} T_{ж}}{\delta_{ж}^3 + \delta^3} \left(C_{ж} + \frac{3}{5} A_{ж} \delta_{ж}^{-2/3} (\delta^{5/3} - \delta_{ж}^{5/3}) \right) + (B_{ж} - C_{ж}) T \right)$$

Постоянные $A_{ж}$, $B_{ж}$, $C_{ж}$, а так же $T_{ж}$, $\delta_{ж}$ – температура и сжатие жидкости на кривой плавления определяются условиями равновесия фаз (3.9.3), (3.9.4) при нормальном давлении.

Ядерные члены в УРС жидкости могут быть построены [42] на основе удельной внутренней энергии ядер, которая выбирается в виде

$$E(\delta, T) = E_{\text{яд}}(\delta, T) + E_b(\delta).$$

Давление жидкости, соответственно, имеет вид

$$P(\delta, T) = P_{\text{яд}}(\delta, T) + P_b(\delta).$$

Первые слагаемые в этих выражениях берутся в виде (3.7.4), (3.7.5) с функциями $\Gamma(\delta)$ и $\Theta(\delta)$ в виде (3.7.10), (3.7.11). Для вторых слагаемых используется выражение

$$F_b(\delta, T) = \frac{6R\delta^2\delta_{\text{ж}}T_{\text{ж}}}{\delta_{\text{ж}}^3 + \delta^3} \left(A_{\text{ж}} + \frac{3}{5} B_{\text{ж}}\delta_{\text{ж}}^{-2/3} (\delta^{5/3} - \delta_{\text{ж}}^{5/3}) \right),$$

$$P_b = \rho_{0\text{k}} \delta \Gamma_b(\delta) E_b.$$

$$\Gamma_b(\delta) = 2 - \frac{3\delta^3}{\delta_{\text{ж}}^3 + \delta^3} + \frac{B_{\text{ж}}\delta^{5/3}\delta_{\text{ж}}^{-2/3}}{A_{\text{ж}} + \frac{3}{5} B_{\text{ж}}\delta_{\text{ж}}^{-2/3} (\delta^{5/3} - \delta_{\text{ж}}^{5/3})}.$$

3.11. ИСПАРЕНИЕ

При температурах выше критической жидкая фаза непрерывно на критической изотерме переходит в газ. Такой переход обеспечивается формой уравнения состояния жидкости. Наиболее просто процесс испарения описывается уравнением состояния Ван-дер-Ваальса [42, 57]. В области смеси жидкости и пара изотермы имеют промежутки, где состояние вещества неустойчиво, т.к. $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$. Границы области

смеси жидкости и пара определяются правилом Максвелла

$$\int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{г}}} P(V, T) dV = P_{\text{г}}(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}),$$

3.12. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ ФАЗ

В уравнениях состояния, описывающих фазовые переходы, на плоскости термодинамических переменных появляются области, где вещество находится в двухфазном состоянии. Границы этих областей определяются уравнениями фазового равновесия в виде равенства давлений, температур и термодинамических потенциалов Гиббса фаз

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad E_1 + P_1V_1 - T_1S_1 = E_2 + P_2V_2 - T_2S_2. \quad (3.12.1)$$

Уравнения (3.12.1) определяют кривую равновесия фаз $P = P(T)$, поскольку в переменных P, T область двухфазных состояний вырождается в линию, а уравнение состояния $P = P(\rho, T)$ для смеси вырождается в функцию одной переменной $P = P_{\text{р}}(T)$. На границах области смеси фаз заданы зависимости $P(T), V_1(T), V_2(T), E_1(T), E_2(T), S_1(T), S_2(T), C_{V1}(T), C_{V2}(T)$.

В равновесной смеси фаз удельный объем связан с $V_1(T)$ и $V_2(T)$ уравнением

$$V = \eta V_1(T) + (1 - \eta) V_2(T), \quad (3.12.2)$$

где η – массовая концентрация первого компонента. Из (3.12.2) следует выражение для η

$$\eta = \frac{V - V_2(T)}{V_1(T) - V_2(T)}. \quad (3.12.3)$$

На микроуровне излучение рассматривается как совокупность фотонов или световых квантов, энергия которых связана с частотой электромагнитного поля. Фотоны излучаются или поглощаются при переходе электронов с одного энергетического уровня на другой в атомах, молекулах,

где $P_{\text{р}}$ – равновесное давление смеси. Граница области смеси со стороны больших δ отделяет смесь от жидкости, со стороны меньших δ – от газа.

Со стороны давлений, меньших давления $P_{\text{Л}}$ в тройной точке, смесь жидкости и пара граничит со смесью твердого тела и пара. Границей области смеси Ж + П является линия $T_{\text{Л}} = \text{const}$ (температура в тройной точке). В переменных P, V в области $T < T_{\text{Л}}$ находится смесь пара и твердого тела. Наличием этой области объясняется возможность сублимации твердого тела.

Среди термодинамических функций две являются независимыми. Поэтому определение термодинамических функций в области смеси зависит от выбора независимых функций.

Если независимыми являются удельный объем и температура, то из граничных функций и линии равновесия находятся $P, V_1, V_2, E_1, E_2, C_{V1}, C_{V2}, S_1, S_2$. Затем из уравнения (3.12.3) находится массовая концентрация η . Остальные термодинамические функции определяются уравнениями

$$E = \eta E_1(T) + (1 - \eta) E_2(T)$$

$$C_V = \eta C_{V1}(T) + (1 - \eta) C_{V2}(T)$$

$$S = \eta S_1(T) + (1 - \eta) S_2(T) \quad (3.12.4)$$

В случае, если независимыми являются удельный объем V и удельная внутренняя энергия E , температура T находится из уравнения

$$E(V_2(T) - V_1(T)) - E_1(T)(V_2(T) - V) - E_2(T)(V - V_1(T)) = 0.$$

Затем из уравнения равновесия определяется $P(T)$. Остальные величины определяются уравнениями (3.12.3) и (3.12.4). Оба изложенных выше способа построения уравнения состояния смеси фаз подробно рассмотрены в [58].

3.13. ИЗЛУЧЕНИЕ

ионах, электронно-ионной плазме. При поглощении фотона происходит возбуждение атома, молекулы и т.д. Для того, чтобы произошло испускание кванта, атом должен находиться в возбужденном состоянии. Способность атома излучать фотоны возрастает с температурой. Вклад излучения в дав-

ление и энергию становится существенным при $T > 10^4$ К. Поскольку уравнение состояния описывает равновесные состояния вещества на макроуровне, то $P_{\text{изл}}$ и $E_{\text{изл}}$ являются характеристиками излучения, находящегося в тепловом равновесии с ядрами, электронами и любыми другими структурными элементами плазмы. Согласно [59] давление и энергия излучения имеют вид

$$P_{\text{изл}} = \frac{4\sigma T^4}{3c}, \quad E_{\text{изл}} = \frac{4\sigma T^4}{\rho c},$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана, c – скорость света. С термодинамической точки зрения равновесное излучение можно рассматривать как идеальный газ с показателем адиабаты $\gamma = 4/3$.

3.14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адекватное описание термодинамических характеристик вещества с помощью уравнений состояния является необходимым условием обеспечения точности математического моделирования отклика вещества на динамические воздействия. Под динамическим воздействием понимается мощное лазерное или рентгеновское излучение, электронные, ионные или нейтронные потоки, взрывы плотных взрывчатых составов. При этом, как правило, возникает плазма, моделирование физических свойств которой необходимо для реализации ряда проектов импульсного термоядерного синтеза, создания противометеоритной защиты космических аппаратов, для моделирования процессов плазмохимии, ядерной и взрывной обработки материалов, разработки магнетогидродинамических генераторов.

В первые годы XXI века из-за бурного роста возможностей вычислительной техники, производительность которой достигла 10^{12} операций в секунду, сложилась парадоксальная ситуация, когда точность физических моделей ниже точности вычислений. Выходом из этой ситуации является создание физических моделей следующего поколения. Они должны моделировать не только равновесные состояния вещества, включая фазовые переходы, но также и неравновесные процессы.

Рассмотренные в данной работе уравнения состояния и способы их построения отражают уровень конца XX, начала XXI веков и являются, безусловно, стартовой площадкой для создания новых физических моделей.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ №07-01-00378, №07-01-96011.

Список литературы

1. Кудрин Л.П. Статистическая физика плазмы. – М.: Атомиздат, 1974.
2. Хора Х. Физика лазерной плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
3. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1984. – 592 с.
4. Жданов В.М. Явления переноса в многокомпонентной плазме. – М.: Энергоатомиздат, 1982.
5. Кучеренко В.И., Павлов Г.А., Грязнов В.К., Сон Э.Е., Фортвов В.Е. Теплофизические свойства плазмы смеси гелия с водородом в интервале температур 2800–30000 К и давлений 1–100 атм. // Препринт ИХФ. – Черноголовка, 1978. – 28 с.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Плазма – четвертое состояние вещества. – М.: Госатомиздат, 1961.
7. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Модели неидеальности плазмы // Препринт №16 Институт прикладной математики. – Москва, 1989. – 35 с.
8. Куропатенко В.Ф. Мезомеханика однокомпонентных и многокомпонентных материалов // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т.4, №3. – С.49–55.
9. Цицматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. – М.: Наука, 1978.
10. Куропатенко В.Ф. Модель многокомпонентной среды // ДАН РФ. – 2005. – Т.403, №6. – С.761–763.
11. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. – М.: Мир, 1980.
12. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. – М.: Наука, 1967.
13. Струминский В.В. Механика неоднородных сред // Молекулярная газодинамика и механика неоднородных сред. Сб. трудов отделения механики АН СССР. – М.: Наука, 1990. – 263 с.
14. Куропатенко В.Ф. Обмен импульсом и энергией в неравновесных многокомпонентных средах // ПИМТФ. – 2005. – Т.46, №1. – С.7–15.
15. Kurapatenko V.F. Multi-Component Multiphase Compressible Hydrodynamics: Current State // Zababakhin Scientific Talks. – 2005. American Institute of Physics. – New York, 2006. – pp.39–48.
16. Grad H. Comm. Pure and Appl. Math., 1949. – V.2. – p.331 (Рус. перевод в кн. Механика. – 1952. – Вып. 4(14). – 71 с.; Вып.5(15). – 61 с.)
17. Grad H. Jn: Handbuch der Physik, Berlin, Springer Verlag, 1956. – Bd.12. – p.205 (Рус. перевод в кн. Термодинамика газов. Под ред. Зуева В.С. – М.: Машиностроение, 1970).
18. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
19. Калиткин Н.Н. О термодинамических асимптотиках моделей вещества в экстремальных условиях // Препринт. Институт прикладной математики АН СССР. – Москва, 1986. – №43 – 25 с.
20. Landau L.D., Lifshitz E.M. Квантовая механика. – М.: Физматгиз, 1963.
21. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. Электронные энергетические спектры и уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // УФН. – 1970. – Т.100, вып.2. – С.193–324.
22. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Модифицированная модель Хартри-Фока-Слутера для веществ с заданной температурой и плотностью // ВАИТ, серия Методики и программы численного решения задач маг. физики. – 1979. – Вып.4(6) – С.16–24 и 27–25.
23. Силько Г.В. Использование метода самосогласованного поля для расчета термодинамических функций электронов в простых веществах // ТВТ. – 1983. – Т.21, вып.6. – С.1041–1052.
24. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Квантостатистическое уравнение состояния // Физика плазмы. – 1976. – Т.2, вып.5. – С.858–868.
25. Бушман А.В., Фортвов В.Е. Модели уравнения состояния вещества // Успехи физ. наук. – 1983. – т.140, вып.2. – С.177–232.
26. Фортвов В.Е. Динамические методы в физике плазмы // ИХФ АН СССР. – Черноголовка, 1980.; УФН. – 1982. – Т.138. – С.361.
27. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. – М.: Наука, 1968.
28. Борн М., Хуан Куинь. Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: ИЛ, 1958.

29. Борн М., Генерт-Майер М. Теория твердого тела. – ОНТИ, 1938.
30. Альтиулер В.Е. Применение ударных волн в физике высоких давлений // Успехи физич. наук. – 1965. – Т.85, вып.2. – С.197–257.
31. Кормер С.Б., Урлин В.Д. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений // ДАН СССР. – 1960. – Т.131, №3. – С.542–543.
32. Кормер С.Б., Урлин В.Д., Попова Л.Т. // Физика твердого тела. – 1961. – 3. – С.2131.
33. Lennard-Jones J.E. Proc. Roy. Soc. A, 106, 1924.
34. Murnaghan F.D. Finite deformation of elastic solid. – N.Y., 1951.
35. Murnaghan F.D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, v.30, 1944, pp.244–247.
36. Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // Phys. Rev. – 1947. – v.71. – pp.809–824.
37. Birch F. Elasticity and constitution of the earth's interior // J. Geophys. Res. – 1952. – v.57. – pp.227–286.
38. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures // J. Geophys. Res. – 1978. – v.83. – pp.1257–1268.
39. Pasafar G., Manson E.A. Universal equation of state for compressed solids // Phys. Rev. – 1978. – v.49. – pp.4427–4430.
40. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. – М.: Мир, 1965.
41. Дебай П. Избранные труды. Статьи 1909–1965 гг. – Ленинград: Наука, 1987.
42. Куропатенко В.Ф. Модели механики сплошных сред. – Челябинск: Чел.ГУ, 2007. – 302 с.
43. Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.И. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // ЖЭТФ. – 1962. – Т.42, вып.3. – С.686–702.
44. Альтиулер Л.В., Буциман А.В., Жерноклетов М.В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. – 1980. – Т.78, вып.3. – С.741–759.
45. Буциман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. – Черноголовка. ИХФ, 1988. – 200 с.
46. Буциман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е. Модели широкодиапазонных уравнений состояния веществ при высоких плотностях веществ // Препринт ИВТ АН СССР. – М., 1990. – №6-287. – 42 с.
47. Фортвов В.Е. Динамические методы в физике плазмы. Изэнтропическое расширение металлов, генерация сверхплотной плазмы и о плазменных фазовых переходах // Препринт ИХФ АН СССР. – Черноголовка, 1981. – 34 с.
48. Буциман А.В., Грязнов В.К., Канель Г.И., Ни А.Л., Сугак С.Г., Фортвов В.Е. Динамика конденсированных сред при интенсивных импульсных воздействиях. Термодинамические свойства материалов при высоких давлениях и температурах // Препринт ИХФ АН СССР. – Черноголовка, 1983. – 48 с.
49. Френкель Я.И. Статистическая физика. – М.Л. Изд. АН СССР, 1948. – 760 с.
50. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.Л. Изд. АН СССР, 1945. – 460 с.
51. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 191 с.
52. Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. – 1937. – Т.7. – С.627.
53. Кормер С.Б. Оптические исследования свойств ударносжатых конденсированных диэлектриков // УФН. – 1968. – Т.94. – С.641.
54. Urtiev P.A., Grover R. // J. Appl. Phys. – 1977. – v.48. – p.1122.
55. Carter W.J., Fritz J.N., Marsh S.P., McQueen R.G. // J. Phys. and Chem. Sol. – 1975. – v.36. – p.741.
56. Lindemann F.A. Über die Berechnung molecularer Eigenfrequenter. // Phys. Z., 11. 1910, – 609 с.
57. Рабоченко И.В. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1965. – 479 с.
58. Куропатенко В.Ф. Уравнения состояния в математических моделях механики и физики // Математическое моделирование. – 1992. – Т.4, №12. – С.112–136.
59. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Физ. мат. лит., 1963. – 622 с.