

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ С ЭФФЕКТИВНЫМ УЧЕТОМ ИОНИЗАЦИИ. ЧАСТЬ 1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Д. Г. Гордеев, Л. Ф. Гударенко, А. А. Каякин, В. Г. Куделькин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, г. Саров Нижегородской обл.

E-mail: Gud@vniief.ru

Описана полуэмпирическая модель уравнения состояния, ориентированная на описание термодинамических свойств металлов в широкой области состояний. В составляющих для учета вклада в давление и энергию термически возбужденных электронов эффективно учитывается влияние на поведение термодинамических функций снятия вырождения электронного газа и ионизации. Вклад атомов при низких температурах описывается моделью Дебая. С увеличением температуры реализован переход к модели идеального одноатомного газа.

Современные теоретические модели уравнений состояния (УРС) позволяют проводить вычисление термодинамических характеристик вещества лишь на отдельных участках фазовой плоскости. Ввиду принципиальных трудностей последовательного теоретического подхода при создании термодинамических моделей используются определенные допущения и упрощения. Эти упрощения не являются универсальными, так как относительная значимость физических факторов, определяющих термодинамику, отличается в областях с разной температурой и плотностью.

Общепринятый подход при построении уравнений состояния, ориентированных на использование в прикладных расчетах, состоит в разработке полуэмпирических моделей. В этих моделях вид функциональных зависимостей устанавливается с привлечением физических представлений и допущений о поведении вещества, а совокупность экспериментальных и расчетных данных используется для определения конкретных численных значений свободных параметров в этих зависимостях. В полуэмпирических моделях неточность правдоподобных физических представлений компенсируется введением в модель свободных параметров.

Представленная в данной работе модель получена в результате модификации модели уравнения состояния, описанного в работах [1, 2]¹. При модификации усовершенствованы алгоритмы расчета вклада в давление и энергию электронов – введены соотношения, эффективно учитывающие влияние ионизации на поведение термодинамических функций.

В данной модели, как и во многих современных полуэмпирических моделях УРС, свободная энергия представлена в виде трех слагаемых:

$$F(\rho, T) = E_x(\rho) + F_p(\rho, T) + F_e(\rho, T), \quad (1)$$

где ρ – плотность; $E_x(\rho)$ – потенциальная («холодная») составляющая энергии; $F_p(\rho, T)$ – тепловая («решеточная») составляющая свободной энергии, связанная с тепловым движением атомов (ядер); $F_e(\rho, T)$ – тепловая составляющая, учитывающая движение термически возбужденных электронов.

Зная выражения для свободной энергии, можно получить и выражения для давления, удельной энергии и энтропии следующим образом:

$$P(\rho, T) = \rho^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_T; \quad E(\rho, T) = F(\rho, T) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho; \quad (2)$$

$$S(\rho, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_\rho.$$

При этом полученные выражения $P(\rho, T)$ и $E(\rho, T)$ будут удовлетворять основному термодинамическому тождеству.

В приведенных ниже выражениях для каждой из составляющих (1) вместо плотности ρ используется

безразмерный параметр $\delta = \frac{\rho}{\rho_0}$, характеризующий отношение текущей плотности к плотности при нормальных условиях.

Потенциальные составляющие в давлении и энергии. Из условия термодинамической согласованности следует, что потенциальные составляющие P_x и E_x с точностью до константы E_{x0} связаны соотношением:

$$E_x(\delta) = E_{x0} + \frac{1}{\rho_0} \int_1^\delta \frac{P_x(\tau)}{\tau^2} d\tau. \quad (3)$$

¹ В библиотеке уравнений состояния ВНИИЭФ это уравнение имеет название РОСА-М.

В зависимостях $P_x(\delta)$, используемых в данной модели, выделены три участка: $0 \leq \delta < 1$; $1 \leq \delta \leq \delta_c$; $\delta > \delta_c$, где δ_c – значение относительного сжатия в точке перехода от зависимости $P_x(\delta)$, используемой в диапазоне $1 \leq \delta \leq \delta_c$, к зависимости $P_x(\delta)$, рассчитанной в области сверхвысоких давлений и плотностей по выбранной теоретической модели УРС.

В диапазоне $0 \leq \delta < 1$ для представления потенциального давления используется аналитическая зависимость:

$$P_x(\delta) = a\delta^{n+1} + b\delta^{m+1} + c\delta^{l+1}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует выражение для расчета потенциальной энергии:

$$E_x(\delta) = \frac{1}{\rho_0} \left[a \frac{\delta^n}{n} + b \frac{\delta^m}{m} + c \frac{\delta^l}{l} \right] - \frac{1}{\rho_0} \left[\frac{a}{n} + \frac{b}{m} + \frac{c}{l} \right] + E_{x0}. \quad (5)$$

Потребуем, чтобы для зависимостей P_x и E_x в диапазоне $0 \leq \delta \leq 1$ выполнялись следующие условия:

$$P_x|_{\delta=1} = P_{x0}; \quad P_x|_{\delta=0} = 0; \quad P_x|_{\delta < 1} < 0; \quad E_x|_{\delta=1} = E_{x0}; \quad (6)$$

$$E_x|_{\delta=0} = Q_{св}; \quad \left. \frac{dP_x}{d\delta} \right|_{\delta=1} = P'_{x0}; \quad \left. \frac{d^2P_x}{d\delta^2} \right|_{\delta=1} = P''_{x0}.$$

Последние два условия означают сшивку потенциального давления до второй производной с расчетами по формулам, предназначенным для описания потенциальных составляющих на участке $1 \leq \delta \leq \delta_c$. P'_{x0} , P''_{x0} – соответственно первая и вторая производные, вычисленные по этим формулам в точке $\delta = 1$; $Q_{св}$ – энергия связи вещества.

При $\delta = 1$ давление в веществе нормируется на нормальные условия $\rho = \rho_0$, $P_0 = 10^4$ ГПа, $T = 293$ К. Значение потенциального давления в точке $\delta = 1$ определяется разностью: $P_0 - P_T(\delta = 1, T = 293 \text{ К})$, где $P_T = P_p + P_e$. Значение $P_x = 0$ будет достигаться в точке $\rho = \rho_{0k}$. Константа E_{x0} в (3) выбирается из условия $E_x(\rho = \rho_{0k}) = 0$.

Из условий (6) получены формулы для расчета части свободных параметров выражений (4) и (5):

$$n = \frac{P''_{x0} - P'_{x0}(m+l+1) + P_{x0}(l+1)(m+1)}{P'_{x0} - \rho_0(Q_{св} - E_{x0})ml - P_{x0}(m+l+1)};$$

$$a = \frac{n}{(n-l)(n-m)} \left[P'_{x0} - \rho_0(Q_{св} - E_{x0})ml - P_{x0}(m+l+1) \right];$$

$$b = \frac{m}{(m-l)(m-n)} \left[P'_{x0} - \rho_0(Q_{св} - E_{x0})nl - P_{x0}(n+l+1) \right];$$

$$c = P_{x0} - a - b.$$

$Q_{св}$ связана с другими параметрами зависимости $E_x(\delta)$ (5) соотношением:

$$Q_{св} = E_{x0} - \frac{1}{\rho_0} \left[\frac{a}{n} + \frac{b}{m} + \frac{c}{l} \right].$$

Свободными (подгоночными) параметрами зависимостей (4), (5) являются параметры m и l . Их значения могут быть определены из условия наилучшего описания критической точки двухфазной области жидкость–пар, точки кипения и данных, полученных в ударно-волновых экспериментах при исследовании изэнтроп расширения и ударных адиабат сильно пористых образцов.

В диапазоне $1 \leq \delta \leq \delta_c$ потенциальные составляющие на стадии подбора параметров УРС рассчитываются в табличном виде. Опишем процедуры определения табличной зависимости $P_x(\delta)$ в диапазоне $1 \leq \delta \leq \delta_c$ и ее аппроксимации.

При разработке уравнения состояния конкретного вещества часто используется его основная ударная адиабата (ударная адиабата образцов вещества с нормальной начальной плотностью). Обычно она представляет собой полученную в результате расчетов или аппроксимации экспериментальных данных определенного вида аналитическую зависимость, связывающую скорость фронта ударной волны с массовой скоростью за фронтом – $D(U)$ зависимость. Из этой зависимости с использованием законов сохранения устанавливается связь между давлением и плотностью за фронтом ударной волны. В рассматриваемой нами модели УРС (1), как и практически во всех полуэмпирических моделях, давление можно представить как сумму потенциальной и тепловой составляющих. Если заданы параметры тепловых составляющих УРС, то потенциальные составляющие в области, где известна ударная адиабата, могут быть определены в табличном виде как результат решения дифференциального уравнения.

Воспользуемся уравнением Гюгионо:

$$E_T - E_0 = (P_T + P_0) \frac{k\delta - 1}{2\rho_0\delta}; \quad (7)$$

законом сохранения импульса:

$$P_T = P_0 + \rho_0 D U \frac{1}{k}; \quad (8)$$

законом сохранения массы:

$$\delta = \frac{D}{(D-U)k}, \quad (9)$$

где $k = \rho_0/\rho_{00}$ – коэффициент пористости вещества; D – скорость фронта ударной волны; U – массовая скорость за фронтом; P_T , E_T – давление и энергия на фронте ударной волны.

Уравнения (7)–(9) дополняются ударной адиабатой вещества в виде аналитической $D(U)$ зависимости любого вида. Уравнения (1), (2) и (7)–(9) позволяют составить дифференциальное уравнение для определения температуры T за фронтом ударной волны.

Учитывая, что на ударной адиабате $P(\delta, T) = P_\Gamma(\delta)$, $E(\delta, T) = E_\Gamma(\delta)$, получаем два уравнения

$$P_\Gamma(\delta) = \rho_0 \delta^2 E'_x(\delta) + P_T(\delta, T); \quad (10)$$

$$E_\Gamma(\delta) = E_x(\delta) + E_T(\delta, T). \quad (11)$$

Продифференцировав (11) по ρ вдоль ударной адиабаты с использованием (10), получим обыкновенное дифференциальное уравнение относительно температуры $T(\rho)$ на ударной адиабате:

$$\left(\frac{dT}{d\delta}\right)_\Gamma = \frac{E'_\Gamma(\delta) - \left(\frac{\partial E_T}{\partial \delta}\right)_T - \frac{P_\Gamma(\delta) - P_T(\delta, T)}{\rho_0 \delta^2}}{\left(\frac{\partial E_T}{\partial T}\right)_\delta}, \quad (12)$$

$(T(\delta=1) = 293\text{K}).$

В результате решения уравнения (12) находится таблица значений температуры и плотности вдоль ударной адиабаты (T_k, δ_k). В точках, где вычислена температура, потенциальные составляющие рассчитываются по формулам:

$$P_{x_k}(\delta_k) = P_\Gamma(\delta_k) - P_T(\delta_k, T_k); \quad (13)$$

$$E_{x_k}(\delta_k) = E_\Gamma(\delta_k) - E_T(\delta_k, T_k).$$

Уравнение (12) может использоваться для любой модели уравнения состояния, позволяющей выполнять расчеты термодинамических функций по входным переменным плотность–температура. Расчеты проводятся до значения ρ_c , находящегося в диапазоне плотностей, где определена ударная адиабата.

В уравнении состояния, предназначенном для прикладных расчетов, используются не рассчитанные по формулам (12), (13) таблицы $P_{x_k}(\delta_k)$ и $E_{x_k}(\delta_k)$, а результаты аппроксимации таблицы $P_{x_k}(\delta_k)$. В данной работе таблица $P_{x_k}(\delta_k)$ аппроксимируется с использованием интерполяционных кубических сплайнов класса C^2 [3].

На участках $[\delta_i, \delta_{i+1}]$ сплайн имеет вид:

$$P_x(\delta) = P_{x_i} + h_i t [m_i + t(B_i + t A_i)], \quad (14)$$

где i – номер узла сплайна; $A_i = -2 \frac{P_{x_{i+1}} - P_{x_i}}{h_i} +$

$$+(m_{i+1} + m_i); \quad B_i = -A_i + \frac{P_{x_{i+1}} - P_{x_i}}{h_i} - m_i; \quad t = \frac{\delta - \delta_i}{h_i};$$

$h_i = \delta_{i+1} - \delta_i$; P_{x_i} – значение функции в точке δ_i .

$$m_i \equiv \left. \frac{dP_x}{d\delta} \right|_{\delta=\delta_i} - \text{коэффициенты, определяемые из}$$

условий непрерывности вторых производных в узлах. Для определения m_i необходимо задать значения пер-

вых производных $P_x(\delta)$ в точках $\delta = 1, \delta = \delta_c$, являющихся границами участка, аппроксимируемого сплайнами. Они вычисляются по заданной $D(U)$ зависимости. В точке $\delta = 1$ имеет место касание второго порядка ударной адиабаты с нормальной изэнтропой, и можно записать:

$$\left. \frac{dP_\Gamma}{d\delta} \right|_{\delta=1} = \left(\frac{\partial P}{\partial \delta} \right)_S \Big|_{\substack{\delta=1 \\ T=293}}, \text{ где } \left. \frac{dP_\Gamma}{d\delta} \right|_{\delta=1} = \rho_0 D_0^2, \\ D_0 = D(U = 0).$$

Тогда наклон холодной кривой в точке $\delta = 1$ вычисляется по формулам

$$\left. \frac{dP_x}{d\delta} \right|_{\delta=1} = \rho_0 D_0^2 - \left(\frac{\partial P_T}{\partial \delta} \right)_S \Big|_{\substack{\delta=1 \\ T=293}}.$$

В приведенных выражениях D_0 имеет смысл изэнтропической скорости звука C_0 в точке $\rho = \rho_0$ ($\delta = 1$).

В точке $\delta = \delta_c$ значение наклона холодной кривой определяется при решении дифференциального уравнения (12) по формуле:

$$\left. \frac{dP_x}{d\delta} \right|_{\delta=\delta_c} = P'_\Gamma(\delta_c) - \left(\frac{\partial P_T}{\partial \delta} \right)_T - \left(\frac{\partial P_T}{\partial T} \right)_\delta \left(\frac{dT}{d\delta} \right)_\Gamma.$$

C_0 и $P'_c = \left. \frac{dP_x}{d\delta} \right|_{\delta=\delta_c}$ являются задаваемыми пара-

метрами УРС.

Критерием выбора количества и положения узлов сплайнов, аппроксимирующих рассчитанную по (13) в табличном виде зависимость $P_{x_k}(\delta_k)$, является обеспечение в диапазоне $1 \leq \delta \leq \delta_c$ отклонения не более чем на 1 % давления, рассчитанного по сплайну (14), от давления при заданной плотности в табличной зависимости $P_{x_k}(\delta_k)$. Выполненный авторами анализ результатов расчетов для Al, Be, Ta, W и для некоторых других металлов показал, что это условие выполняется с запасом при выборе шести узлов (пяти участков) сплайнов.

С использованием (14) выражение для расчета потенциальной энергии на участке $1 \leq \delta \leq \delta_c$ записывается в виде:

$$E_x(\delta) = E_{x0} + \frac{1}{\rho_0} \left[\Phi(\delta_i, \delta) + \sum_{j=1}^i \Phi(\delta_{j-1}, \delta_j) \right], \quad (15)$$

где

$$\Phi(\delta_i, \delta) = \frac{A_i t^2}{2} + (B_i - 2A_i \tau_i) t + \\ + [m_i + \tau_i (3A_i \tau_i - 2B_i)] \ln \frac{\delta}{\delta_i} +$$

$$+ \left[\delta_i (m_i + \tau_i (A_i \tau_i - B_i)) - P_{x_i} \right] \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta_i} \right);$$

$$\delta_i < \delta \leq \delta_{i+1}, \quad \tau_i = \frac{\delta_i}{h_i}.$$

При $\delta > \delta_c$ потенциальные составляющие давления и энергии рассчитываются по алгоритму, обеспечивающему переход от зависимостей $P_x(\delta)$, $E_x(\delta)$ вида (14), (15) к зависимостям, рассчитанным по любой из теоретических моделей УРС. В данной работе авторы используют зависимости $P_x(\delta)$, $E_x(\delta)$, полученные в результате аппроксимации сплайнами расчетов по модели Томаса – Ферми с поправками (ТФП) [5].

Для обеспечения непрерывности функции $E_x(\delta)$ и ее производной в точке $\delta = \delta_c$ используется алгоритм, аналогичный реализованному в программе PANDA [4]. По данному алгоритму при $\delta \geq \delta_c$ расчет потенциальной энергии ведется по следующей формуле:

$$E_x(\delta) = (E_{\text{ТФП}}(\delta) - E_{\text{ТФП}}(\delta_c))Y(\delta) + \Delta E_x, \quad (16)$$

откуда из условия термодинамической согласованности следует формула для вычисления давления $P_x(\delta)$:

$$P_x(\delta) = P_{\text{ТФП}}(\delta)Y(\delta) + \delta^2 \rho_0 (E_{\text{ТФП}}(\delta) - E_{\text{ТФП}}(\delta_c)) \frac{dY}{d\delta}. \quad (17)$$

В (16), (17) $E_{\text{ТФП}}(\delta)$, $P_{\text{ТФП}}(\delta)$ – энергия и давление, рассчитываемые по модели ТФП [5]. Формулы (16), (17) не изменятся, если вместо модели ТФП будет использована другая модель для расчета $P_x(\delta)$ и $E_x(\delta)$ в области больших плотностей и давлений.

$Y(\delta) = 1 + (b_1 + b_2 \delta^{-\alpha} + b_3 \delta^{-2\alpha}) \delta^{-1}$ – интерполяционная функция.

Подбираемый параметр α определяет скорость приближения значений потенциального давления, рассчитанного по интерполяционной зависимости (17), к значениям, рассчитанным по теоретической модели в области больших плотностей и давлений (в нашем случае к расчетам по модели ТФП [5]). Константы ΔE_x , b_1 , b_2 и b_3 определяются из условий непрерывности функций и их производных в точке δ_c :

$$E_x(\delta_c) = E_S(\delta_c), \quad P_x(\delta_c) = P_S(\delta_c), \\ P'_x(\delta_c) = P'_S(\delta_c), \quad P''_x(\delta_c) = P''_S(\delta_c).$$

Индексом «s» обозначены значения давления и энергии, рассчитанные (по сплайнам) на участке $1 \leq \delta \leq \delta_c$; штрихом обозначены производные давления по плотности. Очевидно, что в (16) $\Delta E_x = E_S(\delta_c)$.

Тепловой вклад ядер. В данной модели вид зависимости, определяющей вклад ядер в свободную энергию, выбран таким же, как и в УРС [1, 2]. Как показала практика использования такой зависимости при разработке УРС нескольких металлов, она обладает хорошими интерполяционными свойствами и позволяет без учета изменения термодинамических функций при плавлении и полиморфных фазовых переходах непротиворечиво описать имеющиеся экспериментальные данные.

Используемая нами зависимость для $F_p(\delta, T)$ имеет вид:

$$F_p(\delta, T) = C_{V0}^p T \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\theta(\delta, T)}{T}} \right) - \frac{1}{3} D \left(\frac{\theta(\delta, T)}{T} \right) \right]. \quad (18)$$

Из (18) следуют выражения для давления и энергии:

$$P_p(\delta, T) = D \left(\frac{\theta(\delta, T)}{T} \right) \frac{2\psi_p(\delta)\Gamma_{p0}(\delta) + T\gamma_\phi}{\psi_p(\delta) + T} \rho_0 \delta T \frac{C_{V0}^p}{2}; \quad (19)$$

$$E_p(\delta, T) = D \left(\frac{\theta(\delta, T)}{T} \right) \frac{2\psi_p(\delta) + T}{\psi_p(\delta) + T} \frac{C_{V0}^p T}{2}, \quad (20)$$

где $\theta(\delta, T)$ – температура Дебая; $D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x t^3 dt e^{t-1} -$

функция Дебая. Для вычисления функции Дебая $D(x)$ применяется аппроксимация, представленная в работе [6]. Выражение для температуры Дебая выбрано в следующем виде:

$$\theta(\delta, T) = \theta_D(\delta) \sqrt{1 + T/\psi_p(\delta)}; \quad \theta_D(\delta) = \theta_D(\delta, 0).$$

Связь $\theta_D(\delta)$ с коэффициентом Грюнайзена определяется следующим образом:

$$\theta_D(\delta) = \theta_0 \exp \left(\int_1^\delta \frac{\Gamma_{p0}(x)}{x} dx \right); \quad \theta_0 = \theta_D(1),$$

где $\Gamma_{p0}(\delta)$ – функция, характеризующая зависимость от плотности коэффициента Грюнайзена ядер (решетки) «холодного» вещества (при $T \equiv 0$).

Функция $\psi_p(\delta)$ приближенно характеризует высоту потенциального барьера, который нужно преодолеть атому, чтобы уйти из узла решетки, и зависит только от плотности (расстояния между атомами). $\psi_p(\delta)$ и $\Gamma_{p0}(\delta)$ связаны уравнением:

$$\frac{d\psi_p(\delta)}{\psi_p(\delta)} = [2\Gamma_{p0}(\delta) - \gamma_\phi] \frac{d\delta}{\delta},$$

решение которого относительно $\psi_p(\delta)$ имеет общий вид:

$$\psi_p(\delta) = \psi_{p0} \delta^{-\gamma_\phi} \exp \left(2 \int_1^\delta \frac{\Gamma_{p0}(\tau)}{\tau} d\tau \right), \quad (\psi_{p0} = \psi_p(1)).$$

Из (19), (20) следует форма зависимости коэффициента Грюнайзена ядер от плотности и температуры:

$$\Gamma_p(\delta, T) = \frac{P_p}{\rho E_p} = \frac{2\psi_p(\delta)\Gamma_{p0}(\delta) + T\gamma_\phi}{2\psi_p(\delta) + T}.$$

Здесь γ_ϕ – определяет асимптотическое значение коэффициента Грюнайзена решетки при $T \rightarrow \infty$. Выражения для $P_p(\delta, T)$ (19) и $E_p(\delta, T)$ (20) обеспечивают выполнение предельных переходов для изохорической теплоемкости:

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_\delta \rightarrow 0 \text{ при } \frac{T}{\psi_p(\delta)} \rightarrow 0 \text{ и}$$

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_\delta \rightarrow \frac{C_{V0}^p}{2} \text{ при } \frac{T}{\psi_p(\delta)} \rightarrow \infty.$$

Таким образом, если задать согласно закону Дюлонга – Пти $C_{V0}^p = \frac{3R}{A}$, то при $T \rightarrow \infty - \left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_\delta = \frac{3R}{2A}$, т. е. выполняется асимптотический переход к теплоемкости идеального одноатомного газа.

Для описания зависимости $\Gamma_{p0}(\delta)$ выделены два участка: $0 \leq \delta \leq \delta_p$ и $\delta > \delta_p$ ($\delta_p > 1$). Расчет $\Gamma_{p0}(\delta)$ в диапазоне $0 \leq \delta \leq \delta_p$ проводится с использованием зависимости:

$$\Gamma_{p0}(\delta) = A_p + \frac{(\gamma_{1p} - A_p)}{1 + (\delta/\delta_{mp})^{a_p}} + \frac{(\gamma_{2p} - A_p)}{1 + (\delta/\delta_{np})^{-b_p}}. \quad (21)$$

При $\delta \rightarrow 0$ $\Gamma_{p0}(\delta) \rightarrow \gamma_{1p}$, при $\delta \rightarrow \infty$ $\Gamma_{p0}(\delta) \rightarrow \gamma_{2p}$.

Выполнение условия $\Gamma_{p0}(\delta=1) = \gamma_{0p}$, где γ_{0p} – значение коэффициента Грюнайзена при нормальных условиях, обеспечивается за счет коэффициента A_p в (21), который связан с другими параметрами зависимости следующим соотношением:

$$A_p = \frac{\gamma_{0p} - \frac{\gamma_{1p}}{1 + (\delta_{mp})^{-a_p}} - \frac{\gamma_{2p}}{1 + (\delta_{np})^{b_p}}}{1 - \frac{1}{1 + (\delta_{mp})^{-a_p}} - \frac{1}{1 + (\delta_{np})^{b_p}}}.$$

Параметры a_p , b_p , δ_{mp} , δ_{np} (подбираемые) определяют «скорость» выхода функции $\Gamma_{p0}(\delta)$ на асимптотические значения.

При $\delta > \delta_p$ расчет ведется по алгоритму, обеспечивающему переход к зависимости, рассчитанной по теоретической модели для коэффициента Грюнайзена. Данный алгоритм аналогичен алгоритму, реализованному для расчета потенциальных составляющих давления и энергии при $\delta > \delta_c$. Для расчета $\Gamma_{p0}(\delta)$ используется следующая формула:

$$\Gamma_{p0}(\delta) = \Gamma_{\text{lim}}(\delta) Y_\Gamma(\delta),$$

где $\Gamma_{\text{lim}}(\delta) = 0,5 + a_{\text{lim}} \delta^{-b_{\text{lim}}} + c_{\text{lim}} \delta^{-d_{\text{lim}}}$ – выражение,

аппроксимирующее расчет коэффициента Грюнайзена по модели однокомпонентной плазмы (ОКП) [9, 10], а степень ионизации рассчитана по модели ТФП [5] (см., например, [7]);

$Y_\Gamma(\delta) = 1 + (b_{1\Gamma} + b_{2\Gamma} \delta^{-\alpha_\Gamma} + b_{3\Gamma} \delta^{-2\alpha_\Gamma}) \delta^{-1}$ – интерполяционная функция.

Константы $b_{1\Gamma}$, $b_{2\Gamma}$ и $b_{3\Gamma}$ определяются из условий непрерывности функций, первых и вторых производных в точке δ_p . Подбираемый параметр α_Γ в выражении для $Y_\Gamma(\delta)$ определяет скорость приближения значений $\Gamma_{p0}(\delta)$ к значениям $\Gamma_{\text{lim}}(\delta)$.

Температура плавления рассчитывается с использованием модели Линдемана в форме [8]:

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}0} \left(\frac{\delta}{\delta_{\text{пл}0}}\right)^{-2/3} \exp \left[2 \int_{\delta_{\text{пл}0}}^{\delta} \Gamma_{\text{пл}}(\tau) \frac{d\tau}{\tau} \right], \quad (22)$$

где $T_{\text{пл}0}$ и $\delta_{\text{пл}0}$ – температура и относительное сжатие (плотность) вещества в точке плавления при $P = 1$ атм; $\Gamma_{\text{пл}}(\delta)$ – функция, имеющая смысл коэффициента Грюнайзена ядер на линии плавления.

В описываемой модели уравнения состояния, в отличие от [2], параметры зависимости $\Gamma_{\text{пл}}(\delta)$ в (22) не связаны с параметрами, используемыми для расчета коэффициента Грюнайзена в уравнении состояния. Зависимость $\Gamma_{\text{пл}}(\delta)$ задается в такой же форме, как для коэффициента Грюнайзена ядер $\Gamma_{p0}(\delta)$ при $T = 0$ и $0 \leq \delta \leq \delta_p$:

$$\Gamma_{\text{пл}}(\delta) = A_{\text{пл}} + \frac{(\gamma_{1\text{пл}} - A_{\text{пл}})}{1 + (\delta/\delta_{\text{мпл}})^{a_{\text{пл}}}} + \frac{(\gamma_{2\text{пл}} - A_{\text{пл}})}{1 + (\delta/\delta_{\text{нпл}})^{-b_{\text{пл}}}}. \quad (23)$$

Подстановка функции для $\Gamma_{\text{пл}}(\delta)$ вида (23) в (22) позволяет получить аналитическую зависимость $T_{\text{пл}}(\delta)$ для расчета температуры плавления.

Параметры зависимости (23) определяются (подбираются) при аппроксимации экспериментальных и расчетных данных, характеризующих положение линии плавления в диапазоне изменения плотности от значения в точке плавления при нормальном давлении до плотностей, где справедливы расчеты по модели однокомпонентной плазмы (ОКП) [9, 10]. В описываемой модели УРС плавление не рассматривается как процесс, реализующийся в некоторой области состояний. По физическому смыслу модель Линдемана дает оценку границы начала плавления.

Тепловой вклад электронов. Свободная энергия термически возбужденных электронов от плотности и температуры задается следующими выражениями:

$$F_e(\delta, T) = -C_{V0}^e y(\delta, T) T \ln \left(1 + \frac{T}{T_f(\delta, T)} \right), \quad (24)$$

где $C_{V0}^e = \frac{3R}{2A}$ – изохорная теплоемкость электронов одного грамма однократно ионизованного идеального одно-

атомного газа; R – универсальная газовая постоянная; A – молярная масса; $T_f(\delta, T) = \frac{2C_{V0}^e}{\beta_0} [y(\delta, T)\delta]^{2/3}$ – функция, имеющая смысл характеристической температуры, определяющей переход от квантовой статистики Ферми – Дирака к статистике Больцмана (β_0 – коэффициент электронной теплоемкости); $y(\delta, T) = Z - [Z - y_0(\delta)] \times$
 $\times [g_1(T)(1 - \zeta(\delta)) + g_2(T, \delta)\zeta(\delta)]$ – функция, эффективно учитывающая изменение среднего числа свободных электронов на атом при изменении плотности и температуры (Z – атомный номер); $y_0(\delta) = Z_b - \frac{Z_b - Z_a}{1 + \left(\frac{\delta}{\delta_{ne}}\right)^{a_e}}$ –

предел функции $y(\delta, T)$ при $T \rightarrow 0$; Z_a и Z_b – значения функции $y_0(\delta)$ при $\delta = 0$, $\delta \rightarrow \infty$ соответственно.

Функции $g_1(T)$, $g_2(T, \delta)$ и $\zeta(\delta)$ определяются соотношениями:

$$g_1(T) = \exp\left[-\left(\frac{T}{\Psi_1}\right)^{\alpha_1}\right];$$

$$g_2(T, \delta) = \frac{1}{1 + \left[\frac{T}{\left(\Psi_2(1 + a_\psi \delta^{b_\psi})\right)}\right]^{\alpha_2}};$$

$$\zeta(\delta) = \frac{1}{a_\zeta + \left(\frac{\delta}{b_\zeta}\right)^{c_\zeta}}.$$

Функция $F_e(\delta, T)$ (24) содержит 14 подгруппочных параметров (β_0 , Ψ_1 , Ψ_2 , a_ψ , b_ψ , α_1 , α_2 , a_ζ , b_ζ , c_ζ , Z_a , Z_b , a_e , δ_{ne}), из них 13 – параметры функции $y(\delta, T)$.

Выражения для свободной энергии и функции $y(\delta, T)$ обеспечивают выполнение следующих асимптотик:

$$\left. \begin{aligned} F_e(\delta, T) &\rightarrow -\frac{\beta_0 T^2}{2\delta^{-2/3}} [y_0(\delta)]^{1/3} \\ y(\delta, T) &\rightarrow y_0(\delta) \\ \left(\frac{\partial E_e}{\partial T}\right)_\delta &\rightarrow \frac{\beta_0 T}{\delta^{-2/3}} [y_0(\delta)]^{1/3} \end{aligned} \right\} \text{при } T \rightarrow 0;$$

$$\left. \begin{aligned} F_e(\delta, T) &\rightarrow -C_{V0}^e Z T \ln\left(\frac{\beta_0 T}{2C_{V0}^e} [Z\delta]^{-2/3}\right) \\ y(\delta, T) &\rightarrow Z \\ \left(\frac{\partial E_e}{\partial T}\right)_\delta &\rightarrow C_{V0}^e Z \end{aligned} \right\} \text{при } T \rightarrow \infty.$$

Таким образом, при низких температурах асимптотикой для электронной составляющей является первая температурная поправка для вырожденного электронного газа, в которой $F_e(\delta, T) \sim T^2$ [11]. При высоких температурах выполняются асимптотики для полностью ионизованного, описываемого статистикой Больцмана идеального газа с числом электронов Z на один атом [11].

Функция $\zeta(\delta)$, входящая в состав $y(\delta, T)$, задает вес функций $g_1(T)$ и $g_2(T, \delta)$ в определении $y(\delta, T)$ на изохорах. Ограничением на $\zeta(\delta)$ служит условие $0 \leq \zeta(\delta) \leq 1$. Для этого достаточно, чтобы $a_\zeta \geq 1$. Выражения для $g_1(T)$ и $g_2(T, \delta)$ выбраны такими, чтобы при $T = 0$ они обращались в единицу и, следовательно, выполнялось равенство $y(\delta, T) = y_0(\delta)$. При $T \rightarrow \infty$ функции $g_1(T) \rightarrow 0$, $g_2(T, \delta) \rightarrow 0$ и, как следствие, $y(\delta, T) \rightarrow Z$. На параметры этих функций накладываются следующие ограничения: $\Psi_1, a_\psi, b_\psi, \alpha_1, \Psi_2, \alpha_2 > 0$.

Описанная модель УРС дополнена алгоритмами для вычисления термодинамических функций на границе и внутри двухфазной области жидкость–пар.

Проверка адекватности модели проведена на примере описания экспериментальных и расчетных данных уравнения состояния Al [12] (см. настоящий вып., с. 26–34), при разработке которого использована данная модель.

Список литературы

1. Гордеев Д. Г., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Куделькин В. Г., Мочалов М. А. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов. Уравнение состояния алюминия // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 2. С. 61–75.
2. Гордеев Д. Г., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Куделькин В. Г., Мочалов М. А. Полуэмпирическая модель уравнения состояния металлов РОСА-М. Уравнение состояния алюминия // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 2005. Вып. 3. С. 24–36.
3. Завьялов Ю. С., Квасов Б. И., Мирошниченко В. К. Методы сплайн-функций. М.: Наука, 1980.

4. Kerley G. I. User's Manual for PANDA: A Computer Code for Calculating Equations of State, Los Alamos National Laboratory report LA-8833-M (November 1981).
5. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии: Препринт № 35. М.: ИПМ АН СССР, 1975.
6. Гордеев Д. Г., Ломайкин А. И. Аппроксимация функции Дебая $D_3(x)$ в области $0 \leq x < \infty$ функцией класса C^2 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов. 2008. Вып. 1. С. 42–50.
7. Hitose Nagara, Tuto Nakamura. Theory of lattice-dynamical properties of compressed solids // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31, N 4. P. 1844–1855.
8. Grover Richard. Liquid Metal Equation of State Based on Scaling // Chemical Physics. 1971. Vol. 55, N 7. P. 3435–3441.
9. Hansen J. P. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-component Plasma // Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8, N 6. P. 3096–3109.
10. Pollock E. L., Hansen J. P. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. II. Equilibrium Properties and Melting Transition of the Crystallized One-component Plasma // Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8, N 6. P. 3110–3122.
11. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука. 1966.
12. Гордеев Д. Г., Гударенко Л. Ф., Каякин А. А., Куделькин В. Г. Полуэмпирическая модель уравнения состояния металлов с эффективным учетом ионизации. Ч. 2. Уравнение состояния алюминия // См. наст. вып. С. 26–34.

Статья поступила в редакцию 12.08.2010.