

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

541.12.017

**МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА***А. В. Бушман, В. Е. Фортос*

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	177
2. Уравнения состояния газов	181
3. Термодинамика плазмы	182
4. Квазиклассическая модель вещества	193
5. Квантовомеханические модели твердого тела	197
6. Модели жидкого состояния	203
7. Фазовые переходы	210
8. Полуэмпирические уравнения состояния	220
Цитируемая литература	228

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния, являясь фундаментальной характеристикой вещества, определяющей возможность применения общего формального аппарата термодинамики и газодинамики к конкретным физическим системам, всегда привлекало повышенное внимание исследователей самых различных специальностей. В последнее время интерес к уравнениям состояния резко обострился, что вызвано, на наш взгляд, двумя основными обстоятельствами.

Появление мощных источников концентрации энергии (лазеры, электронные, ионные, нейтронные потоки, ударные и электромагнитные волны и т. п.) сделало возможным исследование состояний вещества с недоступными ранее экстремально высокими давлениями и температурами, соответствующими новым областям фазовой диаграммы. Это существенно расширило круг специалистов, интересующихся физикой высоких концентраций энергии — наукой, представлявшей ранее интерес главным образом для астрофизиков. Вместе с тем прогресс в численных методах на базе новых ЭВМ высокой производительности привел к разработке эффективных разностных схем расчета нестационарных газодинамических явлений, что резко повысило требования к адекватному и детальному описанию термодинамических свойств вещества, так как точность газодинамических расчетов в первую очередь определяется погрешностями в уравнении состояния среды.

Необходимость расчета термодинамических характеристик различных веществ возникает при решении практически любой задачи современной физики высоких плотностей энергии — реализации идеи управляемого термоядерного синтеза, проектирования мощных МГД-генераторов, расчета динамики сильных ударных волн, противометеоритной защиты космических аппаратов, определения строения звезд и планет. Все это

наряду с задачами перспективной технологии высоких давлений (синтез алмазных фаз графита и нитрида бора, взрывная, электроннолучевая и лазерная сварка и обработка металлов и т. п.) являются мощным стимулом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, имеющих целью как продвижение в область новых участков фазовой диаграммы, так и получение более детальных данных в уже освоенном диапазоне параметров.

Основная трудность последовательного теоретического расчета уравнения состояния вещества методами статистической физики заключается в необходимости корректного учета сложного по структуре межчастичного взаимодействия в квантовомеханической задаче многих тел при любых значениях константы связи. Поэтому при выполнении расчетов приходится рассматривать упрощенные модели, область применимости которых ограничена и устанавливается в каждом конкретном случае либо на основе внутренних характеристик модели, либо путем сравнения с более точными решениями или результатами эксперимента. Последний путь является, очевидно, более конструктивным, так как известны многочисленные примеры (теория Ван-дер-Ваальса, неидеальная плазма и т. п.), когда фактическая область применимости моделей значительно превосходит границы, определяемые малостью соответствующих буквенных критериев.

На следующем этапе развития термодинамических моделей имеющиеся экспериментальные данные привлекаются для выбора основных числовых параметров в функциональных зависимостях, построенных на основании точных решений. Полученные таким образом полуэмпирические модели применяются для описания и формулировки адекватных моделей нулевого приближения в особо сложных ситуациях (жидкости, твердые тела, плотная плазма), не допускающих выделения малого параметра теории возмущений. Успех построения полуэмпирических моделей проверяется как качеством описания возможно более широкого числа разнородных экспериментальных данных, так и возможностью экстраполяционных вычислений. Ясно, что для полуэмпирических моделей эксперимент является не только необходимым дополнением, но и фактической основой их существования.

Наконец, значительная часть диаграммы состояний вещества, важная для практических приложений, недоступна в настоящее время ни для теоретических, ни для экспериментальных методов. В этой ситуации существует почва для самых разнообразных гипотез, формулируемых обычно на языке эвристических моделей, которые представляют собой экстраполяцию в сильнонеидеальную область результатов упрощенного, полученного для случая малых неидеальностей расчета. Являясь сугубо качественными, такие модели часто предсказывают появление новых фаз и состояний с экзотическими свойствами, что свидетельствует о необходимости проведения тщательных экспериментальных исследований областей с существенным межчастичным взаимодействием.

Целью данного обзора является сравнительный анализ различных термодинамических моделей и обсуждение пределов их применимости в широком диапазоне параметров. Учитывая обширную термодинамическую литературу, мы рассмотрим лишь основные идейные предпосылки теоретических методов и очень кратко — эксперимент. Читателей, интересующихся деталями расчетов и исчерпывающей библиографией, мы отсылаем к специализированным обзорам и монографиям<sup>1-19</sup>, посвященным подробному изучению свойств среды в конкретных областях фазовой диаграммы и рассчитанным на физиков соответствующей ориентации. Ввиду огромного числа статей и книг по моделям уравнений состояния,

ссылки в тексте даются преимущественно на работы последних лет, по которым можно ознакомиться с историей вопроса.

Основное внимание в предлагаемом обзоре уделено описанию состояний, представляющих сейчас наибольший практический интерес для физики высоких концентраций энергии, которые либо уже получены, либо в обозримом будущем могут быть реализованы в контролируемых условиях. Поэтому за рамками настоящего обсуждения останутся сверхэкстремальные астрофизические приложения, где на термодинамику существенное влияние оказывают релятивизм, мощные гравитационные и магнитные поля, тепловое излучение, превращения элементарных частиц и т. п. Обсуждение этих крайне интересных вопросов можно найти в <sup>20</sup>, <sup>21</sup>, где представлена исчерпывающая классификация экстремальных состояний. Авторами также не затрагиваются прочностные эффекты в твердых телах и вопросы термодинамики химических соединений.

С учетом этих ограничений рассматриваемая нами фазовая диаграмма вещества схематически представлена на рис. 1. Нейтральный газ занимает на ней область пониженных температур и малых плотностей, где межчастичное взаимодействие мало и может быть учтено в рамках вириального уравнения состояния гл. 2. С ростом плотности усиление взаимодействия в системе заставляет использовать чисто эмпирическое описание, а при сверхкритических условиях — модели жидкостей, гл. 6.

С увеличением температуры последовательно происходят диссоциация и ионизация сначала внешних, а затем и внутренних электронных оболочек атомов (гл. 3). Термодинамические свойства плазмы описываются уравнениями ионизационного равновесия, в которых используются экспериментальные данные по спектрам атомов и ионов или расчетные значения потенциалов ионизации. Границы применимости такого подхода в случае малых плотностей определяются нарушением условия локального термодинамического равновесия.

По мере сжатия плазмы в ней усиливаются эффекты кулоновского взаимодействия, приводящие к снижению потенциалов ионизации. Для анализа возникающих в этой ситуации эффектов широко применяется модель однокомпонентной плазмы, представляющей собой систему точечных зарядов, расположенных на однородном компенсирующем фоне противоположного знака. Ввиду своей простоты эта модель позволяет применить к ней методы численного моделирования и с помощью полученных результатов оценить качество различных аналитических методов, используемых для расчета термодинамики реальной плотной плазмы.

В плотной плазме важную роль играют также квантовые эффекты, особенно существенные при низких температурах. Упрощенное описание квантовых явлений при электрон-ионном взаимодействии в рамках бинарного псевдопотенциала позволило применить для расчета термодинамики общий аппарат метода Монте-Карло. Характеристики псевдопотенциальной модели низкотемпературной плотной плазмы оказывается возможным обоснованно выбрать исходя из данных экспериментов по сильно-неидеальной плазме.

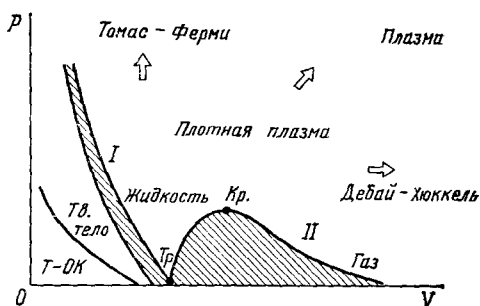


Рис. 1. Фазовая диаграмма вещества.

Заштрихованы области плавления ( $I$ ) и испарения ( $II$ ), отмечены также тройная ( $T_p$ ) и критическая ( $K_p$ ) точки. Стрелки указывают направление уменьшения межчастичного взаимодействия.

В области более высоких сжатий сильное межчастичное взаимодействие оказывает влияние не только на свободные, но и на связанные в атомах и ионах электроны, вызывая деформацию дискретного энергетического спектра плазмы. Описание этого явления осуществляется с помощью модели ограниченного атома, эффективно учитывающей конечный размер иона и влияние плазменного окружения на его спектр.

Структура и термодинамическое описание вещества существенно упрощаются в области чрезвычайно высоких давлений и плотностей, где электронные оболочки атомов оказываются раздавленными, и в атомах осуществляется квазиклассическим приближением к методу самосогласованного поля (модель Томаса — Ферми), гл. 4. Дальнейшее увеличение плотности или температуры приводит к относительному снижению кулоновского взаимодействия, что позволяет пользоваться, соответственно, формулами идеального фермиевского или больцмановского электронного газа. Нижняя граница применимости модели Томаса — Ферми определяется приближенным учетом квантовых и обменных поправок и необходимостью учета оболочечной структуры элементов.

При понижении давления и температуры поведение вещества определяется конкретной оболочечной структурой и характером заполнения электронных энергетических зон, а также симметрией кристаллических решеток (гл. 5). Классификация возможных состояний здесь сложна, а описание разнообразных ситуаций требует применения современных методов квантовой теории твердого тела. При достаточно высоких давлениях после серии полиморфных переходов в твердых телах реализуются структуры с плотной упаковкой, что позволяет применить модель сферических ячеек Вигнера — Зейтца, в которых ищется решение волнового уравнения с блоховскими граничными условиями.

Для детального изучения особенностей поверхности Ферми и описания малоплотных структур необходимо учесть несферичность задачи и использовать более рафинированные квантовомеханические модели присоединенных плоских волн и линейных МТ-орбиталей, метод функций Грина и т. п. Расчеты зонных структур в этих приближениях связаны с трудоемкими вычислениями и выполнены лишь для немногих элементов в ограниченной области фазовой диаграммы.

Основным фактором, определяющим термодинамические свойства непереходных металлов, является слабо зависящий от внутриионного потенциала характер поведения валентных электронов. Это позволяет ввести псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия с предельно упрощенным описанием ионного остова, причем его числовые параметры выбираются на основании опытных данных по форме поверхности Ферми. Отсутствие такого рода данных при высоких давлениях и температурах ограничивает возможности применения псевдопотенциальной модели в достаточно широкой области параметров.

Область жидкого состояния (гл. 6) традиционно считалась наиболее трудной и слабоизученной, так как сильное взаимодействие и неупорядоченность делают крайне неопределенными теоретические предсказания свойств реальных жидкостей. В последнее время здесь удалось сформулировать реалистические модели нулевого приближения, основанные на использовании предельно упрощенных потенциалов твердых и мягких сфер, позволяющих применить численные методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Таким образом были воспроизведены основные качественные особенности наблюдаемых экспериментально структурных факторов и проанализирована природа плавления и кристаллизации (гл. 7). Уравнения состояния реальных жидкостей определяются на основе машинных

расчетов с привлечением вариационного метода теории возмущений, причем параметры парного межчастичного потенциала находятся путем сравнения расчетных данных с результатами экспериментов. Отсутствие надежных опытных данных при высоких давлениях и температурах в значительной степени сдерживает разработку реалистических моделей жидкости, справедливых вплоть до границы кипения, переводящего жидкость в пар или (металлы) непосредственно в плазменную фазу.

Наиболее обширные и достоверные экспериментальные данные по уравнениям состояния вещества при высоких давлениях в конденсированной фазе получены сейчас динамическими методами, основанными на использовании сильных ударных волн для генерации и термодинамической диагностики возникающих состояний. Эти экспериментальные результаты являются основой для построения полуэмпирических уравнений состояния (гл. 8), созданных исходя из упрощенных представлений о спектре тепловых колебаний и характере межчастичного взаимодействия в веществе и содержащих ряд свободных параметров для количественного описания экспериментов. Несмотря на сугубый эмпиризм, такие модели с высокой точностью описывают значительную область фазовой диаграммы, включая высокотемпературное плавление и испарение, и имеют правильные асимптотики в области газа Томаса-Ферми и идеальной плазмы.

Из проведенного анализа видно, что строгое теоретическое описание свойств вещества возможно в области экстремальных давлений и температур, занимающей периферию фазовой диаграммы, в то время как наиболее интересная и важная в практических приложениях внутренняя ее часть доступна, в лучшем случае, лишь для модельных теорий. Это обстоятельство является действенным стимулом проводимых в настоящее время интенсивных теоретических и экспериментальных работ по изучению физических свойств вещества в условиях сильного межчастичного взаимодействия.

## 2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ

Модель идеального газа является первой и наиболее простой аппроксимацией, применимой в области малых плотностей и невысоких температур, когда в системе еще не происходят процессы термической диссоциации и ионизации, а энергия взаимодействия между частицами мала по сравнению с их кинетической энергией. Наиболее распространенный способ учета этого взаимодействия состоит в использовании групповых разложений Майера, что приводит к вириальному уравнению состояния <sup>1</sup>

$$P = \frac{NkT}{V} \sum_i \frac{N^i B_i(T)}{V^i}, \quad (2.1)$$

где вириальные коэффициенты  $B_i(T)$  учитывают взаимодействие  $i$  частиц через потенциал  $\varphi_{ij}(r)$ . Вид и параметры потенциалов  $\varphi_{ij}$  выбираются из условия согласованного описания возможно более разнородной информации — данных по квантовомеханическим расчетам энергии связи, спектрам двухатомных молекул, опытов с молекулярными пучками, а также комплекса теплофизических данных.

Анализ результатов такого рода описания системы, проведенный для благородных газов с потенциалами « $\epsilon r - 6$ », « $12 - 6$ » и « $n - 6$ », позволил определить их параметры и оптимальный тип <sup>2</sup>. Короткодействующий характер указанных потенциалов обеспечивает сходимость интегралов в  $B_i$ , однако практический расчет старших вириальных коэффициентов ограничен трудностями вычисления многократ-

ных интегралов. В настоящее время проведен расчет семи первых вириальных коэффициентов для простейшего потенциала твердых сфер и нескольких низших коэффициентов для более реалистических потенциалов взаимодействия<sup>2</sup>. При конкретных вычислениях с ростом плотности характер сходимости разложения (2.1) резко ухудшается, что приводит к необходимости использования значительного числа членов ряда, содержащих неизвестные старшие вириальные коэффициенты. Подчеркнем, что сама сходимость вириального ряда доказана лишь для чрезвычайно разреженного газа.

В плотных схемах становятся существенными также эффекты неаддитивности межчастичного взаимодействия — их учет в рамках трехчастичного потенциала Аксильрода — Теллера (см. <sup>2</sup>)

$$\Delta\varphi_{123} = v (1 + 3 \cos \theta_{12} \cos \theta_{13} \cos \theta_{23}) (r_{12}r_{13}r_{23})^{-3}$$

изменяет величину  $B_3$  аргона в критической точке на 40%. Данные обстоятельства ограничивают пределы применимости вириальных уравнений состояния со стороны высоких плотностей газа. Для этого случая предложены многочисленные эмпирические зависимости весьма сложного вида, осуществляющие детальную аппроксимацию экспериментальных данных и удобные для инженерных термодинамических расчетов.

В сильносжатых газах энергия межчастичного взаимодействия оказывается сравнимой с кинетической энергией движения частиц, что практически соответствует жидкому состоянию, хотя разделение на жидкость и газ при сверхкритических температурах является, конечно, условным. В последнее время для описания таких ситуаций с большим успехом применяются физические модели, основанные на использовании интегральных уравнений и численном моделировании сильносжатых классических систем, которые будут рассмотрены в гл. 6.

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАЗМЫ

С повышением температуры газа происходит диссоциация, а затем ионизация, приводящая к появлению в нейтральной системе свободных зарядов. Дальнедействующий характер кулоновского взаимодействия делает его вклад в термодинамические свойства вещества определяющим в обширной области параметров. Эта же особенность кулоновского потенциала вызывает трудности теории<sup>4, 5</sup>, не позволяя применять для плазмы обычный аппарат статистической теории газов ввиду расходимости соответствующих интегралов. Перегруппировка и суммирование наиболее расходящихся членов ряда теории возмущений приводят, однако, к конечным выражениям, учитывающим эффекты экранирования. В плотной плазме принципиально важную роль играют также квантовые эффекты, обеспечивающие ее стабильность и правильную идеальную газовую асимптотику при низких температурах<sup>5</sup>.

Для кулоновского потенциала электронные свойства плазмы характеризуются двумя безразмерными параметрами: отношением энергии кулоновского взаимодействия к кинетической энергии  $\epsilon_k$  — параметром плазменной неидеальности  $\Gamma_D = e^2/r_D\epsilon_k$  ( $r_D = \sqrt{kT/4\pi n e^2}$  — радиус экранирования) и определяющим квантовость системы параметром вырождения  $n\lambda_e^3$  ( $\lambda_e = \hbar/\sqrt{2mkT}$ ). Относительную роль этих эффектов иллюстрирует рис. 2, на котором отмечены также интервалы рабочих параметров наиболее характерных плазменных приложений.

В области высоких температур I, II на рис. 2 квантовые эффекты взаимодействия свободных зарядов малосущественны ( $n\lambda_e^3 \ll 1$ ), а кине-

тическая энергия  $\epsilon_k \sim kT$  превосходит характерную кулоновскую энергию ( $\Gamma_D \ll 1$ ), что позволяет использовать модель идеальной бoльцмановской плазмы. При этом условии  $T \gg Ry$  (I) соответствует развитой ионизации, а при  $T < Ry$  (II) в системе существуют также нейтральные связанные состояния. Расчет состава плазмы в I, II не вызывает особых сложностей и осуществляется в рамках химической модели на основе уравнений ионизационно-го равновесия<sup>4</sup>.

По мере изотермического сжатия в плазме усиливается кулоновское взаимодействие, которое в области III становится сравнимым с кинетической энергией,  $\Gamma_D \gg 1$ , что затрудняет корректное теоретическое описание этих состояний. Существенно, что ввиду относительно невысоких температур для системы характерно наличие значительного количества атомов, учет вклада которых требует правильного расчета дискретного спектра сжатой плазмы. Дальнейшее сжатие плазмы в области III увеличивает неидеальность, но одновременно вызывает и вырождение электронной компоненты  $n\lambda_e^3 \sim 1$ . При этом происходит смена бoльцмановской статистики на фермиевскую, масштабом кинетической энергии служит  $\epsilon_F \sim \hbar^2 n^{2/3} / 2m$  и последующее сжатие неидеальной плазмы (область IV) уменьшает относительную роль межчастичного взаимодействия, приводя к существенному упрощению свойств системы в области V. Ввиду значительной массы ионов их вырождение происходит при более высоких плотностях, так что кулоновское взаимодействие остается сильным и в области V, куда попадают кристаллы и жидкости, описание которых осуществляется с привлечением соображений симметрии и ближнего порядка (гл. 5, 6).

Наиболее исследованной, хотя и максимально упрощенной, моделью кулоновских систем является модель однокомпонентной плазмы, расположенной для обеспечения ее устойчивости на однородном фоне компенсирующего заряда противоположного знака. В такой плазме отсутствует рекомбинация, а вид потенциала взаимодействия не вызывает сомнений.

Данная модель плазмы является объектом исследований в рамках многочисленных асимптотических теорий<sup>22-24</sup>, основанных на разложении по малым параметрам, перегруппировке и выборочном суммировании рядов теории возмущений, а также приближений, использующих заимствованную из теории жидкости технику интегральных уравнений<sup>25</sup>. Эталоном здесь служат расчеты методом Монте-Карло<sup>26-28</sup>, основанные на прямом машинном вычислении конфигурационного интеграла, что позволяет получить исчерпывающую информацию о классической однокомпонентной плазме в чрезвычайно широком диапазоне параметров  $\Gamma = 0,05 \div 300$  ( $\Gamma = e^2/kTr_{ws}$ , где среднее межчастичное расстояние  $r_{ws} = (3/4\pi n)^{1/3}$ , т. е.  $\Gamma = (\Gamma_D^2/3)^{1/3}$ ) и дает возможность построить простые аппроксимационные выражения<sup>28</sup>. В работе<sup>29</sup> при расчетах методом

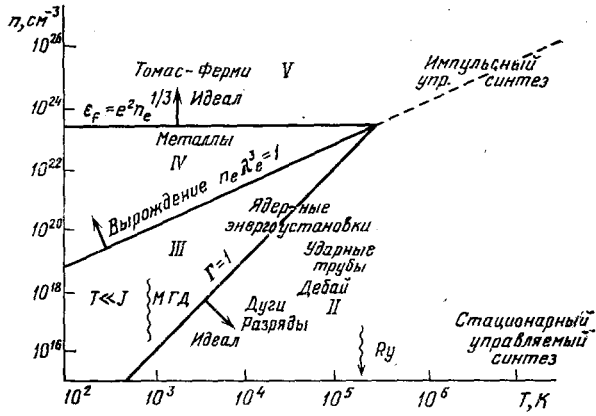


Рис. 2. Характерные состояния плазмы.

Монте-Карло была учтена экранировка зарядов фона путем вычисления его диэлектрической проницаемости и приближении линейного отклика. Развитые на основе вариационного принципа аналитические методы <sup>30</sup> используют для описания ионного фона теорию возмущений, причем в качестве нулевого приближения берутся расчеты по модели твердых сфер. Результаты такого подхода оказываются близкими к расчетам Монте-Карло, особенно при больших значениях  $\Gamma$  (рис. 3). Следует отметить, что сами расчеты свойств однокомпонентной плазмы используются

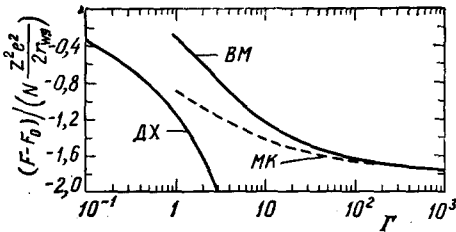


Рис. 3. Свободная энергия однокомпонентной плазмы <sup>30</sup>.

МК — расчеты по методу Монте-Карло, ВМ — вариационный метод (верхняя граница), ДХ — закон Дебая — Хюккеля (нижняя граница).

в ряде случаев в качестве более реалистического, чем модель твердых сфер, нулевого приближения при определении термодинамических характеристик жидких металлов (см. гл. 6).

Экстраполяционные качества различных асимптотических приближений можно радикально улучшить <sup>31</sup> (рис. 4), если дополнительно наложить на расчетную корреляционную функцию условие локальной электронейтральности, соответствующее равенству заряда поляризационного

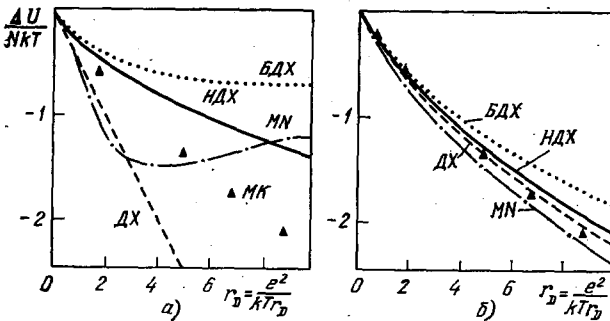


Рис. 4. Энергия взаимодействия однокомпонентной плазмы без учета (а) и с учетом (б) условия локальной электронейтральности <sup>31</sup>.

МК — расчеты по методу Монте-Карло, ДХ — закон Дебая — Хюккеля, НДХ — нелинеаризованный ДХ, БДХ — ДХ в большом каноническом ансамбле, MN — с учетом зависимости радиуса экранирования от  $\Gamma_D$ .

плазменного облака заряду частицы, создающей это облако в плазме. Данное и аналогичные ему условия, наложенные на экранирование дипольного и квадрупольного моментов <sup>31</sup>, не зависят от величины взаимодействия в системе и следуют из фундаментального факта существования термодинамического предела кулоновских систем <sup>32</sup>; их учет позволяет эффективно исправлять приближенные корреляционные функции, найденные на основе модельных соображений или построенные путем разложений по малым параметрам. Отметим, что решение для однокомпонентной плазмы уравнений сверхпереплетающихся цепей <sup>25</sup>, в которых автоматически выполняются необходимые условия положительности корреляционной функции и локальной электронейтральности, дает близкие к расчетам Монте-Карло результаты.

Выполненные в <sup>26-28</sup> численные расчеты свойств однокомпонентной классической плазмы свидетельствуют о появлении при значительных сжатиях термодинамических аномалий и ближнего порядка, что интерпретируется как кристаллизация <sup>33</sup>. Согласно последним результатам <sup>28</sup>,



учитывающим зависимость энергий жидкой и твердой фаз от числа используемых в методе Монте-Карло пробных частиц, в пределе  $N \rightarrow \infty$  этот переход соответствует  $\Gamma = 178 \pm 1$ .

В реальной плазме с ростом плотности происходит вырождение, и для описания взаимодействия в этом случае обычно пользуются безразмерным параметром  $r_s = r_{WS}/a_0$  ( $a_0 = \hbar/me^2$  — боровский радиус), характеризующим отношение среднего межчастичного расстояния к атомному. Этот параметр мал в сильносжатой плазме, что позволяет применить теорию возмущений и вычислить несколько первых членов разложения по константе связи<sup>22, 34</sup>. Вигнер сформулировал<sup>35</sup> кристаллическую модель разреженной вырожденной ( $r_s \gg 1$ ) плазмы, предположив, что электронная компонента в результате сильного кулоновского взаимодействия переходит в гранецентрированную кубическую решетку. Свойства такого кристалла и условия его плавления подробно исследовались<sup>36</sup> с учетом нулевых и тепловых колебаний, ангармонизма и обменных эффектов.

Характеристики квантовой электронной плазмы определялись также методами Монте-Карло<sup>37</sup>, причем расчеты показали переход от неполяризованной к ферромагнитной жидкости при  $r_s > 26$  и вигнеровскую кристаллизацию при  $r_s > 67$  \*). Соображения о завышенности этой оценки приведены в<sup>38</sup>, где рассмотрены эффекты локального поля и на языке диалектической пронцаемости проанализирована устойчивость вырожденной электронной жидкости относительно распространения волн зарядовой и спиновой плотности. Подробно особенности фазовых переходов в кулоновских системах рассмотрены в обзоре<sup>39</sup>, где отмечено то обстоятельство, что сами условия существования кристалла Вигнера соответствуют области термодинамической неустойчивости относительно перехода газ-жидкость. Отметим в этой связи, что в настоящее время нет экспериментальных наблюдений вигнеровской кристаллизации в кулоновских системах, а сообщения об экспериментальном обнаружении кристалла Вигнера в опытах с использованием конденсированных взрывчатых веществ<sup>40</sup> оказались, как показали более детальные исследования<sup>41</sup>, ошибочными.

В целом модель однокомпонентной плазмы является эффективной для расчета свойств электронного газа в простых металлах, где основной вклад в энергию системы дает прямое кулоновское отталкивание между ионами и их косвенное притяжение через электроны проводимости<sup>42</sup> — см. гл. 6. Эта модель в определенных условиях описывает также термодинамику плазмы металлоаммиачных растворов, сильно легированных полупроводников, водородно-гелиевой плазмы Юпитера и Сатурна и ядерной жидкости в плотных и сверхплотных звездах.

Основной недостаток однокомпонентной модели плазмы состоит в предельно упрощенном учете заряда противоположного знака, составляющего бесструктурный компенсирующий фон. Более адекватные модели плазмы предполагают явный учет структуры и взаимодействия зарядов всех знаков с обязательным описанием квантовых эффектов при кулоновском взаимодействии, приводящем к сходимости координатной части гиббсовской вероятности при сближении разноименных зарядов, что в конечном счете и обеспечивает стабильность системы. Известны многочисленные попытки<sup>4</sup> сохранить классический формализм введением обрезания кулоновского потенциала на малых расстояниях с принудительным исключе-

\*) Зависимости энергии основного состояния различных фаз от  $r_s$  очень близки, что приводит к высокой чувствительности положения точек переходов к малейшим различиям в потенциалах<sup>36, 37</sup>.

нием конфигураций со сближившимися зарядами. При этом в окончательный ответ входит параметр обрезания и, кроме того, многие модели при  $\Gamma_D \gg 1$ , когда радиус обрезания становится сравнимым с межчастичным расстоянием, теряют термодинамическую устойчивость.

Последовательное квантовомеханическое рассмотрение задачи исходит из гамильтониана, содержащего полное взаимодействие между всеми зарядами. Это соответствует физической модели многокомпонентной плазмы, в которой вклад дискретного спектра оказывается конечным и возникает одновременно с вкладом непрерывного спектра свободных зарядов<sup>5</sup>. Физическая модель является наиболее общей и последовательной для реальной плазмы, однако практические вычисления в рамках этой модели весьма трудоемки и не получили пока достаточного распространения<sup>43, 44</sup>, так как ее применение к плазме многоэлектронных элементов предполагает как составную часть квантовомеханическое вычисление внутренней структуры связанных состояний.

В разреженной плазме конфигурации со сближившимися частицами маловероятны, что позволяет ввести модельные упрощения. Главное из них состоит в раздельном описании состояний дискретного и непрерывного спектров, соответственно определяющих внутреннюю структуру атомов и ионов и характер поведения свободных частиц. Такое приближение составляет основу наиболее популярной в физике плазмы модели, называемой химической, так как количество частиц разного сорта  $\{N_j\}$  определяется в этом случае условиями химического равновесия<sup>3</sup>:

$$\sum_j \mu_j = 0, \quad \left( \frac{\partial F(V, T, \{N_j\})}{\partial N_k} \right)_{V, T} = 0, \quad (3.1)$$

а все гипотезы относительно структуры частиц и их взаимодействия содержатся в выражении для свободной энергии

$$F(V, T, \{N_j\}) = F_k + F_d + F_c + F_l.$$

Вклад дискретного спектра  $F_d$  в этой модели оказывается выделенным и рассчитывается независимо от вклада непрерывного спектра, представленного кинетической частью  $F_k$ ; разнообразные поправки на межчастичное взаимодействие описываются членом  $F_c$ . Если излучение находится в локальном термодинамическом равновесии с веществом, то необходимо учитывать также вклад энергии фотонного газа, который становится существенным при экстремально высоких разогревах вещества или его сильном разрежении:  $F_d = -(4\sigma/3c) VT^4$ .

Свободная энергия  $j$ -й компоненты идеального газа равна<sup>45</sup>

$$F_k = N_j kT \left[ \alpha_j - \frac{f_{3/2}(\alpha_j)}{f_{1/2}(\alpha_j)} \right], \quad f_p(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(p+1)} \int_0^\infty \frac{t^p dt}{e^{t-\alpha} + 1}, \quad (3.2)$$

где приведенный химический потенциал  $\alpha_j = \mu_j/kT$  характеризует степень вырождения плазмы и определяется из соотношения  $f_{1/2}(\alpha_j) = N_j \lambda_j^3 / g_j V$ . Согласно (3.2) учет вырождения электронов понижает степень ионизации плазмы, увеличивая кинетическую часть электронного давления.

В соответствии с принятым в химической модели компонентным составом плазмы при расчете  $F_c$  выделяют конкретные виды межчастичных взаимодействий — атом-атомное, электрон-атомное, ион-атомное и наиболее характерное для плазмы кулоновское взаимодействие зарядов непрерывного спектра. Для расчета кулоновских поправок в химической модели обычно используются соотношения, полученные для полностью ионизо-

ванной плазмы методами теории возмущений <sup>4, 5</sup>. Основная поправка вычисляется суммированием так называемых кольцевых диаграмм <sup>5</sup> и соответствует для вырожденной плазмы модели Гелл-Манна — Бракнера, а в больцмановском пределе приводит к модели Дебая — Хюккеля

$$F_{cr} = -kT \sum_j N_j \frac{\Lambda}{3} \{P(\gamma)\}. \quad (3.3)$$

Безразмерный параметр разложения в ряд теории возмущений  $\Lambda = V/4\pi NR_D^3$  в (3.3) непосредственно связан с обобщенным радиусом экранирования  $R_D = \sqrt{kT/(4\pi e^2 \sum_j Z_j N_j \theta_j/V)}$ , где функции  $\theta_j = f_{-1/2}(\alpha_j)/f_{1/2}(\alpha_j)$  учитывают вырождение  $j$ -й компоненты, а множитель  $\{P(\gamma)\}$  описывает в высокотемпературной ( $e^2 Z_j^3/kT \ll \lambda_j$ ) плазме влияние принципа неопределенности и соответствует эффективному отталкиванию зарядов на малых расстояниях <sup>5</sup>. Следующий за (3.3) вычисленный для плазмы член разложения носит название лестничного и описывает бинарные взаимодействия зарядов через динамический экранированный кулоновский потенциал. Для учета квантовых и диффракционных эффектов в лестничном и следующих членах теории возмущений предложен ряд аппроксимационных выражений сложной структуры <sup>45</sup>.

Наряду с кулоновским взаимодействием, методы теории возмущений позволяют вычислить поправки первого, второго и третьего порядка на обменное взаимодействие между свободными зарядами одинакового спина <sup>5</sup>. Полученные в рамках теории возмущений выражения являются асимптотическими и применимы, строго говоря, только при малых значениях параметра разложения  $\Lambda \ll 1$ . Так, согласно <sup>45</sup>, оценка области применимости кольцевой модели (3.3) даст значение  $\Lambda \lesssim 0,5$  ( $\alpha_e < 2$ ), тогда как в <sup>5</sup> приводится более скромная величина  $\Lambda < 0,1$ .

В области повышенной неидеальности  $\Gamma_D \gg 1$  результаты теории возмущений неприменимы, и здесь необходимо привлекать либо беспараметрические методы Монте-Карло и молекулярной динамики, либо пользоваться экстраполяциями. Для последнего подхода удобным является кольцевое дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле <sup>46</sup>, которое в области слабой неидеальности имеет правильную асимптотику к обычному дебаевскому приближению (3.3), а при существенной неидеальности ( $\Gamma_D \gg 1$ ) не приводит к потере термодинамической устойчивости вследствие умеренного значения расчетных поправок. Данная тенденция к занижению поправок независимо подтверждается результатами вычислений в рамках строгих асимптотических методов и различных модельных подходов, а также экспериментами по ударному сжатию неидеальной плазмы, что делает расчеты по кольцевой дебаевской модели <sup>46</sup> наиболее приемлемыми для экстраполяции в область сильной неидеальности.

Для описания термодинамических свойств плазмы при существенной неидеальности определенными преимуществами обладает аппарат численного метода Монте-Карло, не использующий разложения по малому параметру и особенно эффективный в случае плотных газов и жидкостей, а также однокомпонентной плазмы — систем, в которых вид потенциала межчастичного взаимодействия точно известен. Метод исходит из первых принципов статистической физики и основан на прямом машинном вычислении средних термодинамических величин <sup>47</sup>

$$\langle F \rangle = Q^{-1}(N, V, T) \int \dots \int F_N(\mathbf{q}) \exp[-\beta U_N(\mathbf{q})] d^N \mathbf{q}, \quad (3.4)$$

где

$$Q(N, V, T) = \int_V \dots \int \exp\{-\beta U_N(\mathbf{q})\} d^N \mathbf{q}$$

— конфигурационный интеграл,  $\beta = 1/kT$ , а потенциал межчастичного взаимодействия предполагается заданным и в большинстве конкретных расчетов парным,

$$U_N(\mathbf{q}) = \sum_{ij} \Phi(r_{ij}, T), \quad r_{ij} = |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|. \quad (3.5)$$

Применение подобной техники в случае многокомпонентной плазмы наталкивается на специфические трудности учета в рамках квазиклассического формализма метода Монте-Карло квантовых эффектов, играющих в реальной плазме определенную роль и приводящих к образованию связанных состояний. В псевдопотенциальной модели плазмы эта трудность устраняется введением эффективного парного электрон-ионного потенциала  $\Phi_{ei}(r, T)$ , определяемого из условия равенства квантовомеханической плотности вероятности классической корреляционной функции<sup>5, 47</sup>:

$$g_{ei}(r) = \lambda_e^3 \sum_{\alpha} |\Psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha}) \equiv \exp[-\beta \Phi_{ei}(r, T)], \quad (3.6)$$

где  $\Psi_{\alpha}$  и  $E_{\alpha}$  — ортонормированные волновые функции и собственные значения энергии, а суммирование производится по всем состояниям дискретного и непрерывного спектров.

Определенный таким образом псевдопотенциал при больших  $r \gg \lambda_e$  совпадает с кулоновским, а при  $r \rightarrow 0$  имеет конечное значение и зависит от конкретной электронной структуры элемента, которая определяется самосогласованным решением квантовомеханической задачи многих тел и не может быть описана парным приближением (3.6). Игнорирование этого факта<sup>47</sup> привело к серьезным качественным ошибкам в модели, проявившимся в появлении нефизических комплексов из-за слишком большой глубины псевдопотенциала (3.6).

Существенное улучшение модели<sup>47</sup> было достигнуто разбиением  $\exp[-\beta \Phi_{ei}(r, T)] = S_{ei}^b + \exp[-\beta \Phi_{ei}^*(r, T)] \equiv$

$$\equiv \lambda_e^3 \sum_{E_{\alpha} \leq -kT} |\Psi_{\alpha}(r)|^2 (e^{-\beta E_{\alpha}} - 1 + \beta E_{\alpha}) + \lambda_e^3 \sum_{E_{\alpha} > -kT} |\Psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha}), \quad (3.7)$$

где связанные состояния учитываются введением слагаемого  $S_{ei}^b$ , определяющего статистическую сумму атома согласно<sup>48</sup>, а непрерывный спектр описывается псевдопотенциалом электрон-ионного взаимодействия  $\Phi_{ei}^*$ . Построенные таким образом псевдопотенциалы в некулоновской области слабо зависят от температуры, а также, поскольку  $\Phi_{ei}^*$  определяются в основном водородоподобными состояниями, от сорта химического элемента. На основе подобия по температуре и близости, в приведенной форме, псевдопотенциалов различных химических элементов \*) была предложена простая аппроксимация<sup>47</sup>, лежащая в основе псевдопотенциальной модели плазмы нулевого приближения:

$$\beta \Phi_{ei}^{*1}(x, T) = \begin{cases} -\varepsilon & r \leq \sigma \\ -x^{-1} & r > \sigma, \quad \sigma = e^2 \beta / \varepsilon, \quad x = r / \beta e^2, \end{cases} \quad (3.8)$$

$$\beta \Phi_{ee}^0(x) = \beta \Phi_{ii}^0(x) = x^{-1},$$

\*) Зависимость псевдопотенциала от плотности не исследовалась.

где численный параметр модели  $\varepsilon$  выбирается с привлечением экспериментальных данных (рис. 5).

В целом область применимости псевдопотенциальной модели низкотемпературной плазмы оказывается ограниченной вследствие неучета многочастичных взаимодействий и отсутствия информации о дискретном энергетическом спектре в (3.6) — (3.8), который в плотной плазме может быть искажен из-за сильного взаимодействия и, вообще говоря, заранее не известен. В слабоионизованной плазме наряду с кулоновским взаимодействием становится существенным также и взаимодействие с участием нейтральных частиц. Приближенный учет взаимного отталкивания осуществляется при этом моделью мягких или твердых сфер, учитывающей эффекты собственного объема атомов и приводящей при значительных сжатиях к холодной ионизации давлением.

В ряде практически важных случаев определяющим является взаимодействие зарядов с нейтралами, а неидеальностью заряженной и нейтральной компонент можно пренебречь. В этом случае для оценки вклада электрон-атомного взаимодействия<sup>49</sup> предложена модель (потенциал взаимодействия  $U_{ea} \ll kT$ ) слабоионизованной плазмы:

$$\beta \Delta F_{ea} = -4\pi |a| \lambda^2 N + 3 \frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} \left[ 1 - \frac{4}{3} \pi N \frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} f^2(\lambda_m) \right],$$

где

$$\lambda_m = \frac{16 V \sqrt{\pi \alpha}}{3 a_0 |a|} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{8\alpha}{3 a_0 \lambda^2 |a|^3 N} \right)^{1/2} \right]^{-1},$$

$\alpha$  — поляризуемость плазмы, а  $f(\lambda_m)$  — амплитуда рассеяния электрона с энергией  $\hbar^2/2m\lambda_m$  на атоме, для которой можно использовать экспериментальные данные по транспортным сечениям рассеяния. Вклад ион-атомного взаимодействия описывается поляризационной моделью<sup>49</sup>:

$$\beta \Delta F_{ia} = -\beta N \int [e^{-\beta U} - 1] dr \sim -\frac{2\pi \alpha e^2}{R} \beta N,$$

где  $R$  — радиус действия потенциала  $U(r)$ . Следует отметить, что в сильносжатой плазме взаимодействие электронов с нейтралами может привести к локализации электронов проводимости на флуктуациях плотности и появлению тяжелых заряженных комплексов. Кластерная модель плазмы успешно применяется для описания электропроводности паров металлов<sup>49</sup>, однако термодинамические следствия появления кластеров менее определены.

Адекватный учет связанных состояний представляет собой одну из наиболее сложных проблем при модельном описании плотной плазмы. В химической модели связанные состояния оказываются отделенными от непрерывного спектра и описываются статистической суммой

$$\beta \Delta F_b = -\sum_j N_j \ln Q_j \quad (Q_j = \sum_{n=1}^{\infty} g_n^j \exp(-\beta E_n^j)), \quad (3.9)$$

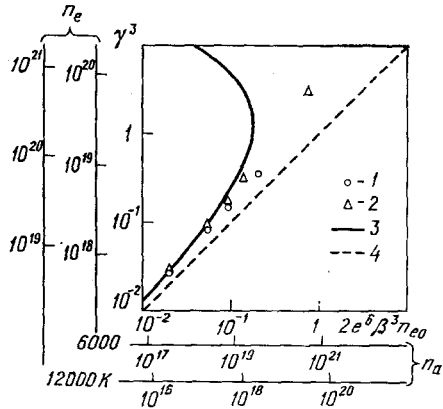


Рис. 5. Уравнение ионизационного равновесия в цезиевой плазме при  $T = 6000$  и  $12\,000$  К<sup>47</sup>.

1 —  $\varepsilon = 2$ , 2 —  $\varepsilon = 4$ , 3 — закон Дебая — Хюккеля, 4 — идеальная плазма.

где  $g_n^j$  и  $E_n^j$  — статистический вес и энергия возбуждения, для нахождения которых используют либо полученные для разреженной плазмы данные спектроскопических измерений, либо результаты квантовомеханических расчетов изолированных атомов и ионов. Статистическая сумма изолированного атома расходится и нуждается в принудительном обрезании, отражающем факт наличия плазменного окружения<sup>4, 5</sup>. Для большинства веществ величина энергии первых возбужденных состояний сравнима с потенциалом ионизации, так что их вклад в  $Q_j$  оказывается существенным лишь при высоких температурах, когда плазма уже в значительной степени ионизована и нейтралов в ней мало. В силу этого для разреженной

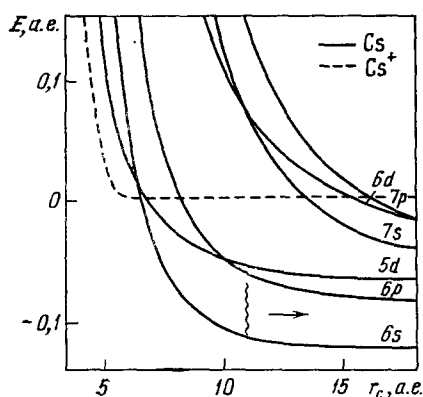


Рис. 6. Изменение энергетического спектра цезия при сжатии.

Волнистой линией отмечены реализованные в экспериментах<sup>36</sup> условия.

характеристики дискретного спектра с адекватным учетом его искажения под действием окружающей среды. Наиболее просто рассчитываются связанные состояния одного электрона в потенциалах различного вида, имитирующих плазменное окружение<sup>50</sup>. В работе<sup>51</sup> рассмотрены термодинамические следствия вызванного сжатием изменения энергетического спектра водорода и показано, что при существенных плотностях сжимаемость плазмы ввиду деформации связанных состояний уменьшается более, чем вдвое.

Для описания термодинамических свойств сильносжатой плазмы тяжелых элементов необходимо рассчитывать оболочечную структуру атомов и ионов, а также учесть влияние сжатия на положение энергетических спектров связанных электронов. Такой учет может быть осуществлен с помощью модели ограниченного атома<sup>52</sup>, согласно которой  $Z$  внутриатомных электронов находятся в сферической ячейке радиуса  $r_c$  с потенциалом взаимодействия

$$U_{1e}(r) = \begin{cases} -Ze^2/r, & r < r_c, \\ \infty, & r \geq r_c. \end{cases} \quad (3.10)$$

Расчет радиальных частей волновых функций  $\varphi_{nl}$  каждого электрона и энергетических уровней  $E_{nl}$  в этой модели производится методом Хартри — Фока путем численного решения системы нелинейных интегродифференциальных уравнений самосогласованного поля (здесь и далее

плазмы конкретный механизм ограничения  $Q_j$  менее важен, чем сам его факт, что отчасти объясняет сугубую приближенность используемых моделей. С увеличением давления степень ионизации плазмы падает, что повышает чувствительность термодинамических функций к конкретным способам расчета  $Q_j$  и требует более тщательного учета влияния неидеальности на вклад связанных состояний.

В сильносжатой плазме межчастичное взаимодействие вызывает значительный сдвиг, деформацию и расщепление энергетических уровней — явления, которые уже не описываются теорией возмущений и требуют полного решения квантовомеханической задачи с учетом взаимодействия всех частиц. Предлагаемые в данной ситуации модели должны определять

в гл. 4 использована атомная система единиц  $\hbar = e = k = m = 1$ )

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - U_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - E_{nl} \right] \varphi_{nl}(r) + \sum_{n \neq n'} \varepsilon_{nl, n'} \varphi_{n'l}(r) = G_{nl}(r); \quad (3.11)$$

здесь  $U_{nl}$  — кулоновский потенциал взаимодействия электронов между собой и с ядром (3.10),  $G_{nl}$  — нелокальная (обменная) часть потенциала,  $l(l+1)/r^2$  — центробежный потенциал. Собственные значения  $E_{nl}$  и недиагональные множители Лагранжа  $\varepsilon_{nl, n'l}$  определяются из условий

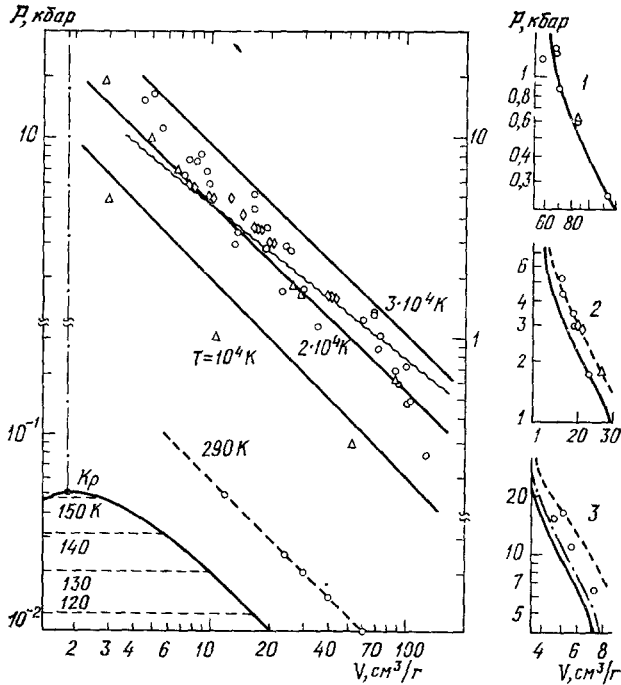


Рис. 7. Уравнение состояния плазмы аргона <sup>52</sup>.

Волнистая линия — граница однократной ионизации, значки — эксперимент. Расчет ударных адиабат из состояний при начальном давлении  $P_0 = 1$  (1), 5 (2) и 20 (3) бар: сплошные линии — дебаевское приближение, штриховые — учет искажения дискретного спектра по модели ограниченного атома, штрихпунктирные — псевдопотенциальная модель.

ортогональности и граничных условий для волновых функций  $\varphi_{nl}$ . Полученные таким образом значения энергии возбуждения  $E_{nl}$  используются для расчета  $Q_j$  в (3.9) и вычисления свободной энергии с учетом поправок на кулоновское взаимодействие и взаимодействие твердых сфер в соответствии с (6.1) гл. 6. Равновесные значения радиуса  $r_c$  определяются условием  $\partial F/\partial r_c = 0$ , что делает модель термодинамически замкнутой.

Результаты расчета энергетического спектра сжатого цезия, представленные на рис. 6, наглядно иллюстрируют существенную деформацию по мере сжатия сначала верхних, а затем и более глубоких энергетических уровней атома. Это приводит к уменьшению ударной сжимаемости и внутренней энергии плотной плазмы — эффекту, отчетливо регистрируемому в экспериментах <sup>52, 53</sup>. Согласно расчетам <sup>52</sup> искажение дискретного спектра неидеальной плазмы оказывается в условиях экспе-

риментов (см. рис. 6) \*) значительным, но тем не менее качественно описывается даже такой приближенной моделью, как термодинамическая модель ограниченного атома (рис. 7).

На необходимость учета деформации дискретного спектра плотной плазмы указывают также результаты экспериментов по ударному сжатию

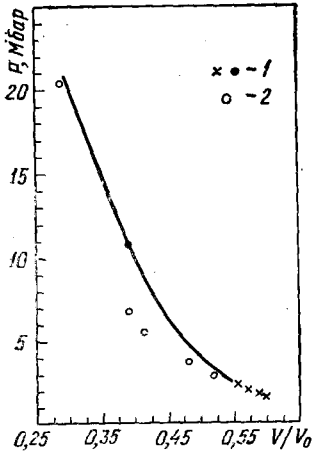


Рис. 8. Ударная адиабата алюминия <sup>56</sup>.

1 — абсолютные измерения, 2 — данные сравнительных измерений согласно гладкой интерполяции ударной адиабаты эталона ( $\text{SiO}_2$ ) к расчетам по модели Томаса — Ферми с поправками.

металлов при сверхвысоких давлениях. Так, ударноволновые данные для тория до 1,5 Мбар, а также для алюминия и молибдена вплоть до давлений 10—50 Мбар, удалось описать <sup>55</sup> (рис. 8) с привлечением модифицированной ионизационной модели, учитывающей, наряду с термической ионизацией, эффекты ионизации давлением при сжатии. Таким образом, отсюда с очевидностью следует, что только учет реальной энергетической структуры связанных состояний, повышающих жесткость системы, позволяет моделям плотной плазмы осуществить количественное описание экспериментальных данных. Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении результатов расчета термодинамических свойств высокотемпературной конденсированной фазы методами зонной теории гл. 5.

Существующие экспериментальные методы изучения сильноидеальной плазмы позволяют проводить регистрацию только суммарных термодинамических характеристик и не дают непосредственной информации

об относительном вкладе дискретного и непрерывного спектров, тем более что сами эти понятия в плотной плазме становятся условными <sup>5</sup>. В то же время модельная интерпретация имеющихся опытных данных <sup>52-54</sup> свидетельствует о меньшей, чем это следует из кольцевой модели (3.3), величине кулоновских поправок в непрерывном спектре (рис. 9). Для описания этих поправок можно использовать экстраполяционные <sup>46</sup> или псевдо-

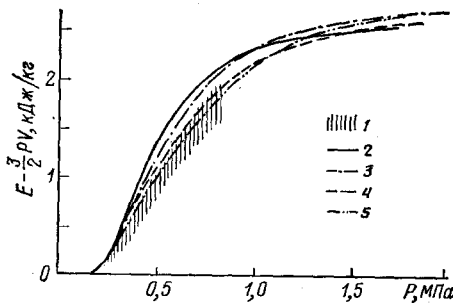


Рис. 9. Калорическое уравнение состояния плазмы цезия ( $V=10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ) <sup>56</sup>.

$\Gamma_D$  — параметр плазменной неидеальности,  $\alpha$  — степень ионизации, штриховка — полоса экспериментальной ошибки. 1 — дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле, 2 — псевдопотенциальное приближение, 3 — асимптотическое приближение с учетом старших членов разложения, 4 — приближение идеальной плазмы с атомами в основном состоянии.

потенциальные <sup>31, 47, 56</sup> модели вплоть до  $\Gamma_D \sim 2-3$  <sup>52, 53</sup>. В заключение раздела отметим, что применение рассмотренных нами моделей ограничено со стороны малых плотностей выполнением условия локального тер-

\*) Данные оптических измерений <sup>54</sup> также указывают на существенную деформацию энергетического спектра плотной плазмы.



модинамического равновесия, при нарушении которого для расчета ионизации плазмы требуется привлечение кинетических моделей, а со стороны высоких температур — отсутствием данных по энергиям возбуждения и потенциалам ионизации многозарядных ионов.

#### 4. КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА

Описание связанных состояний электронов в области повышенных плотностей  $\rho \geq \rho_0$  радикальным образом упрощается при экстремально высоких давлениях  $P \gg e^2/a_0^4 \approx 300$  Мбар или температурах  $T \gg R\gamma \approx 10^5$  К, когда электронные оболочки оказываются раздавленными и их свойства описываются квазиклассическим приближением к методу самосогласованного поля — теорией Томаса — Ферми. В этой модели описание системы на языке волновых функций и собственных значений энергии заменяется упрощенным статистическим представлением через среднюю электронную плотность  $n(\mathbf{x})$ , для которой справедливы соотношения квазиднородного вырожденного электронного газа <sup>7</sup>

$$n(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} T^{3/2} f_{1/2} \left( \frac{p_F^2(\mathbf{x})}{2T} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{p_F^2(\mathbf{x})}{3\pi^2},$$

где  $f_{1/2}(\alpha)$  определена в (3.2), а

$$\mu = \frac{p_F^2(\mathbf{x})}{2} + U(\mathbf{x}). \quad (4.1)$$

Для упрощения расчетов в квазиклассической модели вещество разбивается на электронейтральные сферические ячейки Вигнера — Зейтца, содержащие ядро и окружающие его  $Z$  электронов, что позволяет перейти от многоцентровой к одноцентровой сферически симметричной задаче. Электроны находятся в самосогласованном потенциале  $U(\mathbf{r})$ , удовлетворяющем уравнению Пуассона

$$-\nabla^2 U = 4\pi n \quad \left( U(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{r}, U(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow R}{\sim} (r-R)^2 \right), \quad (4.2)$$

где радиус ячейки  $R$  определяется условием электронейтральности  $\int n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = Z$ . Численное интегрирование (4.2) позволяет определить электронную плотность  $n(\mathbf{x})$ , по которой восстанавливаются все термодинамические функции электронного газа атомной ячейки. Для получения суммарных термодинамических характеристик модели наряду с электронными членами необходимо учитывать движение ядер, которое обычно описывается в идеальном газе или квазигармоническом <sup>57</sup> приближении. При  $T \gg 10^7$  К и твердотельных плотностях необходимо учесть также вклад равновесного излучения. Уравнения (4.1) — (4.2) обладают свойством автомодельности по заряду ядра: после введения переменных

$$ZV, \quad Z^{-4/3}T, \quad Z^{-10/3}P, \quad Z^{-7/3}E$$

они не содержат  $Z$  явно и их решение пригодно для любого элемента, что упрощает использование численных расчетов по модели Томаса — Ферми <sup>58, 59</sup>.

Модель Томаса — Ферми является квазиклассическим пределом по отношению к уравнениям самосогласованного поля Хартри, и поэтому модификации этой модели связаны с более детальным учетом корреляционных, квантовомеханических и релятивистских эффектов <sup>7</sup>. Наличие корреляционных поправок вызвано отличием самосогласованного поля Хар-

три от истинного поля внутри атомной ячейки. Эти поправки являются следствием антисимметрии волновых функций электронов и интерпретируются как обменные корреляционные эффекты. Дополнительно, ввиду неточности принятой в модели картины независимых частиц, возникают эффекты силовой корреляции.

Квантовомеханические поправки возникают вследствие использования квазиклассического формализма и разделяются на регулярную по  $\hbar^2$  (называемую квантовой) часть, отражающую наличие нелокальной связи  $n(x)$  с потенциалом  $U(x)$  из-за принципа неопределенности, и нерегулярную поправку, отражающую немонотонность физических величин, обусловленную дискретным спектром энергии<sup>60</sup>. Существенно, что введение осцилляционной поправки характеризует наиболее современные модификации модели Томаса — Ферми<sup>7</sup>, в то время как учет обменных, корреляционных и квантовых поправок<sup>59</sup> является традиционным для физики высоких плотностей энергии. Относительная величина корреляционных и квантовых эффектов контролируется безразмерными параметрами  $\delta_{\text{кор}} \sim \delta_0$  и  $\delta_{\text{кв}} \sim \delta_{\text{обм}} \sim n/p_F^4$ , которые в области вырождения ( $n^{2/3} \gg T$ ,  $p_F \sim n^{1/3}$ ,  $\delta_0 \sim n^{-1/3}$ ,  $\nu = 2$ ) равны  $\delta_{\text{кор}} \sim n^{-2/3}$ ,  $\delta_{\text{обм}} \sim n^{-1/3}$ , а в классической области ( $n^{2/3} \ll T$ ,  $p_F \sim T^{1/2}$ ,  $\delta_0 \sim n^{1/3}/T$ ,  $\nu = 3/2$ ) —  $\delta_{\text{кор}} \sim n^{1/2}/T^{3/2}$ ,  $\delta_{\text{обм}} \sim n/T^2$ .

Недостатком модели Томаса — Ферми является неверное описание электронной плотности на периферии ячейки и вблизи ядра ввиду нарушения там условий квазиклассичности. В<sup>61</sup> предложен способ устранения этого недостатка путем использования метода последовательных приближений при решении уравнений Томаса — Ферми с квантовыми поправками без разложения в ряд по параметру малости. Такой подход составляет основу кванвостатистической модели, в которой решение вблизи ядра быстро сходится, а на больших расстояниях от него имеет качественно правильное квантовомеханическое поведение. Получающиеся формулы, однако, уже не имеют подобия по  $Z$ , для каждого элемента численные расчеты надо проводить заново, а сами уравнения гораздо более трудны для численного счета. Предложен также и ряд других модификаций<sup>7, 62, 63</sup> квазиклассической модели в окрестности ядра, отличающихся способом введения поправок. Однако при термодинамическом описании различие между этими моделями и моделью Томаса — Ферми с поправками заметно лишь вне области их формальной применимости, что объясняет предпочтительность для проведения конкретных расчетов более простой модели ТФП.

При использовании квазиклассического способа описания следует особо подчеркнуть специфические погрешности, вносимые самой ячейочной моделью. В этой модели все электронные корреляции автоматически ограничены размерами атомной ячейки и не могут поэтому превышать среднее расстояние между ядрами, а межъядерные корреляции отсутствуют. Данные обстоятельства очевидным образом ограничивают применимость модели Томаса — Ферми для описания плазмы в типичных для этого состояния вещества условиях, когда в сфере экранирования находится значительное количество ядер, корреляции между которыми дают основной вклад в дебаевскую поправку<sup>64</sup>. Поэтому, вопреки утверждению<sup>59</sup>, эта модель не обладает дебаевским пределом в плазменной области и, более того, ее экстраполяционные свойства ухудшаются по мере разрежения плазмы<sup>64</sup>, поскольку модель не учитывает ступенчатый характер термодинамических функций в газовой плазме — рис. 10. О неадекватности расчетов по модели Томаса — Ферми и квантовомеханических расчетов по модели Хартри — Фока — Слэтера<sup>65</sup> в характерном плазменном диапазоне свидетельствует также рис. 13 в гл. 5.

Эффекты ядерной корреляции могут быть существенны и в конденсированной фазе, поскольку ячеечная модель игнорирует отклонение реального объема ячеек от среднего за счет движения ядер, что справедливо лишь для упорядоченных систем. При значениях параметра неидеальности  $\Gamma \sim 100$ , характерных для конденсированного состояния и плотной плазмы, в уравнении состояния необходимо учитывать также вызывающее флуктуации атомного объема движение ядер. Для модели Томаса — Ферми оценка этого эффекта была проведена в <sup>66</sup>, где на примере  $\text{SiO}_2$  показано, что в интервале значений  $1 < \Gamma < 100$  учет ядерного движения повышает давление на  $\sim 15\%$ .

Физические условия применимости квазиклассической модели соответствует экстремально высоким давлениям  $P \gg 300$  Мбар и температурам  $T \gg 10^5$  К, которые реализуются в различных астрофизических объектах, но пока недоступны для техники эксперимента в земных условиях.

Предельно достижимые в настоящее время измерения в области высоких давлений и температур осуществляется с помощью динамических методов, использующих технику мощных ударных волн <sup>67-71</sup>. Хотя данные ударноволновых экспериментов не соответствуют квантостатистическим условиям, они позволяют оценить экстраполяционные свойства квазиклассических моделей вне границы их формальной применимости, устанавливаемой <sup>67, 72</sup> малостью соответствующих буквенных критериев. Результаты подобных построений показывают, что введение квантовых, обменных и корреляционных поправок (осцилляционные поправки не учитывались) улучшает экстраполяцию, которая в этом случае оказывается возможной, по мнению авторов <sup>72</sup>, для нулевой температуры до давлений  $P \geq 300$  Мбар, а при  $T \geq 10^5$  К до  $\sim 50$  Мбар. Вместе с тем две возможные интерпретации <sup>67, 72</sup> результатов сравнительных измерений не дают однозначного ответа на вопрос о предпочтительности того или иного варианта квазиклассической модели и находятся в противоречии с данными абсолютных измерений <sup>68, 70</sup>. Отметим также, что появившиеся в последнее время эксперименты по ударному сжатию сильнопористой меди при давлениях

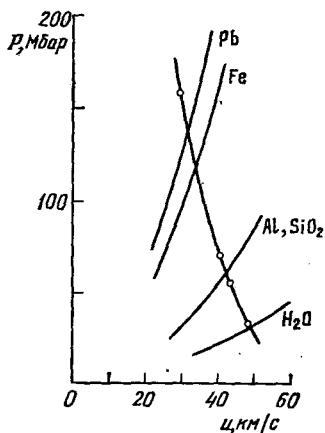


Рис. 11. Результаты измерений относительной сжимаемости веществ при сверхвысоких давлениях <sup>71</sup>.

Значки — эксперимент, сплошные линии — расчет по ТФП. Немонотонное отличие данных эксперимента от расчета свидетельствует о заметном влиянии оболочечных эффектов.

10—20 Мбар и температурах до  $2 \cdot 10^5$  К <sup>69</sup> и сплошных веществ при давлениях до 160 Мбар <sup>71</sup> указывают на (рис. 11, см. также далее рис. 36) значительное влияние оболочечных эффектов в области, ранее традиционно описывавшейся стандартной моделью Томаса — Ферми.

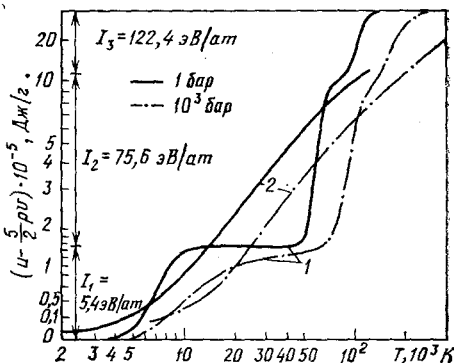


Рис. 10. Уравнение состояния плазмы лития <sup>64</sup>.

Расчет: 1 — химическая модель, 2 — модель Томаса — Ферми с квантовой и обменной поправками.  $I_1, I_2, I_3$  — потенциалы последовательных ионизаций.

В силу исходных упрощений квазиклассическая модель с квантовой и обменной поправками неприменима при низких давлениях, однако она дает <sup>69</sup> разумное усреднение атомных объемов элементов по периодической системе \*). Подчеркнем, что сама модель Томаса — Ферми, ввиду отсутствия в ней сил сцепления, при нулевом давлении приводит к бесконечному радиусу атомной ячейки и только введение поправок дает конечную плотность вещества. В работе <sup>59</sup> было отмечено, что с увеличением давления осцилляции атомного объема уменьшаются и приближаются к расчетам по модифицированным моделям Томаса — Ферми, хотя отчасти это объясняется тем, что при высоких давлениях сравнение проводилось

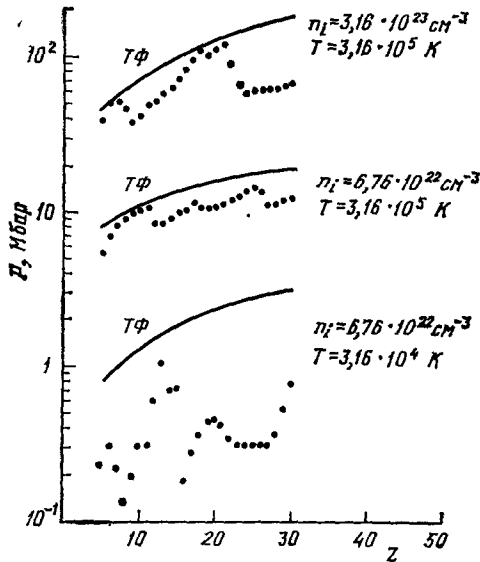


Рис. 12. Зависимость давления от атомного номера при фиксированной плотности и температуре <sup>76</sup>.

Сплошные линии — расчет по модели Томаса — Ферми, значки — учет оболочечных эффектов в приближении центрального поля.

возникают в квазиклассической модели как результат интерференции волн де Бройля. Таким образом, квазиклассическая модель в ее наиболее современном варианте является значительно более содержательной, чем это ранее предполагалось. Оказывается, что эта модель не только описывает усредненное поведение электронов в тяжелых и сильносжатых атомах, но и качественно воспроизводит внутреннюю оболочечную структуру атома <sup>7</sup> и дает в ряде случаев результаты, близкие к расчетам по более точным квантовомеханическим моделям, выгодно отличаясь от них простотой и наглядностью.

Учет оболочечных эффектов заметно изменяет уравнение состояния вещества, приводя в области высоких давлений (там, где данное приближение является оправданным) к появлению разрывов на кривой атомных объемов  $V(Z)$  <sup>7</sup>. При этом в уравнении состояния появляются характерные немонокотности, вызванные электронными фазовыми переходами при выдавливании энергетических уровней из дискретного спектра в непре-

\*) Качественное улучшение описания в области низких давлений, отражающее индивидуальность веществ, было достигнуто модельным объединением элементов квазиклассической и зонной теорий <sup>78</sup>.

с результатами экстраполяции <sup>74</sup> экспериментальных данных к самим квазиклассическим расчетам.

В действительности тенденция к упрощению [свойств вещества нарушается при более высоких давлениях из-за наличия в атоме внутренних электронных оболочек. Как было установлено <sup>7, 60</sup>, оболочечные эффекты могут быть качественно описаны в рамках квазиклассического приближения путем учета нерегулярной по  $\hbar^2$  поправки, соответствующей ошибочно отбрасываемой ранее осциллирующей части электронной плотности. При этом существенно, что оболочечные эффекты описываются уже в низшем квазиклассическом приближении для волновой функции и должны поэтому учитываться наряду с рассмотренными выше поправками. В соответствии с <sup>60</sup> оболочечные эффекты отражают нерегулярности характеристик вещества, обусловленные дискретным спектром энергии, и

рывной. Можно было бы ожидать, что при повышении температуры эти немонотонности будут сглажены под влиянием резонансных электронов. Тем не менее результаты проведенного в приближении центрального поля расчета<sup>75</sup> свидетельствуют (рис. 12) о заметном влиянии оболочечной структуры даже для сильнонагретого вещества. Значительный вклад оболочечных эффектов при гипермегабарных давлениях следует также из результатов квантовомеханических расчетов гл. 5 в приближении Хартри — Фока — Слэтера<sup>76</sup> и методом присоединенных плоских волн<sup>77</sup> (см. далее рис. 14 и 15). Данные эффекты предсказываются в широкой области параметров<sup>7</sup> и должны пропадать при  $n \gg Z^4$  в области однородности, когда в непрерывный спектр переходят все энергетические уровни атома. Отметим в этой связи, что вопрос об асимптотическом поведении квазиклассической модели не является тривиальным, так как показано<sup>78</sup>, что эта модель соответствует точному решению уравнения Шредингера лишь при  $Z \rightarrow \infty$ , но не в пределе больших плотностей.

Таким образом, в настоящее время вопрос о границах применимости квазиклассической модели в значительной степени остается открытым, а характер поведения вещества в области  $P > 300$  Мбар оказывается более разнообразным, чем это предполагалось ранее на основании упрощенных представлений<sup>58, 59</sup>. Экспериментальная проверка предсказаний оболочечной квазиклассической модели является в настоящее время наиболее интересной задачей физики сверхвысоких давлений, для решения которой понадобится, по-видимому, особая экспериментальная техника, использующая мощные лазеры<sup>79</sup>, электронные пучки<sup>18</sup> или подземные ядерные взрывы<sup>68</sup>. В этой связи значительный интерес представляет воспроизведение оболочечных эффектов в уравнении состояния прямыми квантовомеханическими методами, обсуждению которых посвящена гл. 5.

## 5. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В области пониженных давлений и температур поведение твердого тела характеризуется большим разнообразием и сугубой индивидуальностью свойств каждого элемента, обусловленных конкретными особенностями электронного энергетического спектра атомов, составляющих кристаллическую решетку. Квантостатистическое описание гл. 4, усредняющее характерные свойства элементов, оказывается в этом случае слишком грубым, и для расчета термодинамических характеристик требуется применение прямых квантовомеханических методов. В настоящее время предложено значительное количество способов квантовомеханического описания электронных, фоновых, магнитных, оптических и других характеристик твердого тела, а сами эти методы достигли высокой степени совершенства. Мы остановимся в основном на рассмотрении результатов расчета термодинамических свойств веществ в возможно более широком интервале давлений и температур и лишь кратко обсудим качественные особенности примененных методик, отсылая за более подробными сведениями к оригинальным статьям и специализированным монографиям и обзорам<sup>8, 80-83</sup>.

При термодинамическом описании твердого тела выделяют фононные и электронные составляющие<sup>8</sup>, которые рассматриваются в значительной степени независимо. Наибольшее количество расчетов электронного спектра выполнено в рамках зонной модели, в которой кристалл представляется идеальной периодической структурой с неподвижными ядрами в узлах ячеек, а каждый электрон движется в периодическом самосогласованном потенциале, создаваемом ионным остовом и остальными электронами, что позволяет выразить волновую функцию всей системы через одноэлектрон-

ные блоховские функции<sup>80</sup>. Основное различие моделей зонной структуры сводится к способам вычисления этих одноэлектронных функций внутри элементарных атомных ячеек, на которые разбивается все вещество, и методам сшивания решений на границе.

С ростом сжатия твердые тела имеют тенденцию переходить в плотноупакованные высокосимметричные кристаллические структуры, что оправдывает применение в этом случае модели сферических ячеек Вигнера — Зейтца. В соответствии с этой моделью полная самосогласованная задача в кристалле сводится к решению волнового уравнения (3.11) в одной ячейке с блоховскими граничными условиями<sup>80</sup>, при выполнении которых вместо дискретного спектра энергии для свободного атома возникают зоны разрешенных состояний. Связь давления с волновыми функциями на поверхности ячейки позволяет определить уравнение состояния системы.

Даже упрощенные расчеты в модели сферических ячеек<sup>84</sup>, выполненные без учета обменных эффектов (в (3.11) опущен член  $G_{nl}(r)$ ), позволили выявить индивидуальные свойства элементов, определить структуру и характер заполнения электронных энергетических зон. В отличие от статистической модели зонная теория смогла передать ряд качественных эффектов периодической системы, как, например, различную сжимаемость и нормальную плотность соседних по таблице элементов. Учет индивидуальных особенностей заполнения энергетических полос приводит к неплавности и даже немонотонности в поведении характеристик металлов при сжатии, что фиксируется в динамических экспериментах как изменение ударной сжимаемости<sup>85</sup>.

При учете в рамках зонной модели обменных эффектов возникают значительные вычислительные трудности, вызванные необходимостью решения системы интегро-дифференциальных уравнений. Приближенный учет обмена, при котором в уравнениях Хартри — Фока реальный нелокальный обменный потенциал заменяется на усредненный локальный, был впервые предложен Слэтером и в дальнейшем получил развитие как метод «X —  $\alpha$ »<sup>86</sup>. На основе этого метода были проведены расчеты термодинамических характеристик конденсированной фазы веществ при высоких давлениях и температурах<sup>87</sup>. Дальнейшая разработка подобного способа описания обменных эффектов осуществлена в работе<sup>65</sup>, где предложено выражение эффективного обменного потенциала для случая произвольных температур и плотностей.

Выполненные по модели Хартри — Фока — Слэтера расчеты<sup>65, 76</sup> показали существенно лучшее совпадение с экспериментальными данными и результатами плазменных расчетов, чем квазиклассическая модель. Для всех полученных зависимостей характерны осцилляции относительно данных квазиклассических моделей, причем осцилляции имеют место до тех пор, пока в системе есть оболочка. Следует отметить, что поправки на оболочечные эффекты существенны и там, где значения обменных и квантовых поправок к модели Томаса — Ферми малы. Как видно из рис. 13, значение энергии плазмы лития при  $T \approx 5$  и 16 эв меняется с учетом оболочек более чем вдвое, хотя расчеты по модели Томаса — Ферми и ее модификациям практически совпадают. Аналогично представленные на рис. 14 ударные адиабаты меди и свинца заметно отличаются от квантостатистических при давлениях, существенно превышающих традиционную граничную оценку в 300 Мбар<sup>72</sup>, что указывает на необходимость учета оболочечных эффектов вплоть до экстремальных температур и давлений. Вместе с тем из рис. 14 следует и резкое отличие расчетных ударных адиабат от экспериментальных при пониженных ( $P \leq 10$  Мбар) давлениях, указывающее на недостаточную точность модели Хартри — Фока — Слэтера в этой области.

Для описания свойств твердого тела при нормальных условиях приближение сферических ячеек является слишком схематичным, так как элементарные ячейки реальных кристаллов имеют значительно более сложную форму, в особенности для структур с низкими координационными числами. Кроме того, при низких давлениях увеличивается относительный вклад в уравнение состояния веществ обменного и корреляционного членов, что приводит к необходимости более строгого их учета. Выполненный

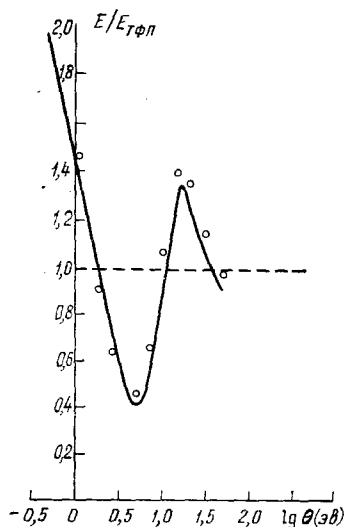


Рис. 13. Отношение энергии плазмы лития по модели Хартри — Фока — Слэтера <sup>65</sup> к энергии по модели ТФП <sup>69</sup> при давлении  $P = 1$  кбар. Значки — расчет по химической модели.

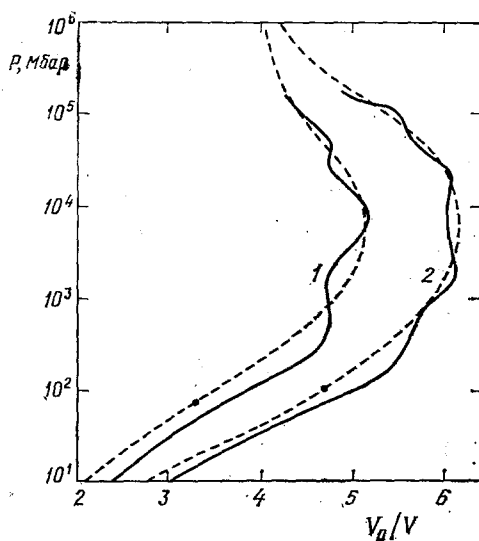


Рис. 14. Ударные адиабаты меди (1) и свинца (2) <sup>76</sup>.

Сплошные линии — расчет по модели Хартри — Фока — Слэтера, штриховые — расчет по модели ТФП и интерполяция <sup>72</sup>.

в приближении Хартри — Фока расчет внутриячеечного обменного взаимодействия при  $T = 0$  К и малых сжатиях, а также оценка вклада корреляционных поправок и эффектов межъячеечного обмена показали их существенное влияние на расчетные характеристики, что вообще ставит под сомнение вопрос о целесообразности проведения в данной области расчетов в сферическом приближении <sup>88</sup>. Эти обстоятельства потребовали разработки новых эффективных методов самосогласованного расчета несферических структур в области низких давлений.

В реальных кристаллах ионы занимают ограниченный объем атомной ячейки, особенно при малых степенях сжатия. Для описания такой ситуации пространство кристалла разбивается на области, отличающиеся способом отыскания решений уравнения Шредингера. Разбиение позволяет одновременно выполнить граничные условия на поверхности сложной по форме элементарной ячейки Вигнера — Зейтца и учесть отличие потенциала решетки от атомного. Это достигается с помощью введения так называемого МТ-потенциала <sup>86</sup> (название дано по форме потенциала, от англ. muffin-tin — жестянка для выпекания пудинга), сферически симметричного в окрестности иона, где волновая функция является комбинацией решений уравнения Шредингера в центральном поле, и постоянного в межузельном пространстве, с решением в виде линейной комбинации плоских волн. Оба решения сшиваются на граничной сфере внутри ячейки, что приводит к присоединенной плоской волне.

Квантовомеханические расчеты методом присоединенных плоских волн являются более трудоемкими по сравнению с моделью сферических ячеек и относятся главным образом к структурам при нормальных условиях, в то время как численные результаты для высоких давлений здесь значительно более скромны. На рис. 15 приведено для алюминия сопоставление результатов расчета по этой модели <sup>77</sup> с данными квазиклассических приближений гл. 4. Характерные немонотонности расчетной кривой вызваны переходом в непрерывный спектр  $L$  и  $K$  оболочек при давлениях 50—750 и  $10^4$ — $10^6$  Мбар. Видно, что модель <sup>77</sup> предсказывает заметные отличия от простейших вариантов квазиклассического приближения при давлениях, существенно превышающих оцененные в <sup>72</sup> границы применимости модели Томаса — Ферми.

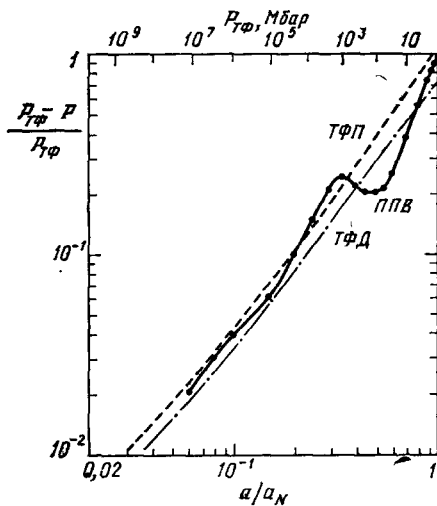


Рис. 15. Уравнение состояния алюминия ( $T = 0$  К) <sup>77</sup>.

Расчет: ТФД — модель Томаса — Ферми — Дирака, ТФП — модель Томаса — Ферми с квантовой и обменной поправками, ППВ — модель присоединенных плоских волн,  $a$  — параметр решетки,

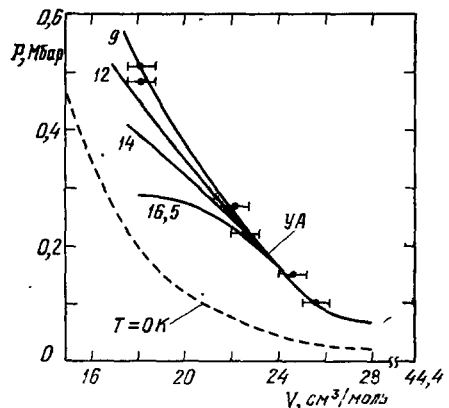


Рис. 16. Ударная адиабата (YA) и нулевая изотерма ( $T = 0$  К) конденсированного ксенона <sup>90</sup>.

Значки — эксперимент, цифры у расчетных кривых соответствуют различным объемам металлизации ксенона при сжатии.

Комбинация метода присоединенных плоских волн и «X —  $\alpha$ » метода использовалась <sup>89</sup> для определения высокотемпературного уравнения состояния иода и исследования особенностей изоструктурного фазового перехода в цезии. В сочетании с вариационным методом описания жидкости (гл. 6) этим методом был выполнен <sup>90</sup> расчет уравнения состояния конденсированного ксенона и получены оценки критических значений объема и давления, соответствующих его металлизации при сжатии ( $V \approx 10$  см<sup>3</sup>/моль,  $P \approx 1,5$  Мбар). Расчетные характеристики показали хорошее совпадение с результатами экспериментов при низких и высоких давлениях, что, в частности, иллюстрирует рис. 16, на котором показана чувствительность хода расчетной ударной адиабаты ксенона к различным значениям объема металлизации. Недавно были выполнены независимые эксперименты по измерению поглощения оптического излучения в конденсированном ксеноне при сжатии на алмазных наковальнях <sup>192</sup>. Интересно, что полученная зависимость ширины энергетической щели от объема также оказалась близка к расчетной <sup>90</sup> и предсказывает металлизацию при  $P \sim 2$  Мбар.



Существенные вычислительные трудности, возникающие при использовании метода присоединенных плоских волн, особенно для случая ненулевых температур, привели к широкому использованию в конкретных расчетах несколько менее точного, но значительно более экономичного в вычислительном отношении метода линейных МТ-орбиталей<sup>91</sup>. Этот способ зонных расчетов, используемый обычно в случае плотноупакованных структур, самосогласованно учитывает обменно-корреляционные эффекты в приближении локальной плотности<sup>92</sup>. Применение метода линейных МТ-орбиталей позволило в широком интервале давлений и температур

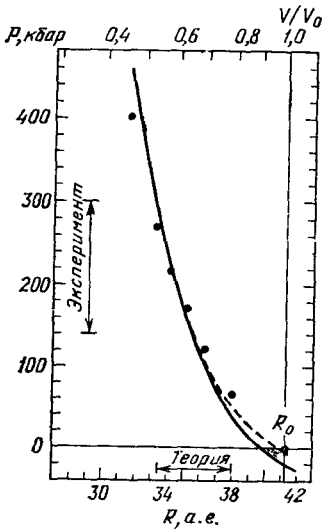


Рис. 17. Уравнение состояния кальция<sup>95</sup>.

Значки — ударноволновой эксперимент, сплошная линия — расчет, штриховая — учет нелокальных поправок. Отмечены расчетный (теор.) и экспериментальный (эсп.) интервалы, соответствующие переходу кальция в полуметалл.

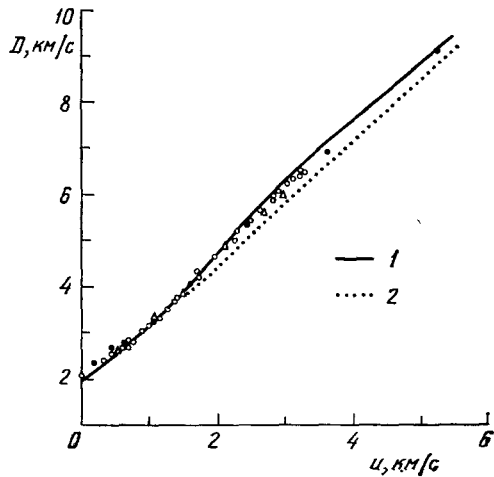


Рис. 18. Ударная адиабата лантана<sup>93</sup>.

Расчет: 1 — метод линейных МТ-орбиталей, учитывающий 6s — 5d-электронный переход; 2 — уравнение состояния Ми-Грюнайзена ( $\gamma/V = \text{const}$ ). Значки — эксперимент.

количественно верно описать для многих металлов экспериментально наблюдаемые тонкие характеристики поверхности Ферми и ряд особенностей уравнений состояния, объясняемых последовательностью заполнения электронных энергетических зон. Исходя из первых принципов и не используя никаких входных параметров, кроме атомного номера, метод тем не менее обладает высокой точностью описания. Например, проведенные с его помощью расчеты нормальной плотности и модуля объемного сжатия дают совпадающие с экспериментом, с точностью порядка 5 и 10% соответственно, значения.

Методом линейных МТ-орбиталей были выполнены расчеты уравнений состояния лантана<sup>93</sup>, тория<sup>94</sup>, кальция<sup>95</sup>, серебра<sup>96</sup>, показавшие хорошее совпадение с данными статических и динамических экспериментов от нормальных условий до мегабарных давлений. На рис. 17 приведено сопоставление расчетной нулевой изотермы кальция<sup>95</sup> с ударноволновыми данными, причем отметим, что помимо правильного описания уравнения состояния расчет дает также совпадение интервала давлений, соответствующего переходу кальция в полуметалл, с экспериментальным. Объяснением этого перехода служит перестройка электронной структуры, приводящая при  $V = 0,78V_0$  к резкому уменьшению плотности состояний

на поверхности Ферми, и только увеличение числа  $d$ -состояний со сжатий  $V = 0,54V_0$  восстанавливает металлические свойства.

Применение метода для расчета зонной структуры при нормальном и повышенном давлении дало объяснение закономерностям перераспределения электронов и изменения характера электронных состояний в цезии<sup>97</sup>, переходных металлах<sup>98</sup>, лантанидах<sup>93, 99</sup> и актинидах<sup>94, 100</sup>. Подробно термодинамические следствия этих изменений рассматриваются в гл. 6, здесь мы лишь приводим рис. 18, на котором показаны экспериментальные данные по ударному сжатию лантана и результаты расчета<sup>93</sup>, согласно которому крутой ход ударной адиабаты при  $u \geq 1$  км/с объясняется завершением  $6s - 5d$ -электронного перехода.

Все расчеты методами зонной теории проводятся в приближении статической решетки, что вызывает значительные трудности при попытке согласованного учета колебаний атомов кристалла. Влияние температуры на электронные члены в модели учитывается путем усреднения расчетных характеристик по фермиевскому распределению<sup>99, 93</sup>, а тепловой вклад атомов решетки определяется на основе холодной кривой<sup>93, 97</sup> в приближении различных квазигармонических моделей, упрощенно описывающих реальный спектр колебаний. Это приводит к фактически неразрешимым трудностям при попытке описать в рамках ячеечной модели характеристики металла вблизи кривой фазового перехода (лантан<sup>93</sup>, цезий<sup>97</sup>), где необходимо учитывать именно тонкие особенности фононного спектра — потерю устойчивости одной из мод колебаний.

В непереходных металлах ионы занимают небольшой ( $\sim 10\%$ ) объем атомной ячейки, и при движении в металле валентные электроны малую часть времени находятся в занятой ионом области. Так как характеристики металла практически не зависят от особенностей поведения электронов проводимости внутри ионного остова, то оказалось возможным истинный потенциал взаимодействия с многоэлектронным ионом заменить на упрощенный одночастичный. Такой псевдопотенциал должен сохранять рассеивающие свойства исходного иона, однако внутри него может быть существенно слабее истинного потенциала. Введение псевдопотенциала позволяет определить малый параметр теории  $U_k/\epsilon_F$  ( $U_k$  — фурье-компонента псевдопотенциала в точке вектора обратной решетки), дающий возможность применения теории возмущений<sup>81</sup>. Таким образом, в псевдопотенциальной теории металл рассматривается как вырожденная плотная плазма, причем фононы представляют собой низкочастотные коллективные возбуждения относительно основного состояния, соответствующего регулярному расположению ионов.

Первые успехи в количественном описании свойств металлов на основе псевдопотенциальной модели были достигнуты в рамках различных одночастичных приближений, непоследовательным образом учитывающих многочастичность задачи. Недостатком подобных моделей является учет только парного взаимодействия и игнорирование существенного косвенного взаимодействия трех и большего числа ионов через электроны проводимости. Последовательная теория псевдопотенциала, учитывающая эффективное двух-, трех- и т. д. ионное взаимодействие, представляет собой строгое разложение в ряд по параметру электрон-ионного взаимодействия<sup>83</sup>. Использование многочастичного формализма позволяет одновременно со статическими свойствами металла определять также его динамические характеристики — фононный спектр.

Применение такого подхода к непереходным металлам позволило в рамках единой схемы описать фононный спектр во всей области фазового пространства, упругие константы и уравнение состояния<sup>83, 101-103</sup> (рис. 19), а также определить энергию, параметры решетки, выбрать тип

наиболее выгодных кристаллических структур и проанализировать влияние давления на ангармонизм решетки<sup>83, 101</sup>. Особенно успешным оказалось использование метода псевдопотенциала при расчете уравнения состояния металлического водорода<sup>104</sup>, у которого ион не имеет электронной оболочки, что дает возможность проводить вычисления до высоких степеней сжатия. Расчеты термодинамических характеристик водорода выполнялись до членов четвертого порядка по параметру электрон-ионного взаимодействия, причем уравнение состояния находилось для всех конкурирующих по энергии структур.

Применение псевдопотенциального подхода при высоких давлениях ограничено перекрытием ионных остовов и отсутствием необходимых экспериментальных данных для построения псевдопотенциала сжатого вещества. Согласно<sup>83, 101</sup>, верхняя граница применимости псевдопотенциальной модели для щелочных и щелочноземельных металлов находится на уровне давлений в сотни килобар, ниже которого эффекты искажения псевдопотенциала, по-видимому, малосущественны и влияние сжатия сводится лишь к изменению электронной плотности.

С помощью псевдопотенциальной модели в<sup>105</sup> были получены полуэмпирические уравнения состояния натрия и алюминия, описывающие ударные данные до давления ~1 Мбар. Выбором параметров потенциала<sup>106</sup> удалось удовлетворительно рассчитать ударную сжимаемость галогенидов щелочных металлов вне области их полиморфных переходов. Добавим, что найденные в квазиклассическом приближении метода Хартри — Фока уравнения состояния ионных кристаллов и рассчитанные с их помощью ударные адиабаты<sup>107</sup> хорошо соответствуют опытным данным до давления ~1 Мбар, выше которого становятся существенными ангармонизм и термическое возбуждение электронов.

### 6. МОДЕЛИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

С ростом температуры в твердом теле становятся существенными эффекты фонон-фононного взаимодействия, приводящие к неустойчивости кристаллической решетки относительно длинноволновой сдвиговой моды<sup>82</sup>, вызывающей плавление кристалла. Отсутствие дальнего порядка и сильное межчастичное взаимодействие крайне затрудняют теоретическое описание жидкого состояния, которое долгое время традиционно считалось трудным и наименее разработанным разделом статистической физики. Попытки применить к жидкости газовые представления оказались малосодержательными ввиду резкого (2—3 порядка) отличия плотности этих фаз, что требует значительного числа известных вириальных коэффициентов в разложении типа (2.1). Даже если бы необходимые коэффициенты и удалось вычислить, то вопрос о сходимости ряда (2.1) при значениях плотности, соответствующих жидкой фазе, оставался бы откры-

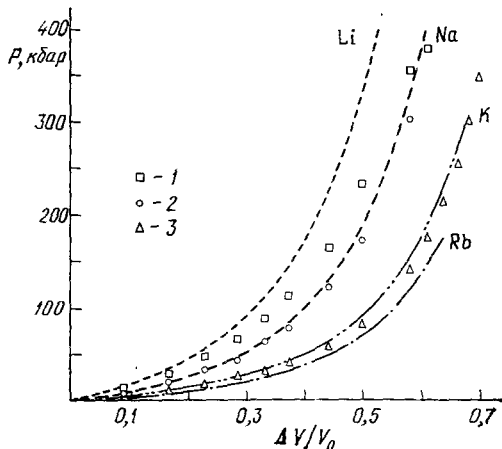


Рис. 19. Нулевые изотермы щелочных металлов<sup>101</sup>.

Экспериментальные точки по данным ударноволновых измерений: 1 — Li, 2 — Na, 3 — K.

тым, так как имеющиеся доказательства сходимости вириального ряда относятся лишь к крайне разреженному газу <sup>2</sup>.

Плотность жидкости отличается от кристаллической на 10—20%, что объясняет относительный успех использования для ее описания твердотельных аппроксимаций. Представление о локализации молекул жидкости в малой области пространства под действием среднего поля соседней лежит в основе решеточной модели, или модели свободного объема <sup>108</sup>. Естественно, что такой подход наиболее приемлем для описания сильносжатой жидкости при низких температурах, когда кинетическая энергия составляет малую долю полной энергии, т. е. при условиях, вообще говоря, не соответствующих жидкому состоянию. Вследствие этого решеточная модель применима только к состояниям в непосредственной близости от кривой плавления, причем плавление проявляется в образовании многочисленных дефектов кристаллической решетки, сильно искаженной в жидком состоянии <sup>109</sup>.

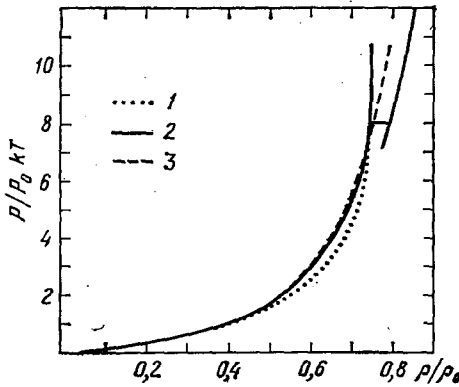


Рис. 20. Уравнение состояния системы твердых дисков <sup>110</sup>.

Расчет: 1 — самосогласованная ячеечная модель, 2 — с учетом кластерных поправок, 3 — метод Монте-Карло.

цию между гармоническим кристаллом и идеальным газом. Сходные представления используются в ячеечной модели <sup>108</sup>, согласно которой вся жидкость разбивается на молекулярные ячейки, заполненные в зависимости от термодинамических условий. Модели такого рода осуществляют лишь схематическое описание свойств реальной жидкости, но вследствие своей простоты могут быть эффективно использованы как элемент полуэмпирических моделей гл. 8. Отметим также, что современное развитие методов расчета ячеечной модели <sup>110</sup> дало возможность аналитически единым образом описать свойства твердого тела и жидкости и явление плавления (рис. 20).

Совершенствование экспериментальной техники дифракционных измерений <sup>2</sup> позволило получать важную информацию о структуре жидкости, что привело к более глубокому пониманию ее свойств. В соответствии с представлениями, полученными на основании опытов по упругому рассеянию рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, в жидкости реализуется ближний порядок, описываемый бинарной функцией распределения  $g(r)$ , определяющий при заданном потенциале межчастичного взаимодействия  $\phi(r)$  все равновесные свойства жидкого состояния. Статистическая теория позволяет связать эти характеристики нелинейными интегральными уравнениями, конструируемыми на основании различных гипотез об относительной роли ближних и дальних взаимодействий в системе <sup>10-12</sup>. В свою очередь методы Монте-Карло и молекулярной динамики дают возможность при заданном потенциале провести точный расчет  $g(r)$  и проверить качество различных интегральных уравнений.

Комбинация твердотельных и газовых представлений приводит к многоструктурной модели <sup>108</sup>, согласно которой реальная жидкость представляется как равновесная смесь газа и твердого тела, свойства которой описываются на языке бинарной функции распределения или статистической суммой с эмпирическим параметром, обеспечивающим интерполя-

цию между гармоническим кристаллом и идеальным газом. Сходные представления используются в ячеечной модели <sup>108</sup>, согласно которой вся жидкость разбивается на молекулярные ячейки, заполненные в зависимости от термодинамических условий. Модели такого рода осуществляют лишь схематическое описание свойств реальной жидкости, но вследствие своей простоты могут быть эффективно использованы как элемент полуэмпирических моделей гл. 8. Отметим также, что современное развитие методов расчета ячеечной модели <sup>110</sup> дало возможность аналитически единым образом описать свойства твердого тела и жидкости и явление плавления (рис. 20).

Совершенствование экспериментальной техники дифракционных измерений <sup>2</sup> позволило получать важную информацию о структуре жидкости, что привело к более глубокому пониманию ее свойств. В соответствии с представлениями, полученными на основании опытов по упругому рассеянию рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, в жидкости реализуется ближний порядок, описываемый бинарной функцией распределения  $g(r)$ , определяющий при заданном потенциале межчастичного взаимодействия  $\phi(r)$  все равновесные свойства жидкого состояния. Статистическая теория позволяет связать эти характеристики нелинейными интегральными уравнениями, конструируемыми на основании различных гипотез об относительной роли ближних и дальних взаимодействий в системе <sup>10-12</sup>. В свою очередь методы Монте-Карло и молекулярной динамики дают возможность при заданном потенциале провести точный расчет  $g(r)$  и проверить качество различных интегральных уравнений.

Описание жидкости определяется, таким образом, выбором адекватного потенциала  $\varphi(r)$ , причем качество сделанных приближений удается контролировать экспериментально, так как структурный фактор — фурье-образ бинарной функции распределения

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n \int [g(r) - 1] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

является наблюдаемой величиной при дифракционных измерениях. Схема описания оказывается замкнутой и сводится к анализу влияния свойств потенциала на структурные и равновесные свойства неупорядоченной системы.

Определяющим для создания современных моделей жидкости явился экспериментально установленный факт слабой зависимости структуры жидкости от температуры при фиксированной плотности<sup>2</sup>. Близость структур жидких металлов, ионных систем и диэлектриков, имеющих существенно различные силы притяжения, свидетельствует, в свою очередь, о малой роли этих сил в формировании равновесных свойств жидкости. Эти обстоятельства указывают на ведущий вклад потенциала отталкивания, в то время как влияние сил притяжения и учет температурных эффектов приводит в плотной жидкости к поправкам, которые можно учесть по теории возмущений<sup>10</sup>, на основе вариационного метода<sup>11</sup> или в приближении хаотических фаз<sup>12</sup>.

В свою очередь для модельного описания сил отталкивания целесообразно использовать простейший потенциал твердых сфер радиуса  $\sigma$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (6.1)$$

характеризующий предельное состояние сильносжатой и разогретой жидкости. Модель твердых сфер, будучи простейшей нетривиальной моделью жидкого состояния, явилась весьма популярным объектом для применения техники интегральных уравнений и численных методов и в настоящее время изучена максимально подробно<sup>10-12</sup>. Существенно, что для потенциала (6.1) получено точное аналитическое решение уравнения Перкуса — Йевики, которое является наилучшим интегральным уравнением для описания системы с короткодействующим отталкиванием и широко применяется для расчета свойств реальных жидкостей. Наличие в решении свободного параметра — плотности упаковки  $\eta = 4\pi\sigma^3 N/3V$  — позволяет, используя различные способы его определения, успешно осуществлять описание структурных характеристик простых жидкостей и жидких металлов<sup>10, 12</sup>.

Расчеты различными методами систем с потенциалом (6.1) выполнены в настоящее время во всем диапазоне жидкого состояния и могут быть наилучшим образом представлены аналитически Паде аппроксимацией Карнахана — Старлинга:

$$\frac{F_{TC}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}.$$

Любопытно, что численные расчеты по модели (6.1) при плотностях, близких к плотной упаковке сфер  $\eta \lesssim 1$ , показали наличие структурных аномалий и тенденцию к появлению в системе дальнего порядка, что связывается<sup>11,3</sup> с кристаллизацией, имеющей геометрический характер. Отметим в связи с этим, что большинство интегральных уравнений либо вообще не дает плавления, либо предсказывает его при аномально высоких значениях плотности<sup>2</sup>.

Дальнейший прогресс в описании свойств жидкой фазы был достигнут с помощью модели мягких сфер, использующей степенной потенциал отталкивания

$$\varphi(r) = \begin{cases} e(\sigma/r)^n, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (6.2)$$

с которым также были проведены расчеты равновесных свойств методами Монте-Карло и молекулярной динамики<sup>10,11,114</sup>. Результаты описываются аппроксимационной формулой

$$\frac{F_{MC} - F_0}{NkT} = \frac{1}{6}(n+4)\eta^{n/3} \left(\frac{e^3}{kT}\right)^{1/3},$$

причем степень потенциала  $n$  является дополнительным свободным параметром модели. Степенной потенциал отталкивания, аналогично потенциалу твердых сфер, приводит к плавлению<sup>114</sup>, характеристики которого

сильно зависят от значения  $n$ . Заметим в этой связи, что численное моделирование свойств реальных систем с использованием более сложных потенциалов типа Леннарда-Джонса<sup>11</sup>, ступенчатого и с прямоугольной ямой<sup>115</sup> позволило получить кривые плавления и испарения, а также качественно описать изоструктурные электронные и полиморфные фазовые переходы в твердом теле (см. гл. 7).

Комбинация модели твердых сфер (6.1) и приближения среднего поля составляют основу модифицированной модели жидкого состояния<sup>116</sup>, в которой свободные параметры определяются на основе экспериментальных значений энергии сублимации и положения первого пика структурного фактора жидкого металла в точке плавления. Эта модель жидкого состояния

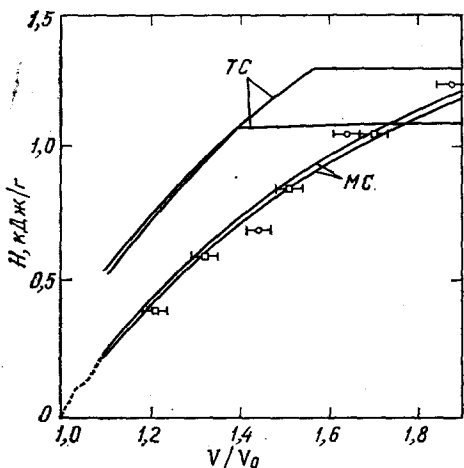


Рис. 21. Описание моделью твердых (ТС) и мягких (МС) сфер опытов по электровзрыву урановых проволок под давлением<sup>117</sup>. Значки — эксперимент, штриховая линия — статические данные, сплошные — расчет.

ния, как и ее предшественник — модель Ван-дер-Ваальса, является качественной и не дает детального описания тонких характеристик жидкости. Совпадение расчета с экспериментом можно существенно улучшить, привлекая модель мягких сфер (6.2) и вводя дополнительно подгоночные параметры в модель среднего поля<sup>117,118</sup>. Пример такой аппроксимации<sup>117</sup> представлен на рис. 21, где для выбора параметров уравнения состояния использованы результаты экспериментов по электровзрыву урановых проволок под давлением и свойства урана при нормальном давлении. Модифицированные модели Ван-дер-Ваальса<sup>116-118</sup> в равной мере применимы для расчета термодинамических свойств плотной газовой фазы и имеют асимптотику идеального газа, что позволяет успешно использовать их при построении широкодиапазонных полуэмпирических уравнений состояния гл. 8.

Несмотря на предельные упрощения, модели твердых или мягких сфер правильно учитывают основные качественные особенности многочастичных взаимодействий в жидкости и поэтому удовлетворительно описывают термодинамические и структурные свойства жидкой фазы. Это дает воз-

возможность применять эти модели в качестве нулевого приближения, с последующим использованием теории возмущений<sup>10-12</sup> для учета деталей реального потенциала межчастичного взаимодействия. Удобным способом расчета конкретных систем в широком интервале параметров, особенно эффективным при описании свойств плотной жидкой фазы, оказался вариационный метод теории возмущения<sup>11</sup>, позволяющий определять термодинамические свойства системы с произвольным потенциалом взаимодействия путем усреднения возмущения по структурным характеристикам исходного приближения и дальнейшей минимизацией по его параметрам.

В качестве нулевого приближения целесообразно выбирать систему твердых сфер, для которой имеются аналитические выражения, определяющие свободную энергию и бинарную функцию распределения<sup>12</sup>, что позволяет получать в явном виде расчетные термодинамические характеристики

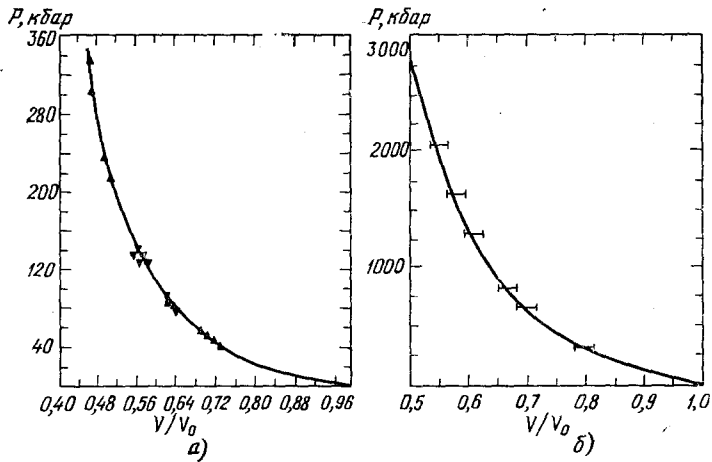


Рис. 22. Ударные адиабаты натрия (а) и алюминия (б)<sup>119</sup>.

Сплошные линии — расчет вариационным методом теории возмущений, начки — эксперимент.

для случая произвольного межчастичного потенциала. Первоначально использованный при описании свойств простых жидкостей в околокритических условиях<sup>11</sup>, вариационный принцип теории возмущений на основе системы твердых сфер был применен для расчета термодинамики жидких простых металлов и сплавов<sup>9</sup>, однокомпонентной плазмы<sup>30</sup> и плотной частично ионизованной плазмы<sup>119</sup>.

Применение этого способа описания позволило успешно проводить вычисления характеристик жидкой фазы металлов от нормального давления до состояний плотной полностью ионизованной плазмы, иллюстрацией чего является рис. 22, на котором показаны результаты ударноволновых экспериментов и расчетные ударные адиабаты натрия и алюминия. Отметим, что расчеты вариационным методом не только описывают экспериментальные данные, но и дают хорошее совпадение с результатами более строгих теоретических моделей в неисследованной экспериментально области сверхвысоких давлений и температур<sup>119</sup>.

В дальнейшем метод был обобщен на случай использования в качестве нулевого приближения более реалистической при существенных сжатиях системы мягких сфер<sup>10</sup>, что дало возможность успешно описать свойства жидких газов — ксенона<sup>90</sup>, аргона<sup>121</sup>, водорода и дейтерия<sup>122</sup> и гелия<sup>123</sup>. На основе расчетов вариационным методом термодинамических характеристик жидкой фазы водорода, дейтерия и гелия и уравнения состояния

твердой фазы в квазигармоническом приближении было определено положение кривых плавления этих элементов <sup>122,123</sup>. При расчетах в жидкой фазе учитывались квантовые поправки, твердотельные вычисления проводились с учетом эффектов ангармонизма. На рис. 23 приведено для гелия сопоставление расчетных и экспериментальных данных в жидкой фазе и на кривой плавления <sup>123</sup>. Из рисунка следует хорошее совпадение результатов расчета с экспериментом во всей исследованной области; случай водорода и дейтерия характеризуется аналогичной точностью описания <sup>122</sup>.

Развитие вариационного метода теории возмущений для расчета характеристик жидких металлов привело к использованию в качестве

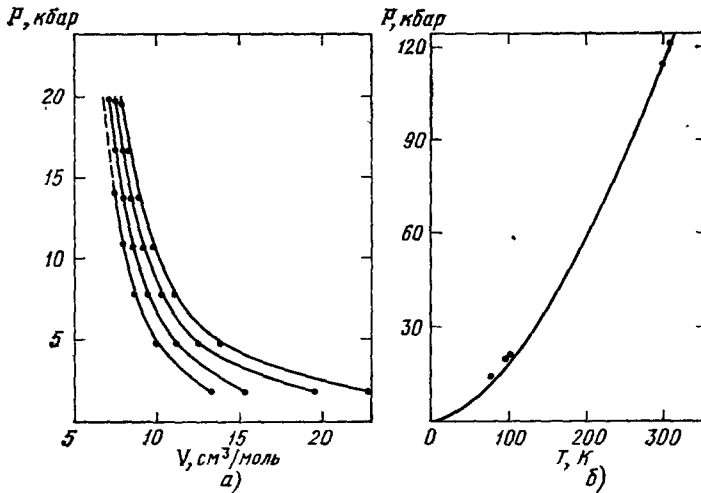


Рис. 23. Уравнение состояния жидкой фазы (а) и кривая плавления (б) гелия <sup>123</sup>. Экспериментальные данные — сплошные линии (а) и значки (б); температуры на изотермах 75; 150; 225 и 300 К.

исходного приближения теории возмущений результатов, полученных методом Монте-Карло для однокомпонентной плазмы. Сравнение расчетов для различных версий вариационного метода, развитых на основе систем твердых, мягких сфер или однокомпонентной плазмы показало <sup>124</sup>, что для случая моделирования свойств лития наилучшим является описание с помощью характеристик однокомпонентной плазмы. Результаты аналогичного сравнения <sup>125</sup> между системой твердых сфер и однокомпонентной плазмой в качестве нулевых приближений при моделировании термодинамики жидких натрия и алюминия свидетельствуют о том, что для оптимального описания натрия также более предпочтительной является модель однокомпонентной плазмы, однако для алюминия лучшее совпадение с экспериментальными данными дает расчет с использованием системы твердых сфер (рис. 24). Объяснением этому служит большая жесткость ионного остова алюминия, что вообще свойственно поливалентным металлам. Тем не менее результаты <sup>125</sup> подтвердили, что для систем с мягким отталкиванием (щелочные металлы, расплавы солей, сплавы) более приемлемой для использования вариационного метода теории возмущений является модель однокомпонентной плазмы.

Применение аппарата теории возмущений при вычислении свойств плотной жидкой фазы сильно затрудняется неаддитивностью сил взаимодействия и необходимостью учета многочастичных взаимодействий. Поскольку точный вид потенциала взаимодействия в большинстве случаев



заранее не известен, в работе <sup>126</sup> была предложена своеобразная форма теории возмущений, использующей в качестве нулевого приближения холодную кривую твердого тела, эффективно учитывающую неаддитивные силы. При этом энергия жидкости выражается через переменные, характеризующие ближний порядок, а усреднение ведется по холодной кривой,

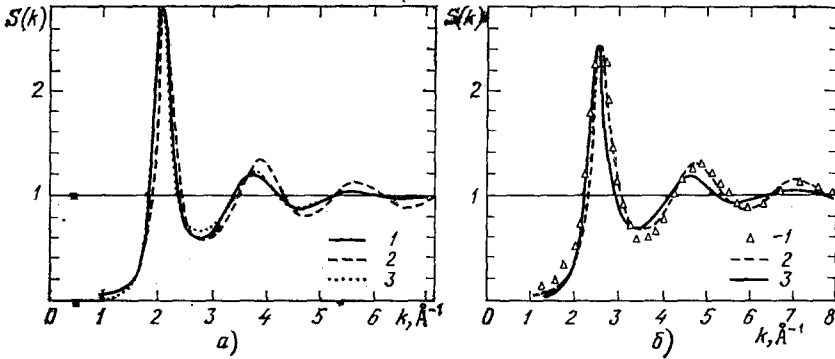


Рис. 24. Структурный фактор жидких натрия (а) и алюминия (б) <sup>125</sup>.  
 а) Температура  $T = 373$  К, данные эксперимента (эксперимент — 1) и расчет вариационным методом на основе твердых сфер (ТС,  $\eta = 0,47$  — 2) и однокомпонентной плазмы (ОКП,  $\Gamma = 156$  — 3);  
 б)  $T = 933$  К, эксперимент — 1, ТС ( $\eta = 0,44$ ) — 2, ОКП ( $\Gamma = 119$ ) — 3.

взятой из эксперимента или машинного расчета. Вычисленные по модели скорректированных жестких сфер <sup>126</sup> термодинамические и структурные характеристики жидкости для потенциалов взаимодействия различного вида показали хорошее совпадение с расчетами методами Монте-Карло

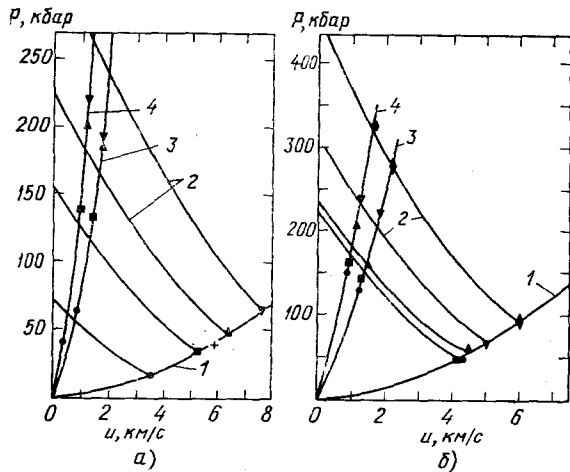


Рис. 25. Ударное сжатие жидких водорода (а) и дейтерия (б) <sup>128</sup>.  
 1, 2 — расчет по модели скорректированных жестких сфер <sup>126</sup> прямой и отраженных ударных волн, 3, 4 — ударные адиабаты отражающих магниевого и алюминиевого экранов, значки — эксперимент.

и молекулярной динамики. Модель оказалась также эффективной при описании термодинамических свойств реальных жидкостей в широком интервале параметров и дает совпадающие с данными экспериментов результаты при низких <sup>127</sup> и высоких <sup>128</sup> давлениях (рис. 25). Любопытно отметить, что правомерность подхода <sup>126</sup> независимо подтвердилась экспериментальными результатами — полученные из опытных данных уравнения состояния жидкой и твердой фазы щелочных металлов дают совпадающие кривые основного состояния <sup>129</sup>.

Наряду с прямой задачей статистической механики жидкости — расчету ее равновесных свойств по заданному потенциалу межчастичного взаимодействия  $\varphi(r)$ , также рассматривается и обратная задача, когда экспериментальные данные о структурном факторе  $S(q)$  привлекаются для отыскания адекватного потенциала<sup>12</sup>. Задача нахождения потенциала по данным дифракционных измерений для инертных газов и жидких металлов решается методами молекулярной динамики и интегральных уравнений, причем интегральное приближение дает лучшие результаты<sup>12</sup>. Анализ погрешностей показал, однако, что эта обратная задача является некорректной — для получения 10% точности в  $\varphi(r)$  необходима точность исходной экспериментальной информации по  $S(q)$  не хуже 1%. Для повышения точности при отыскании потенциала межчастичного взаимодействия помимо структурного фактора используется и дополнительная информация об уравнении состояния и равновесных свойствах жидкости.

Характеристики потенциала можно найти и на основе только термодинамической информации, без использования данных дифракционных измерений. Учет экспериментов по ударному сжатию аргона и опытов по рассеянию молекулярных пучков позволил<sup>121</sup>, например, выбрать тип и определить параметры потенциала, наилучшим образом описывающего экспериментальные данные (рис. 26).

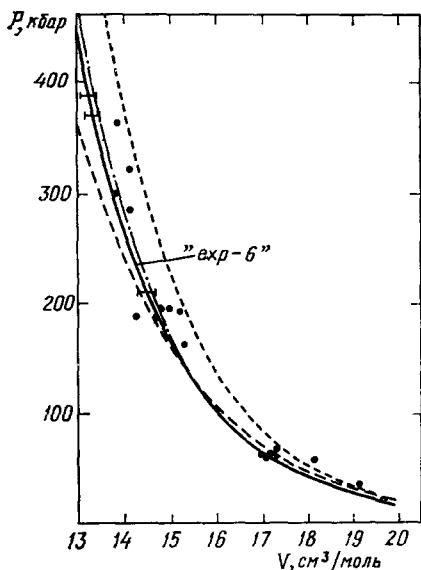


Рис. 26. Ударное сжатие жидкого аргона<sup>121</sup>.

Значки — эксперимент, кривые — расчет ударной адиабаты с потенциалами различного типа (наилучшее описание дает потенциал «exр-б»).

высоких давлений и температур зачастую теряет свою определенность и является условной, а границы между фазами либо исчезают вовсе, либо становятся нечеткими и соответствуют, по существу, непрерывной взаимной трансформации близких состояний. В данной главе рассмотрены соотношения между различными фазами вещества, что позволит более определенно представить общий вид фазовой диаграммы с учетом реальных и гипотетических фазовых переходов.

Плавление является одним из наиболее универсальных и хорошо изученных фазовых превращений и, будучи переходом от упорядоченной к неупорядоченной структуре, связано с исчезновением дальнего порядка в системе. При этом центральным является вопрос о существовании на кривой плавления критической точки II типа, в которой фазовый переход первого рода сменяется переходом второго рода, так как в соответствии с результатами Ландау<sup>130</sup> кривая плавления оканчивается критической точкой не может. Необходимым условием этого является одновременное обращение в нуль при плавлении скачков объема  $\Delta V_m$  и энтропии  $\Delta S_m$ , и потому экспериментальная проверка предсказаний теории сводится к измерению этих величин при высоких давлениях<sup>13,131-133</sup>.

## 7. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Из рассмотрения различных моделей термодинамического описания свойств среды ясно, что обычная классификация состояний в области

Имеющиеся к настоящему времени эксперименты по температурным измерениям при высоких давлениях 0,5—3 Мбар<sup>131</sup> и объемные измерения в статических условиях<sup>132,133</sup> свидетельствуют в пользу гипотезы об отсутствии критических точек II типа, так как скачки объема и энтропии при плавлении не исчезают с ростом давления. Интересно отметить, что предельно измеренные значения  $\Delta S_m$  оказываются больше  $R \ln 2$ , т. е. минимального значения, связанного с исчезновением дальнего порядка при переходе от упорядоченной к неупорядоченной структуре<sup>13</sup>.

Детальное сопоставление имеющихся экспериментальных данных с теоретическими результатами, полученными для некоторых простых систем (благородные газы, однокомпонентная плазма, заряженные сферы, щелочные металлы), указывает на ведущую роль структурной зависимости потенциальной энергии в явлении плавления<sup>13</sup>, которая, в свою очередь, слабо зависит от конкретной природы межмолекулярных сил и для модельных систем может быть представлена в простейшем виде (6.1) или (6.2). Важно, что данные этих моделей также свидетельствуют об отсутствии критических точек, что находится в соответствии с общим выводом<sup>130</sup>.

Для количественного описания кривой плавления в настоящее время широко применяется критерий Линдемманна, согласно которому твердое тело плавится, когда амплитуда тепловых колебаний атомов решетки  $q$  составляет определенную часть  $A$  межатомного расстояния в кристалле  $R$ :

$$A^2 = \frac{q^2}{R^2} = \frac{\langle E\omega^{-2} \rangle}{MR^2}, \quad (7.1)$$

где усреднение производится по всем модам тепловых колебаний  $\omega_i$ , а энергия  $i$ -й моды в квазигармоническом приближении

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}. \quad (7.2)$$

Реальный спектр тепловых колебаний и зависимость его от объема в большинстве случаев чрезвычайно сложны, что заставляет использовать модельные представления. Для высокотемпературного плавления  $E_i = kT$  и в дебаевском приближении из (7.1) следует традиционная форма условия Линдемманна:

$$\frac{T_m}{\omega_D^2 V_m^{2/3}} = \text{const},$$

где  $\omega_D$  — дебаевская частота. В общем случае произвольного спектра<sup>82</sup>

$$\frac{d \ln T_m}{d \ln V_m} = 2 \left( \frac{\langle \gamma\omega^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle} - \frac{1}{3} \right), \quad \gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \quad (7.3)$$

и обычными, упрощающими (7.3) предположениями является условие

$$\langle \gamma\omega^{-2} \rangle = \langle \gamma \rangle \langle \omega^{-2} \rangle \quad (7.4)$$

и замена среднего значения  $\langle \gamma \rangle$  на термодинамическую величину — коэффициент Грюнайзена  $\gamma = V (\partial P / \partial E)_V$ , что справедливо при высоких ( $T > 0,1 \hbar\omega_D/k$ ) температурах. Из (7.3) следует монотонное возрастание температуры плавления при сжатии, поскольку экспериментальные значения  $\gamma$  превосходят  $1/3$ .

Конкретные характеристики плавления можно рассчитать с учетом (7.3), (7.4), если известен закон изменения коэффициента Грюнайзена от объема, который в обобщенной форме<sup>134</sup> имеет вид

$$\gamma(V) = \frac{t-2}{3} - \frac{V}{2} \frac{(P_x V^{2t/3})'_V}{(P_x V^{2t/3})'_V}, \quad (7.5)$$

где  $t = 0$  соответствует приближению Слэтера — Ландау,  $t = 1$  — модели Дугдейла — Макдональда, а  $t = 2$  — теории свободного объема Ващенко — Зубарева<sup>14</sup>, причем  $P_x = P(V, T = 0 K)$  — давление на нулевой изотерме. Методы определения параметра  $t$  в (7.5) и способы нахождения зависимости  $\gamma(V)$  по данным статических и динамических экспериментов рассмотрены в гл. 8. Здесь мы только укажем, что в общем случае оптимальное значение  $t$  может иметь и не целочисленное значение; так, экспериментально зафиксированную при высоких давлениях кривую плавления магния<sup>15</sup> удалось описать при  $t = 0,55$  (рис. 27).

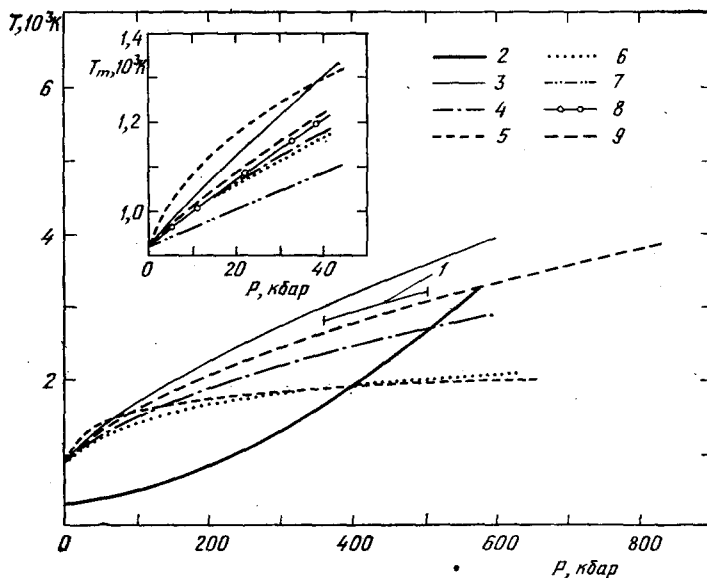


Рис. 27. Плавление магния при ударном нагружении<sup>15</sup>.

1 — эксперимент; 2 — ударная адиабата; 3, 4, 7, 9 — расчет по (7.5) при  $t = 0; 1; 2; 0,55$ ; 5 — закон Симона; 6 — Крога—Кеннеди; 8 — статические данные.

Отметим, что применяемые на практике законы плавления<sup>13</sup> Симона и Крога — Кеннеди следуют при известных допущениях из закона Линдемманна. Обобщение и переформулировка критерия (7.1) для произвольного потенциала межчастичного взаимодействия методами статистической механики<sup>138</sup> являются дополнительным его подтверждением. Машинные расчеты методом Монте-Карло системы твердых сфер<sup>113</sup> также показали применимость критерия Линдемманна вплоть до стократного увеличения температуры и четырехкратного — плотности, причем плавление наступает при 10%-м линейном отклонении от плотной упаковки сфер. Будучи основан на простых физических соображениях, этот критерий приобрел значительную популярность в задачах теплового и холодного плавления, при исследовании плазменной кристаллизации и т. п.

При учете реального спектра колебаний в кристалле из (7.3) можно получить и отрицательный наклон кривой плавления<sup>137</sup>, являющийся следствием аномальной объемной зависимости одной из длинноволновых мод колебаний, что позволяет описать немонотонный ход кривых плавления. Например, обнаруженное экспериментально смягчение поперечных акустических мод в фоновом спектре объемноцентрированной решетки бария под давлением позволило объяснить наличие максимума на кривой плавления уменьшением стабильности этой решетки<sup>138</sup>. Изменение характера межчастичного взаимодействия в результате электронной перестрой-

ки может также явиться одной из возможных причин немонотонного изменения температуры на кривой плавления, как это наблюдается у цезия и церия.

Отрицательное значение  $dT_m/dP_m$  можно объяснить и в рамках модели двухкомпонентной жидкости<sup>139</sup>, согласно которой жидкость представляет смесь частиц двух сортов, являющихся либо образованиями с разными координационными числами, либо атомами с происшедшим или нет электронным переходом. Первый случай осуществляется для веществ, имеющих малоплотные фазы низкого давления, причем отрицательный

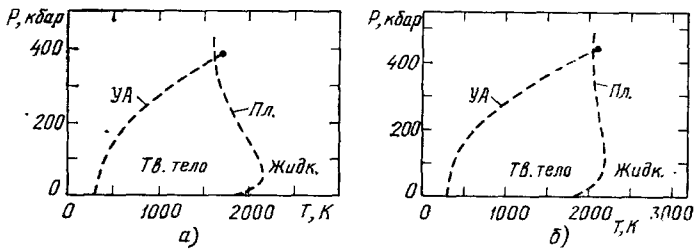


Рис. 28. Фазовые диаграммы тулия (а) и эрбия (б)<sup>142</sup>.

Штриховые линии — расчет температуры на ударной адиабате (УА) и кривой плавления (Пл.), значки — плавление на ударной адиабате по данным экспериментов.

наклон кривой плавления возникает из-за наличия вблизи фазовой границы образований с координационными числами фазы высокого давления. Подтверждением этого является анализ структурных данных, который указывает на существование (Hg, Sn) или даже доминирующую роль (Bi, Sb, Ga) образований фазы высокого давления в жидкости вблизи кривой плавления<sup>139</sup>.

Иная ситуация осуществляется в случае плавления металлов, допускающих, как, например, лантаниды, возможность перестройки электронной структуры. Экспериментально обнаруженные изломы и сильное уменьшение сжимаемости на ударных адиабатах редкоземельных элементов<sup>140-142</sup> объяснялись завершением электронных переходов<sup>85,140</sup> или большой жесткостью внутренней заполненной  $5p^6$  оболочки ксенона<sup>141</sup>. В работе<sup>143</sup> впервые было отмечено, что экспериментальные изломы ударных адиабат лантанидов лежат в большинстве случаев в районе экстраполированных из области низких давлений кривых плавления, причем существенная величина изломов свидетельствует в пользу больших отрицательных значений  $dT_m/dP_m$  при пересечении двухфазной области.

Тщательные измерения ударных адиабат лантанидов<sup>142</sup> позволили на основе ударноволновых и статических данных получить кривые плавления вплоть до высоких ( $P \lesssim 1$  Мбар) давлений и определить положение места их пересечения с адиабатами, которое для всех металлов достаточно четко совпало с экспериментальным изломом (рис. 28). Поскольку фазы высокого давления редкоземельных элементов имеют плотнейшие упаковки, то обнаруженный аномальный ход кривых плавления и, вследствие этого, большую плотность жидкости нельзя объяснить наличием в ней более высоких координационных чисел. Основываясь на модели двухкомпонентной жидкости, из этого можно сделать вывод, что в атомах жидкости с ростом давления непрерывно происходит электронная перестройка, повышающая ее плотность. В твердой фазе перестройка электронной структуры осуществляется при этом либо также непрерывно (типа церия), но с

иной скоростью, либо начиная с тройной точки (как у цезия), что и приводит к аномалиям в кривых плавления лантанидов.

Конкретный механизм перестройки, приводящий к повышению плотности и уменьшению сжимаемости, может быть различным и объясняется либо завершением  $s-d$ -электронных переходов и образованием мало-сжимаемых оболочек (лантан <sup>93</sup>), либо резким уменьшением металлического радиуса иона при делокализации  $f$ -электронов (церий <sup>99</sup>, празеодим <sup>144</sup>). Подчеркнем, что соответствие места изломов ударных адиабат лантанидов их пересечению с кривыми плавления не является обязательным и излом (или резкий изгиб <sup>93</sup> — см. рис. 18) вследствие перераспределения электронов может происходить также в твердой фазе. Однако в лантанидах это соответствие является достаточно убедительным из-за аномального хода кривых плавления и невысоких температурах на них, а также значительных давлений, соответствующих электронной перестройке. Ситуация иного рода наблюдается, по всей видимости, у тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf), где завершение  $s-d$ -переходов на ударной адиабате происходит в твердой фазе и сопровождается структурным фазовым переходом.

Максимум на кривой плавления появляется также при экстремально высоких давлениях вещества ввиду действия квантовых эффектов <sup>21</sup>. По мере сжатия кристалла пространственная локализация ядер приводит к росту неопределенности импульса и, следовательно, увеличению амплитуды нулевых колебаний, энергия которых  $\hbar\omega_D \sim \hbar\omega_0 \sim n^{1/2}$  ( $\omega_D$  и  $\omega_0$  — дебаевская и плазменная частоты ионов) с ростом плотности увеличивается быстрее, чем стабилизирующая решетку кулоновская энергия  $\sim n^{1/3}$ . Это в конечном счете приводит к плавлению кристалла при  $T = 0$  К, т. е. область существования кристаллического состояния оказывается ограниченной. Оценки предельных плотностей кристаллов обладают весьма большой неопределенностью, но во всяком случае соответствуют экстремальным значениям  $\rho \sim 10^3-10^8$  г/см<sup>3</sup> <sup>21,36</sup>.

При давлениях в сотни килобар в зависимости от термодинамических условий твердые тела могут обладать различными кристаллическими структурами, переход между которыми приводит к появлению дополнительных фазовых границ. Классификация и описание полиморфных фазовых переходов является громоздким и сложным делом, требующим точных вычислений энергии и фононных спектров конкурирующих модификаций, и поэтому основным источником информации о полиморфных переходах являются прямые статические и динамические эксперименты <sup>145</sup>. Общей тенденцией фазовых превращений является переход под действием давления кристаллического вещества в более плотноупакованные структуры, обладающие максимальными координационными числами. По данным динамических измерений <sup>146,147</sup> полиморфные фазовые переходы заканчиваются при давлениях 0,5—1 Мбар.

Качественные особенности фазовой диаграммы веществ с учетом полиморфных переходов между различными вариантами плотных упаковок удалось воспроизвести расчетно методами молекулярной динамики с использованием потенциала взаимодействия с прямоугольной ямой <sup>115</sup>, соответствующей эффективному притяжению между атомами в кристаллической решетке (рис. 29). Расчеты со ступенчатым потенциалом <sup>115</sup>, имитирующим изменение ионного радиуса, позволили объяснить детали изоструктурных превращений в металлах и получить характерные для цезия и церия аномальные типы фазовых диаграмм.

В сжатом веществе происходит также предсказанные еще Ферми электронные фазовые переходы, непосредственно не связанные с изменением симметрии кристаллической решетки и вызванные перестройкой

электронной структуры элементов. Наиболее показательными в этом отношении являются превращения, наблюдаемые у металлов длинных периодов, имеющих инверсию в заполнении энергетических уровней. При повышении давления происходит перераспределение электронов по оболочкам и постепенное снятие инверсности, что вызывает изменение энергии связи кристалла и приводит к структурным фазовым переходам.

Основным фактором, определяющим тип кристаллической решетки металлов, является число связывающих d-электронов. s — d-переход и увеличение заселенности d-полосы при сжатии переходных и даже простых металлов служит, как видно из расчетов <sup>148</sup>, главной причиной наблюдаемой последовательности фаз в этих элементах. Аналогичные вычисления энергии связи различных структур у трехвалентных лантанидов <sup>149</sup> показали соответствие полученного расчетно оптимального типа решетки экспериментально наблюдаемому, с увеличением при сжатии числа d-электронов от 1,5 до 2,7 и полным неучастием в процессе перераспределения f-электронов. Дополнительным подтверждением того, что трехвалентные лантаниды ведут себя при умеренном изменении объема подобно переходным металлам, является экспериментальное обнаружение свойственной членам ряда последовательности фаз у иттрия <sup>150</sup>, относящегося к тому же III периоду, но не содержащего f-электроны.

Неожиданным фактом, нарушающим сложившуюся картину, оказалось появление при высоких давлениях у скандия, первого переходного металла III периода, редкой кристаллической решетки β-фазы нептуния <sup>193</sup>. Это в первую очередь указывает на недостаточность в данном случае приближенных зонных расчетов <sup>148,149</sup>, не учитывающих гибридизацию s — d-полос, которая приводит к такой решетке, а также на малый вклад 5f-

электронов в энергию связи актинидов, поскольку для них структуры типа β-фазы нептуния являются обычными. Заметный интерес представляет недавняя экспериментальная работа <sup>196</sup>, в которой исследуется структура лантанидов при высоких ( $P \lesssim 500$  Кбар) статических давлениях. Было обнаружено, что последовательность структурных фазовых переходов I рода, приводящая к наиболее плотной гранецентрированной кубической решетке, дополняется при дальнейшем повышении давления фазовым переходом II рода, который заключается в нарастающем искажении гранецентрированной структуры и возникает за счет сложной гибридизации полос при высоких степенях сжатия. Этот переход также свидетельствует об ограниченности одночастичных расчетов <sup>148,149</sup> в таких условиях. Свообразные особенности свойственны электронным переходам в лантанидах, связанным с выдавливанием в полосу проводимости узких, по существу имеющих локализованный характер, f-зон. Такой электронный

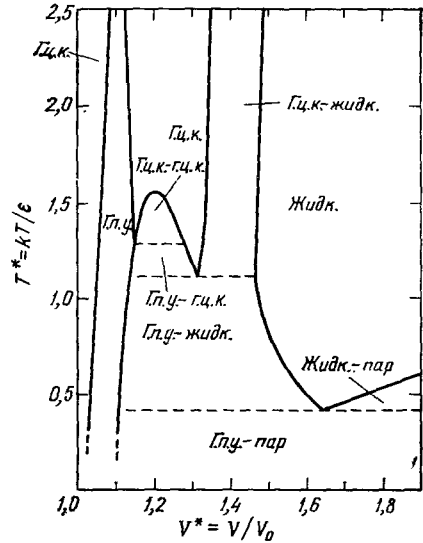


Рис. 29. Фазовая P — V-плоскость системы частиц с потенциалом взаимодействия с прямоугольной ямой <sup>115</sup>.

Полиморфные модификации твердой фазы имеют гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) и гексагональную плотно-упакованную (г. п. у.) решетки. Интересен изоструктурный г. ц. к. — г. п. у. переход с критической точкой, экспериментально наблюдаемый у церия.

переход с локализованного уровня в коллективизированное состояние сопровождается явлением промежуточной валентности<sup>197</sup>, которое заключается в наличии у каждого атома нецелого числа электронов проводимости. Элементом, показывающим такого рода переход, является иттербий, у которого при сжатии от 40 до 300 кбар наблюдается<sup>198</sup>, без изменения кристаллической структуры, плавное увеличение числа валентных электронов от 2 до 3, с соответствующей перестройкой электронной структуры от состояния  $4f^{14} (5d6s)^2$  до  $4f^{13} (5d6s)^3$ . Не исключено, впрочем, что этот переход связан с рассматриваемым ниже процессом делокализации.

Электронные фазовые переходы не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии кристаллической решетки и, более того, реализуются как в твердой, так и в жидкой фазах. Наиболее характерным примером является моттовский переход, соответствующий делокализации электронных оболочек при сжатии. Заселенность уровней в этом случае меняется слабо, однако при критическом значении сжатия происходит изменение характера электронных состояний и электронная оболочка становится полосой проводимости. Моттовский переход может происходить без структурной перестройки и заканчиваться критической точкой, что дает основание рассматривать его как фазовый переход «газ — электронная жидкость»<sup>151</sup>.

Наиболее изученным экспериментально металлом с таким переходом является церий<sup>145</sup>, у которого при невысоких температурах делокализация  $4f$ -электрона приводит при сжатии к заметному ( $\sim 15\%$ ) уменьшению размера иона, вызывающему изоструктурный фазовый переход с критической точкой. Следующий за церием в ряду лантанидов празеодим обнаруживает при давлении  $\sim 200$  кбар связанный с делокализацией  $4f$ -электронов структурный фазовый переход между близкими плотными упаковками<sup>144</sup>, также сопровождаемый резким ( $\sim 19\%$ ) уменьшением металлического радиуса иона. Оба эти примера подтверждают правомерность объяснения аномального хода кривых плавления лантанидов в рамках модели двухкомпонентной жидкости (см. ранее) и свидетельствуют о большей степени коллективизации  $f$ -электронов в жидкой фазе, что и приводит к увеличению плотности и уменьшению сжимаемости при плавлении.

В металлах эффекты электронной перестройки или делокализации оболочек выявлены в настоящее время как в динамическом эксперименте по уменьшению сжимаемости новой фазы<sup>140-142</sup>, так и в статических условиях по скачкам электросопротивления<sup>152</sup> и по изменению структурных характеристик кристалла<sup>146</sup>. Электронные фазовые переходы явились также объектом исследований многочисленных теоретических работ<sup>84, 93-100</sup>, использующих методы зонной теории гл. 5. Результаты расчетов позволили дать правильное объяснение наблюдаемым экспериментально эффектам и подтвердили общую тенденцию перестройки электронной структуры при сжатии к водородоподобному расположению уровней. Например, выполненный с помощью метода линейных МТ-орбиталей расчет зонной структуры лантана<sup>93</sup> показал наличие  $6s - 5d$ -электронного перехода и количественное совпадение места его завершения с экспериментально зафиксированным уменьшением ударной сжимаемости (см. рис. 18). При этом оказалось, что повышение температуры сглаживает эффекты перехода за счет расширения энергетических полос. Отметим, что в работе<sup>153</sup> исследованы также особенности электронных характеристик металлов вблизи особой точки электронного перехода, вызванного изменением топологии поверхности Ферми под давлением.

Интересным теоретическим результатом является описание процесса делокализации  $f$ -электронов при сжатии лантанидов и актинидов. Проведенный для церия расчет<sup>99</sup> показал, что при уменьшении плотности  $4f$ -



полоса сужается и при этом происходит ее расщепление на два состояния, соответствующее различным поляризациям спина. Это отвечает переходу 4f-электрона из металлического состояния в локализованное и соответствует хорошо изученному экспериментально  $^{145}\gamma$  —  $\alpha$ -переходу, сопровождающемуся появлением у  $\gamma$ -фазы антиферромагнетизма. Подчеркнем, что при низких температурах этот переход является чисто моттовским, а не f — d-переходом, поскольку расчеты  $^{199}$  показали, что в  $\alpha$ -фазе электронная конфигурация  $4f^1(5d6s)^3$  энергетически более выгодна, чем  $(5d6s)^4$ , и, кроме того, она дает существенно лучшее совпадение расчетных величин с экспериментально наблюдаемыми значениями энергии перехода и модуля объемного сжатия. Однако при надкритических температурах различие между процессом делокализации f-электрона и f — d-электронным переходом становится, по всей видимости, достаточно условным. Результаты расчетов методом линейных МТ-орбиталей дали также количественное описание резкому изменению магнитных свойств переходных металлов при температурах выше точки Кюри, что объясняется предпочтительностью, из-за уменьшения энергии, состояний с неполяризованным спином при переходе  $^{98}$ .

Делокализация f-электронов может происходить не только при сжатии, как это наблюдается у церия и празеодима, но и в зависимости от атомного номера, примером чего служит ряд актинидов. На рис. 30 представлены экспериментальные и расчетные значения равновесных атомных радиусов актинидов  $^{100}$ . Видно, что у начальных элементов ряда имеется полное соответствие экспериментальных и расчетных данных, которое, однако, начинает нарушаться у нептуния и плутония. Для этих элементов усиливается роль корреляционных эффектов, и уже при небольшом отрицательном давлении становится выгодным решение с поляризованным спином, которое для америция является оптимальным и при нормальных условиях. Америций, таким образом, является первым в ряду актинидов элементом с локализованными 5f-электронами, проявляющим характерные для редкоземельных элементов свойства. Проведенные расчеты показали  $^{100}$ , что при сжатии америция, аналогично случаям церия и празеодима, должен произойти процесс делокализации 5f-электронов, сопровождающийся уменьшением металлического радиуса. Интересно, что выполненные эксперименты  $^{154}$  действительно подтвердили это и, хотя скачок объема при переходе оказался меньше теоретически предсказанного  $^{100}$ , фаза высокого давления имеет малосимметричную структуру  $\alpha$ -фазы урана, наблюдаемую также и у  $\alpha'$ -фазы церия. Можно ожидать, что и следующие за америцием актиниды должны при сжатии переходить в характерные для начальных элементов ряда экзотические структуры с низкими координационными числами.

Температура так же, как и давление, может оказывать сильное влияние на характер состояний f-электронов. Плутоний и нептуний при нормальных условиях имеют делокализованные 5f-электроны, однако уже при небольшом увеличении объема происходит их переход в локализованное состояние  $^{100}$ . Учитывая аномально большой коэффициент объемного

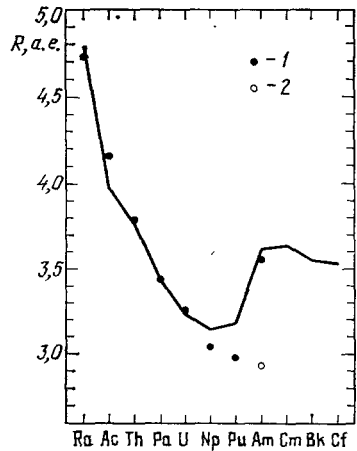


Рис. 30. Сравнение экспериментальных и расчетных ( $I$ ) значений атомного радиуса актинидов  $^{100}$ .

2 — расчет для америция без учета локализации 5f-электронов.

расширения плутония и нептуния, а также определяющую роль гибридизации  $s-d$ -полос в формировании  $\beta$ -фазы нептуния<sup>193</sup>, авторы<sup>194</sup> приходят к выводу, что в высокотемпературных твердых фазах этих металлов осуществляется процесс локализации  $5f$ -электронов, который и объясняет наблюдаемые аномалии их свойств.

Электронные фазовые переходы возникают также вследствие выдавливания при сжатии внутренних электронных оболочек из дискретного спектра в непрерывной, что, согласно<sup>60</sup>, соответствует фазовому превращению первого рода. Естественно, что такой электронный фазовый переход является целой серией фазовых превращений, сводящихся к ионизации давлением последовательности электронных оболочек. Оценка параметров подобных фазовых переходов методами квазиклассической теории (см. гл. 4) и расчеты прямыми квантовомеханическими способами (см. гл. 5) дают значения давлений, существенно превышающие 300 Мбар, что затрудняет экспериментальную проверку этих предсказаний. Возможно, что данные переходы ответственны за появление аномалий на зависимости «масса — радиус» белых карликов<sup>60</sup>.

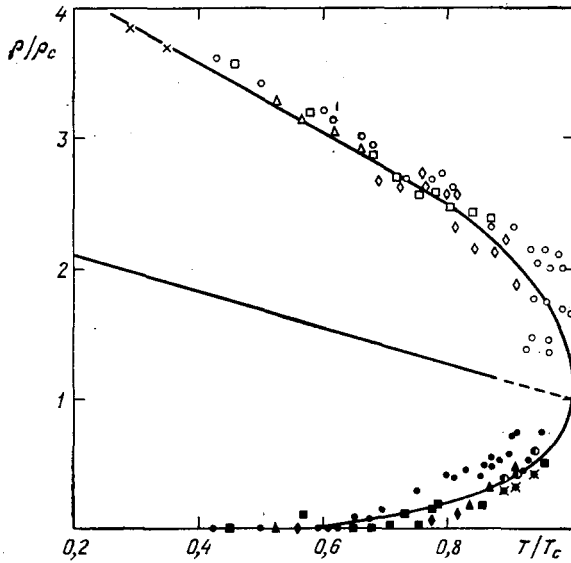


Рис. 31. Кривая сосуществования жидкость—пар щелочных металлов<sup>155</sup>.

притяжения и отталкивания приводит к переходу жидкость — пар, заканчивающемуся критической точкой. Характеристики кривых кипения и параметры критических точек измерены у значительного числа химических соединений и содержатся в обширной справочной литературе. Особой тщательностью характеризуются эксперименты в околкритической области, где данные по критическим индексам, пространственно-временным флуктуациям, кинетическим коэффициентам и т. п. служат основой для построения современных теорий критических явлений<sup>2</sup>. Сведения о положении кривых кипения большинства химических элементов в настоящее время являются, однако, достаточно ограниченными. Так, например, из всех металлов, составляющих около 80% элементов Периодической системы, параметры критической точки определены лишь у трех наиболее легкокипящих<sup>155</sup>, не говоря уже о более подробном исследовании фазовой границы, а также околкритических и в особенности сверхкритических состояний.

Параметры критических точек элементов могут быть оценены по табличным значениям теплот, температур и плотностей на линии равновесия жидкость — пар с использованием термодинамической аналогии в их свойствах (рис. 31). Подробное изложение принципов термодинамического подобия и полученные по различным методам оценки параметров критиче-

ского давления последовательности электронных оболочек. Оценка параметров подобных фазовых переходов методами квазиклассической теории (см. гл. 4) и расчеты прямыми квантовомеханическими способами (см. гл. 5) дают значения давлений, существенно превышающие 300 Мбар, что затрудняет экспериментальную проверку этих предсказаний. Возможно, что данные переходы ответственны за появление аномалий на зависимости «масса — радиус» белых карликов<sup>60</sup>.

Интересными особенностями обладают фазовые превращения в неупорядоченных структурах, где конкуренция в межчастичном взаимодействии сил

ской точки большинства элементов приведены в <sup>155,156</sup>. В целом разные методы оценок дают сходные результаты, хотя количественное различие в численных значениях критических параметров достигает иногда 30—50%. Близкие величины получаются также в рамках модельных уравнений состояний (см. далее рис. 36) и независимым образом подтверждаются данными экспериментов по адиабатическому расширению ударносжатых металлов <sup>157</sup> и медленному электровзрыву металлических проволок <sup>117,118,158</sup>.

Существенной особенностью испарения металлов является то обстоятельство, что вследствие значительных критических температур, сравнимых с соответствующими потенциалами ионизации, высокотемпературная часть кривой кипения находится в плазменной фазе, которая ввиду больших значений критических плотностей является сильнонеидеальной по отношению к широкому спектру межчастичных взаимодействий. Таким образом испарение металлов при высоких давлениях происходит непосредственно в плазменную фазу, минуя, в отличие от легкокипящих веществ, газовую область. Это может исказить существующие оценки фазовой границы кипения и дополнительно привести к появлению новых фазовых границ.

Как отмечено в гл. 3, для качественного описания физических свойств неидеальной плазмы широко используются эвристические модели, основанные на экстраполяции развитых для слабонеидеальной плазмы представлений о коллективных и квантовых эффектах при кулоновском взаимодействии. Характерно, что некоторые из этих моделей в области повышенных неидеальностей теряют термодинамическую устойчивость, что связывается <sup>4,5,35</sup> с возможностью фазового перехода первого рода и расслоением сильносжатой кулоновской системы на фазы различной плотности <sup>159</sup>. Возможно, что наблюдаемые экспериментально аномалии диэлектрической проницаемости паров ртути <sup>195</sup> свидетельствуют именно о таком расслоении на слабоионизованный газ и относительно плотную заряженную дисперсную систему. При этом тройной точке на линии равновесия жидкость — пар соответствует в жидкой фазе моттовский переход металл — диэлектрик.

Выяснению ожидаемых свойств и особенностей фазового перехода в невырожденной сильноидеальной плазме посвящено значительное количество исследований, в которых на базе простых моделей <sup>4</sup> и псевдопотенциальных расчетов методом Монте-Карло <sup>47</sup> проанализированы появляющиеся здесь многочисленные возможности. Основным эффектом, вызывающим конденсацию многокомпонентной плазмы, является поляризационное притяжение разноименных зарядов. Стабилизация плотной фазы в этом случае связывается с квантовыми эффектами — интерференцией, а при больших плотностях с вырождением и перекрытием электронных оболочек атомов и ионов. В последнее время, кроме того, обсуждается возможность фазового перехода в слабоионизованной плотной плазме, вызванной взаимодействием зарядов с нейтралами <sup>49</sup>.

Модельный анализ сильносжатых кулоновских систем приводит к возможности образования электронного кристалла Вигнера, изучению которого посвящено значительное количество теоретических <sup>35</sup>, а поиску — экспериментальных <sup>40,41</sup> работ (см. гл. 3). Возможности аномалий в термодинамических функциях при металлизации плотных паров металлов обсуждались в работе <sup>160</sup>, где предсказано, что наряду с кривой кипения обычного вида возможны вызванные металлизацией дополнительные фазовые переходы в газовой и жидкой фазах.

Наличие предсказываемых теорией плазменных фазовых превращений резко исказило бы привычный вид фазовой диаграммы вещества и привело к появлению дополнительных фазовых границ и экзотических плазмен-

ных фаз. Являясь заведомо качественными, эвристические модели страдают большой неопределенностью выводов, зависящих от конкретных способов описания плазмы в сильнонеидеальной области параметров. В частности, ввиду того, что фазовые переходы предсказываются для состояний плазмы с сильным межчастичным взаимодействием, где неопределенность теорий максимальна, для окончательного решения вопроса о наличии специфических плазменных фаз необходимо привлекать экспериментальный материал. Имеющиеся сейчас данные по количественному исследованию свойств неидеальной плазмы в динамических экспериментах <sup>52, 53, 118, 157, 158</sup> не дают определенных указаний на заметное фазовое расслоение и позволяют считать, что фазовая диаграмма исследованных веществ имеет обычный вид с одной критической точкой (см. рис. 1). В заключение этой главы подчеркнем, что существование специфических фазовых переходов является в настоящее время гипотетической, но крайне интересной, с точки зрения экспериментальной высокотемпературной теплофизики, возможностью.

### 8. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Из содержания предыдущих разделов следует, что описание термодинамических свойств неидеальных сред требует привлечения сложных моделей, которые ввиду их узкой специализации применимы в ограниченной области параметров. Как правило, эти модели связаны с громоздкими численными расчетами, а получаемая с их помощью информация существует в виде графиков или таблиц ограниченного объема, что затрудняет использование этих данных в практических расчетах.

Альтернативный способ описания свойств неидеальных сред в широком диапазоне параметров заключается в конструировании полуэмпирических моделей <sup>14-16</sup>, в которых общий вид функциональных зависимостей устанавливается на основании теоретических соображений, а данные эксперимента используются для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях \*). Наиболее традиционным в полуэмпирических моделях является разделение термодинамического потенциала — например, свободной энергии, на холодную составляющую  $E_x(V)$  и определяемые термическим возбуждением тепловые члены. В свою очередь тепловые компоненты представляются в виде суммы вкладов теплового движения атомов или молекул кристаллической решетки  $F_p(V, T)$  и вклада термически возбужденных электронов проводимости  $F_e(V, T)$ , что приводит к общему выражению

$$F(V, T) = E_x(V) + F_p(V, T) + F_e(V, T), \quad (8.1)$$

где конкретный вид и форма записи отдельных членов зависят от общности соответствующих полуэмпирических моделей.

Относительно невысокие температуры при динамическом сжатии до давлений в сотни килобар позволили успешно применить для описания этой области квазигармоническую модель (7.2) в форме уравнения состояния Ми — Грюнайзена

$$P(V, E) = P_x(V) + \frac{\gamma(V)}{V} [E - E_x(V)], \quad (8.2)$$

где связь  $\gamma(V)$  с холодной кривой определяется согласно (7.5). Известный экспериментальный факт линейной связи между волновой и массовой скоростью  $D = C_0 + \lambda u$  <sup>15, 18</sup> приводит к уравнению ударной адиабаты,

\*) Масштабные представления о динамических адиабатах и безразмерные уравнения состояния представлены в <sup>161-163</sup>.

имеющему вид

$$P(V) = \frac{C_0^2(V_0 - V)}{(V_0 - \lambda(V_0 - V))^2}.$$

Это позволяет по известной методике<sup>14,18</sup>, учитывающей наличие касания третьего порядка между ударной адиабатой и нулевой изэнтропой, приближенно связать параметр  $t$  в (7.5) с измеряемыми экспериментально величинами — коэффициентом Грюнайзена  $\gamma_0 = \gamma(V_0)$  и наклоном адиабаты  $\lambda$ :

$$\gamma_0 = 2\lambda - \frac{2+t}{3}.$$

Возможны также и другие многочисленные способы определения  $t$  из данных статических и динамических изменений<sup>164</sup>. Сопоставление различных способов расчета  $\gamma(V)$  с экспериментальными данными для алюминия<sup>165</sup> показывают, однако, что ни одна из квазигармонических моделей не обеспечивает решающего преимущества в описании динамического эксперимента<sup>164</sup>. Столь же неудовлетворительные результаты при сравнении с данными<sup>165</sup> дает и наиболее часто используемая в расчетах простейшая аппроксимация  $\gamma/V = \text{const}$  \*). Дополнительно отметим, что применение для расчета  $\gamma(V)$  формулы (7.5) допустимо, строго говоря, только для изотропных или имеющих кубическую симметрию структур, в общем же случае необходимо учитывать тензорный характер коэффициента Грюнайзена. Способ определения коэффициента Грюнайзена для ряда металлов кубической и гексагональной симметрии по измеряемым упругим константам и их производным по давлению рассмотрен в<sup>167</sup>. Подчеркнем еще раз, что решение в полном объеме задачи о поведении  $\gamma(V)$  возможно только с учетом реального спектра частот колебаний в кристалле (см. гл. 7).

Уравнение состояния Ми — Грюнайзена (8.2), описывающее свойства твердых тел при относительно невысоких температурах, содержит две неизвестные функции —  $P_x(V)$  и  $\gamma(V)$ , связанные дифференциальным уравнением (7.5). Его решение не позволяет, однако, на практике однозначно найти зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности, поскольку необходимые для расчета значения производных от  $P_x$  определяются на основе экспериментальной ударной адиабаты с большой потерей точности. При этом различные аналитические выражения, одинаково хорошо описывающие исходную ударноволновую информацию, дают качественно разный характер изменения  $\gamma(V)$ <sup>168</sup>.

Альтернативный способ описания ударноволнового эксперимента и получения уравнений состояния вещества заключается в задании холодной кривой аналитически, с несколькими подгоночными параметрами<sup>168,169</sup>. Удобной формой представления  $P_x$  является разложение в ряд по степеням сжатия  $\sigma_h^{1/3}$  ( $\sigma_h = V(P=0, T=0)/V$ )<sup>168</sup>

$$P_x(\sigma_h) = \sum_{i=1}^7 a_i \sigma_h^{1+(i/3)}, \quad (8.3)$$

где для нахождения коэффициентов  $a_i$  привлекаются экспериментальные значения сжимаемости, коэффициента Грюнайзена и энергии сублимации

\*) Следует отметить, что условие  $\gamma/V = \text{const}$  вызывает очень быстрое уменьшение  $\gamma$  с объемом, что при значительном сжатии находится в противоречии с другими теориями. Более приемлемым является соотношение  $\gamma/V^{1/2} = \text{const}$ , хотя и оно не дает нужной асимптотики  $\gamma = 2/3$  при  $V \rightarrow 0$ . Наконец, прямая экспериментальная проверка применимости аппроксимации  $\gamma/V^q = \text{const}$ , выполненная для ряда металлов при умеренных сжатиях  $V/V_0 \leq 0,6^{166}$ , приводит к самым различным степеням  $q$  — от 0,6 (Fe) до 1,8 (In).

при нормальных условиях, а также расчеты по квантостатистическим моделям и параметры одной экспериментальной точки на ударной адиабате. Аппроксимация

$$P_x(\sigma_k) = Q \{ \sigma_k^{2/3} \exp [q (1 - \sigma_k^{1/3})] - \sigma_k^{4/3} \},$$

следующая из теории ионных кристаллов, применялась при получении уравнений состояния ряда металлов <sup>168</sup>; сходная форма записи  $P_x$  использовалась для построения уравнений состояния большого числа металлов и минералов <sup>16</sup>.

Полученные подобным образом аппроксимационные выражения для холодной кривой достаточно надежно описывают ее ход вплоть до давлений  $\sim 10^3$  Мбар, но не обладают правильной квантостатистической асимптотикой в пределе высоких плотностей. Для проведения расчетов в области сверхвысоких давлений было предложено <sup>74</sup> использовать выражения типа (8.3), но с более низкими степенями, причем старшие члены ( $\sim \sigma_k^{5/3}$  и  $\sigma_k^{4/3}$ ) имеют точное квантостатистическое значение, а младшие обеспечивают плавную интерполяцию к низким давлениям.

Характеристики холодной кривой  $P_x(V)$  и уравнение состояния Ми — Грюнайзена (8.2) полностью определяют calorические свойства вещества. Использование квазигармонической модели твердого тела в дебаевском приближении дает возможность определить также температуру посредством (8.2) и следующего из (7.2) выражения:

$$E_p = 3NkTD(x),$$

где  $x = \hbar\omega_D/kT$ , а

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1}.$$

Таким методом на основе ударноволновых данных были получены для многих веществ уравнения состояния, применимые в мегабарном диапазоне давлений <sup>146,168,169</sup>. В работе <sup>170</sup> квазигармоническая модель была модифицирована с помощью учета тензорного характера уравнения состояния.

С ростом температуры тепловые колебания решетки становятся ангармоническими и в пределе высоких температур поведение решеточной составляющей характеризуется свойствами идеального газа. Эти особенности были учтены <sup>171</sup> добавлением к свободной энергии члена

$$F_{pa} = \frac{3}{2} RT \ln(1+z), \quad (8.4)$$

где  $z = lRT/c_x^2$  — величина, пропорциональная отношению тепловой и упругой части давления, причем  $l$  — эмпирический параметр, определяемый из экспериментов по динамическому сжатию пористых образцов. Полученное таким образом уравнение состояния описывает переход от конденсированного ( $z \approx 0$ ) к идеальноегазовому ( $z \rightarrow \infty$ ) состоянию.

К подобному переходу приводит и модель <sup>172</sup>, в которой вещество рассматривается как равновесная смесь гармонических осцилляторов и идеального газа, соотношения между которыми определяются условиями термодинамического равновесия. Эффекты ангармонизма учитывались также в рамках теории свободного объема <sup>169</sup> и путем введения сдвига частоты мод нормальных колебаний под действием температуры <sup>105</sup>.

Для обеспечения идеальноегазовой асимптотики в работе <sup>173</sup> теплоемкость решетки описывалась зависимостью

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[ 1 + \frac{1}{1 + (0,1T/T_m)} \right],$$

полученной на основе данных по моделированию простейших моделей жидкости — системы мягких сфер и кулоновской плазмы. Эффекты ангармонизма в рамках ячеечной модели со специфическим потенциалом взаимодействия

$$\varphi(r) = \frac{2ma^2\omega^2}{\pi^2} \operatorname{tg}^2 \frac{\pi r}{2a},$$

позволяющим найти точное решение уравнения Шредингера, были учтены в уравнении состояния<sup>174</sup>, которое обладает правильной газовой асимптотикой при  $T \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$ , но осуществляет, однако, лишь схематическое описание динамических экспериментов при высоких давлениях.

С ростом температуры в уравнениях состояния, помимо эффектов ангармонизма решетки, необходимо учитывать также вклад термически возбужденных электронов проводимости, величина которого определяется тонкими и сугубо индивидуальными для каждого элемента деталями характера заполнения электронных энергетических полос (см. гл. 5). Наиболее простым способом учета электронного вклада в металлах<sup>15-18</sup> является модель почти свободных электронов, число которых считается постоянным и определяется валентностью элемента. При не слишком высоких температурах электроны проводимости вырождены и их свойства описываются моделью идеального Ферми-газа:

$$E_e = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \nu(\epsilon_F), \quad P_e = \frac{\gamma_e}{V} E_e, \quad (8.5)$$

где  $\nu(\epsilon_F)$  — плотность электронных состояний на поверхности Ферми, а  $\gamma_e = -\partial \ln \nu / \partial \ln V$ , причем для вырожденного газа в модели свободных электронов  $\gamma_e = 2/3$ .

Экспериментальные значения  $\nu(\epsilon_F)$ , полученные из данных низкотемпературных измерений теплоемкости, оказываются обычно существенно меньше расчетных идеальногогазовых значений. Это различие возникает из-за приближенного характера используемой модели свободных электронов, особенно условной в случае переходных металлов с локализованными в узкой d-зоне электронами проводимости. Прямые квантовомеханические расчеты показывают<sup>84</sup>, что при сжатии происходит уширение и трансформация d-зоны, плотность состояний на поверхности Ферми сильно меняется и это приводит к аномалиям в поведении  $\gamma_e$  и даже отрицательным его значениям.

В полуэмпирических моделях игнорируются характерные особенности заполнения зон и используется заведомо упрощенная трактовка электронных членов, согласно которой величина  $\nu(\epsilon_F)$  берется из низкотемпературного эксперимента, а электронный коэффициент Грюнайзена  $\gamma_e = 1/2$  в соответствии с теорией Томаса — Ферми<sup>168,169</sup>. Подобное упрощение справедливо в области существенных сжатий, при нормальных же условиях оно сильно огрубляет реальную ситуацию. Для металлов при  $T \sim 0$  экспериментальные значения  $\gamma_e \approx 1-3$  и, как показали расчеты<sup>175</sup> для алюминия и тория, только при значительных температурах ( $T \sim 3 \cdot 10^4$  К) допустимо приближение  $\gamma_e = 1/2$ . При температурах  $T \sim \epsilon_F$  (для металлов порядка  $10^5$  К) происходит снятие вырождения электронов, и вместо (8.5) следует пользоваться точными соотношениями (3.2) для идеального электронного газа. Проведение конкретных расчетов с помощью полуэмпирических уравнений состояния сильно упрощается, если использовать для электронных членов вместо точных выражений аппроксимации различного типа<sup>157,171,176</sup>, содержащие ряд подгоночных параметров и имеющие правильные асимптотики в области низких и высоких температур.

При построении уравнений состояния диэлектриков, например ионных кристаллов<sup>177</sup> или инертных газов<sup>178</sup>, необходимо принять во внимание происходящее при разогреве термическое возбуждение электронов в зону проводимости. В этом случае число свободных электронов зависит от плотности и температуры  $N_e \sim T^{3/2} \exp(-\Delta E/2 kT)$ , где  $\Delta E$  ( $V$ ) — энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости, которая либо задается модельным образом<sup>177</sup>, либо вычисляется прямыми квантовомеханическими методами<sup>89</sup> гл. 5. В свободной энергии помимо члена, ответственного за вклад свободных электронов, необходимо добавить также выражение, учитывающее термическое возбуждение электронов<sup>177,178</sup>. Поскольку ширина щели со сжатием уменьшается, то дополнительный член вносит в давление отрицательную добавку, величина которой сильно зависит от скорости схлопывания щели<sup>90</sup> (см. рис. 16).

В результате использования вышеприведенных зависимостей или их незначительных модификаций были построены уравнения состояния широкого круга химических элементов и соединений<sup>168-174,176-178</sup>. Учет эффектов ангармонизма и вклада электронов позволил адекватно описать термодинамические характеристики конденсированной фазы в интервале давлений в десятки мегабар. Отметим, что предлагались и другие методы построения полуэмпирических уравнений состояния. Так, по аналогии с (8.2), в работе<sup>179</sup> уравнение состояния воды было задано в виде

$$E(P, V) = E_x(P) + \frac{P}{\eta(P)} [V - V_x(P)],$$

где эмпирическая зависимость  $\eta(P) = P(\partial V/\partial E)_P$  определялась из экспериментов по ударному сжатию льда и снега различной плотности.

Эффекты плавления при высоких давлениях оказывают, согласно оценкам<sup>180</sup>, слабое влияние на кинематические характеристики в ударно-волновых экспериментах. Вследствие этого в ранних полуэмпирических моделях плавление не учитывалось, что слабо сказывалось при расчете наблюдаемых в опытах калорических характеристик. Однако измерения температуры в ударно-волновых экспериментах<sup>131,135</sup> показали (см. рис. 27) ее чувствительность к плавлению. В дальнейшем для металлов с аномальным ходом кривой плавления (см. гл. 7) было обнаружено его влияние и на кинематические параметры ударных волн<sup>142</sup>. Эти обстоятельства, а также необходимость точного расчета температуры в газодинамических задачах с теплопроводностью, потребовали соответствующей модификации полуэмпирических моделей для корректного учета плавления.

Одним из способов включения плавления в полуэмпирические уравнения состояния является использование критерия Линдеманна с усредненным для всех элементов значением энтропии плавления  $\Delta S_m = 1,15 R$ <sup>173,181,182</sup>. Более последовательный учет плавления осуществлен<sup>157,177,180,183,184</sup> добавлением к решеточному члену потенциала жидкой фазы функции, свободные параметры которой обеспечивают точные экспериментальные значения скачков энтропии и плотности при плавлении. Таким образом были рассчитаны кривые плавления ионных кристаллов<sup>131,177</sup>, металлов<sup>157,180,184</sup> (рис. 32) и для водорода определено положение линий перехода из твердого тела в жидкое и из молекулярного состояния в металлическое<sup>183</sup> (рис. 33). Способ расчета кривой плавления и линий структурных фазовых переходов по излому экспериментальной  $D$  —  $u$ -зависимости и статическим данным предложен в<sup>142</sup>, где фазовые границы определяются из условий равновесия фаз по найденным на основе эксперимента уравнениям состояния каждой из них (см. рис. 28).

Специфическая особенность динамических экспериментов, на основании которых строятся полуэмпирические модели, состоит в том, что опыт-



ные данные определяют уравнение состояния в термодинамических неполном виде  $E = E(P, V)$  и для построения замкнутой термодинамики необходима дополнительная информация о температуре  $T = T(P, V)$ <sup>14</sup>, которая крайне существенна для разработки адекватных полуэмпирических уравнений состояния. Например, именно регистрация температуры в диэлектриках<sup>131,177</sup> позволила определить высокотемпературную часть кривой их плавления при рекордно высоких давлениях и установить, что квазигармоническое приближение применимо в широкой области параметров вплоть до кривой плавления. Измерение температуры при ударном

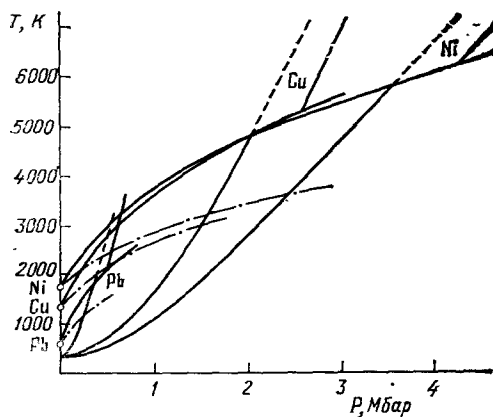


Рис. 32. Кривые плавления и температуры ударного сжатия свинца, меди и никеля<sup>180</sup>. Штриховые линии — перегретая твердая фаза, Штрих-пунктирные — закон плавления Линдемманна.

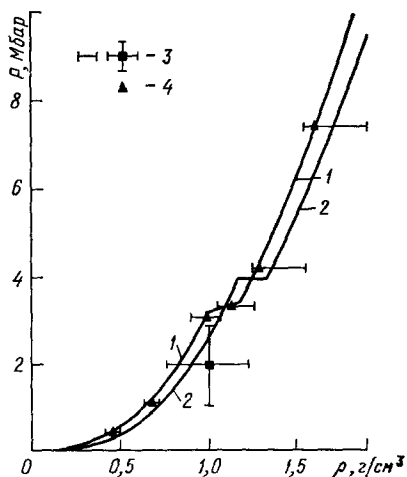


Рис. 33. Нулевые изотермы (1) и энтропии (2) молекулярного и металлического водорода<sup>183</sup>. 3 — экспериментальные данные, 4 — газодинамический расчет.

нагружении металлов, оптически непрозрачных, сильно затруднено и выполнено в настоящее время лишь в отдельных экспериментах<sup>185</sup>. В связи с этим при построении уравнений состояния большое значение имеет косвенная термическая информация, получаемая путем фиксации состояний в в энтропической волне разгрузки<sup>157,185</sup>.

Термодинамически полное уравнение состояния может быть построено<sup>14,186</sup> только по результатам динамических экспериментов, без привлечения дополнительных модельных представлений о свойствах и характере исследуемой среды. Это становится возможным в случае достаточно равномерного и плотного распределения экспериментальных точек в исследуемой области параметра. Аппроксимация совокупности экспериментальных данных определяет калорическое уравнение состояния

$$E(P, V) = \sum_i \sum_j a_{ij} P^i V^j,$$

а температура  $T(P, V)$  находится из решения линейного однородного дифференциального уравнения

$$\left[ P + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_P \right] \frac{\partial T}{\partial P} - \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_V \frac{\partial T}{\partial V} = T, \quad (8.6)$$

которое ищется методом характеристик. В случае конденсированных сред<sup>186</sup> в качестве начальных данных для (8.6) привлекались результаты

статических измерений при нормальном давлении, а для плазмы цезия <sup>53</sup> — расчетные данные в области малых плотностей, где незначительны эффекты неидеальности. Данный способ был использован для получения уравнений состояния широкого класса веществ <sup>53,186</sup> — плазмы цезия, металлов основной и переходной групп, ионных кристаллов, окиси кремния; результаты расчета такого рода для вольфрама иллюстрирует рис. 34.

Газодинамический расчет процессов, протекающих в условиях высокотемпературного расширения вещества, привел к необходимости построения широкодиапазонных полуэмпирических моделей, последовательно учитывающих эффекты испарения. Одним из способов описания <sup>181,182</sup> перехода системы из конденсированного состояния в газовое является сшивка квазигармонической модели <sup>173</sup> с модифицированной моделью

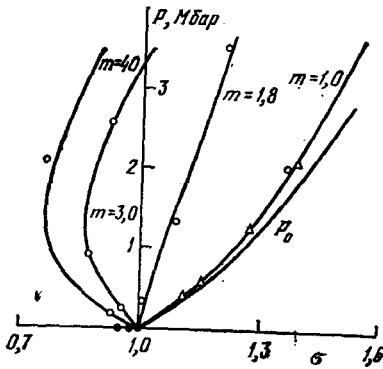


Рис. 34. Ударные адиабаты ( $m$ ) и холодная кривая ( $P_0$ ) вольфрама <sup>186</sup>.

жидкого состояния Ван-дер-Ваальса <sup>116</sup>, что является чисто подгоночной процедурой и не обеспечивает правильного количественного согласования. В то же время наличие экспериментальных данных по изэнтропическому расширению ударносжатых металлов <sup>157,186</sup> дает необходимую информацию для разработки полуэмпирических уравнений состояния, количественно верно описывающих переход жидкость — пар (плазма).

Проведение сквозных газодинамических расчетов в широком интервале изменения физических условий потребовало создания широкодиапазонных уравнений состояния, осуществляющих адекватное, термодинамически полное описание свойств вещества в обширной области фазовой диаграммы с согласованным учетом эффектов плавления, испарения, диссоциации, ионизации и т. п. При этом расширение области применимости полуэмпирических уравнений состояния с явным выделением в них физических асимптотик привело к заметному усложнению слагаемых термодинамического потенциала в (8.1) и увеличению числа свободных параметров, связанному с необходимостью описания соответствующих предельных ситуаций. На основе различных принципов построения были получены широкодиапазонные уравнения состояния многих веществ — металлов <sup>157,176,184,187</sup>, воды <sup>188-190</sup>, поваренной соли <sup>188,191</sup>.

Пример согласованного описания в рамках единого уравнения состояния <sup>157</sup> разнородных экспериментальных данных для Pb — ударных адиабат, скорости звука при ударном нагружении, температуры в волне разгрузки, приведен на рис. 35. Адекватность расчета <sup>157</sup> экспериментальным результатам иллюстрирует также рис. 36, на котором нанесены расчетные и опытные данные по термодинамическим свойствам Al в околоритической области и в жидкой фазе. Из рис. 35, 36 видно точное, в пределах погрешности эксперимента, соответствие расчетных характеристик результатам экспериментальных измерений в широком интервале изменения термодинамических параметров — от нормальных условий до давлений в сотни мегабар. Одновременно с адекватным описанием совокупности экспериментальных данных, в том числе полученных в условиях плавления и испарения, уравнения состояния алюминия <sup>184</sup>, меди и свинца <sup>157</sup> учитывают также эффекты ионизации и имеют правильные асимптотики в пределе высоких температур и больших объемов. Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время полуэмпирические широкодиапазонные урав-

нения состояния являются наиболее приемлемым способом согласованного и точного описания термодинамики веществ в широкой области фазовой диаграммы, обобщающим результаты экспериментов и модельных расчетов.

Из приведенного обзора моделей уравнений состояния мы видим, что последние два десятилетия характеризовались существенным прогрессом в методах описания термодинамических свойств среды с сильным межчастичным взаимодействием. Успехи в построении новых моделей уравнений состояния позволяют в целом представить характер поведения вещества в различных фазовых состояниях, что необходимо для решения большинства прикладных физических задач. Тем не менее на фазовой диаграмме

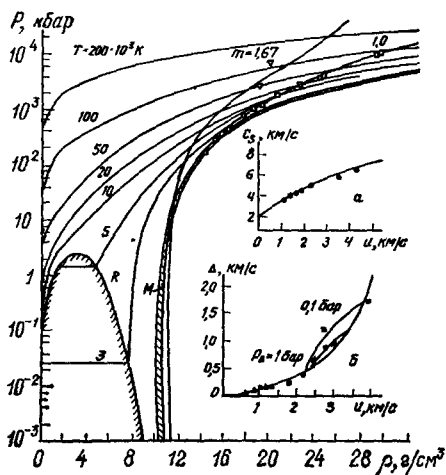


Рис. 35. Фазовая диаграмма свинца <sup>157</sup>.  
Значки — эксперимент; М — область плавления, R — кривая кипения, m — ударные адиабаты (штриховые линии — расчет по модели Томаса — Ферми), T — изотермы. а) Скорость звука на ударной адиабате, б)  $\Delta = W - 2u$  в изотропической волне разгрузки.

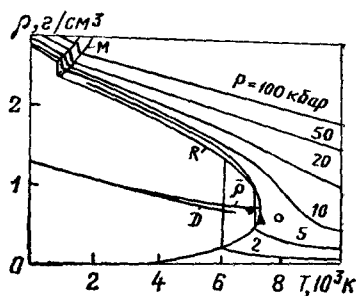


Рис. 36. Уравнение состояния алюминия в околокритической области <sup>157</sup>.  
M — область плавления, R — кривая кипения, D — прямолинейный диаметр,  $\rho$  — полусумма плотностей жидкой и газовой фазы, L — статические измерения плотности жидкости. Значки — оценки параметров критической точкина основе принципов термодинамического подобия <sup>156</sup>.

существует еще много белых пятен, изучение которых на настоящий момент не представляется возможным. Это создает благодатную почву для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, требующих привлечения новых научных идей и новых методов эксперимента. Авторы стремились в своей работе показать достаточно полную и определенную на сегодняшний день картину, характеризующую ситуацию в этом обширном и интенсивно разрабатываемом разделе современной физики.

Авторы глубоко признательны Ф. И. Дубовицкому, А. М. Прохорову и А. Е. Шейндину за поддержку работы, постоянный интерес и стимулирующие дискуссии, Л. П. Питаевскому, Л. В. Альтшулеру, Д. А. Киржницу и Е. Г. Максимову за ценные замечания, сделанные при чтении рукописи.

Институт химической физики  
АН СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальные уравнения состояния.— М.: Мир, 1972.
2. Физика простых жидкостей/Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука.— М.: Мир, 1971.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
4. Норман Г. Э., Старостин А. Н.— ТВТ, 1970, т. 8, с. 413.
5. Эбелинг В., Крефт В., Кремш Д. Теория связанных состояний и поляризованного равновесия в плазме и твердом теле.— М.: Мир, 1979.
6. Теплофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора/Под ред. В. М. Ивлева.— М.: Атомиздат, 1980.
7. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.— УФН, 1975, т. 117, с. 3.
8. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела.— М.: Мир, 1979, тт. 1, 2.
9. Ashcroft N. W., Stroud D.— Sol. State Phys., 1978, v. 3, p. 1.
10. Barker A. J., Henderson D.— Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 587.
11. Hansen J. P., McDonald I. R. Theory of Simple Liquids.— N.Y.: Academic Press, 1976.
12. Ailawadi N.K.— Phys. Rept., 1980, v. 57, p. 243.
13. Стишов С. М.— УФН, 1971, т. 96, с. 467; т. 114, с. 3.
14. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
15. Альтшулер Л. В.— УФН, 1965, т. 85, с. 197.
16. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах.— М.: Наука, 1968.
17. Brush S. G.— Progr. High Temp. Phys. and Chem., 1967, v. 1, p. 3.
18. Физика высоких плотностей энергии/Под ред. П. Кальдиролы, Г. Кнопфеля.— М.: Мир, 1974.
19. Davison L., Graham R. A.— Phys. Rept., 1979, v. 55, p. 255.
20. Зельдович Я. Б., Новиков И. Д. Релятивистская астрофизика.— М.: Наука, 1967.
21. Киржниц Д. А.— УФН, 1974, т. 104, с. 489.
22. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике.— М.: Мир, 1969.
23. Strongly Coupled Plasmas/Ed. by G. Kalman.— N.Y.: Plenum Press, 1978.— NATO Advanced Study Institutes Series. Ser. B. V. 36.
24. Baus M., Hansen J.-P.— Phys. Rept., 1980, v. 59, p. 1.
25. Springer J. F., Pokrant M. A., Stevens F. A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 4863.
26. Brush S. G., Sahlin H. L., Teller E.— Ibid., 1966, v. 45, p. 2102.
27. Hansen J. P.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 3096.
28. Slattery W. L., Doolen G. D., DeWitt H. E.— Ibid., 1980, v. 21, p. 2087; 1982, v. 26, p. 2255.
29. Hubbard W. B., Slattery W. L.— Astrophys. J., 1971, v. 168, p. 131.
30. Ross M., Seale D.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 396.
31. Stround D., Ashcroft N. W.— Ibid., 1976, v. 13, p. 1660.
31. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л.— Численные методы механики сплошной среды, 1973, т. 4, вып. 5, с. 166.
32. Lebowitz J. L., Lieb E. H.— Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 631.
33. Pollock E. L., Hansen J. P.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 3110.
34. Абрикосов А. А.— ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 1797; 1961, т. 41, с. 569; 1963, т. 45, с. 2038.
35. Wigner E. P.— Trans. Farad. Soc., 1938, v. 34, p. 678.
36. Carr W. J., Maradudin A. A.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1437; Ser. A, 1964, v. 133, p. 371.
37. Carmi G.— J. Math. Phys., 1968, v. 9, p. 2120.
38. Itsumi K., Ichinaru S.— Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 24, p. 3220.
37. Sererley D.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 3126.
38. Sererley D., Alder V. J.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 566.
38. Долгов О. В., Максимов Е. Г.— УФН, 1981, т. 135, с. 441.
39. Иосилевский И. Л.— В кн.: Уравнение состояния в экстремальных условиях/Под ред. Г. В. Гадзяка.— Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1981.— С. 20.
40. Cook M. A., Keyes R. T., Udy L. L.— J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1881.
41. Фортвов В. Е., Мусьянков С. И., Якушев В. В., Дремин А. Н.— ТВТ, 1974, т. 12, с. 957.
42. Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.— УФН, 1980, т. 130, с. 65.

43. Красников Ю. Г., Кучеренко В. И.— ТВТ, 1978, т. 16, с. 43.
44. Rogers F. J.— Phys. Rev. Ser. A, 1981, v. 24, p. 1531.
45. Graboske H. C., Jr., Hagwood D. J., DeWitt H. E.— Ibid., 1971, v. 3, p. 1419.
46. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Фортвов В. Е.— ПМТФ, 1973, вып. 3, с. 70.
47. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике.— М.: Наука, 1977.
48. Ларкин А. И.— ЖЭТФ, 1960, т. 38, с. 1896.
49. Храпак А. Г., Якубов И. Т.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 2042.
50. Савукина А. Ю., Чижюнас А. З.— Лит. физ. сб., 1974, т. 14, с. 73.
51. Graboske H. C., Jr., Hagwood D. J., Rogers F. J.— Phys. Rev., 1969, v. 186, p. 210.
52. Грязнов В. К., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Иосилевский И. Л., Фортвов В. Е.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 573; в кн. <sup>6</sup>, с. 41.
53. Бушман А. В., Ломакин Б. Н., Сеченов В. А., Фортвов В. Е., Шарипджанов И. И., Щекотов О. Е.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1624.
54. Беспалов В. Е., Грязнов В. К., Фортвов В. Е.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 140.
55. Godwal V. K., Sikka S. K., Chidambaram R.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, p. 1144.  
Godwal V. K., Sikka S. K.— J. Phys. Ser. F, 1982, v. 12, p. 655.
56. Иосилевский И. Л.— ТВТ, 1980, т. 18, с. 447; в кн. <sup>6</sup>, с. 176.
57. Копышев В. П.— ДАН СССР, с. 161, с. 1067.
58. Latter R.— Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1854.
59. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Препринт ИПМ АН СССР № 35.— Москва, 1975.  
Калиткин Н. Н. Автореферат докт. диссертации — М.: ИПМ АН СССР, 1975.
60. Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 2082.
61. Киржниц Д. А.— ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 115.
62. More R. M.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 19, p. 1234.
63. Peggot F.— Physica Ser. A, 1979, v. 98, p. 555; Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 20, p. 586.
64. Иосилевский И. Л., Грязнов В. К.— ТВТ, 1981, т. 19, с. 1121.
65. Никифировов А. Ф., Новиков В. Г., Орлов Ю. Н., Уваров В. Б. Препринт ИПМ АН СССР № 172.— Москва, 1979.
66. More R. M., Skyrsky S.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 474.
67. Трунин Р. Ф., Подурец М. А., Симаков Г. В., Попов Л. В., Моисеев Б. Н.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 1043.
68. Ragan C. E., Silbert M. G., Diven V. C.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2860.  
Ragan C. E.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 458; 1982, v. 25, p. 3360.
69. Зубарев В. Н., Подурец М. А., Попов Л. В., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф.— В кн. Детовация.— Черногоровка, Моск. обл., ОИХФ АН СССР, 1978.— С. 61.
70. Волков Л. П., Волошин Н. П., Владимиров А. С.,<sup>6</sup> Ногин В. Н., Симоненко В. А.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 623.
71. Аврорин Е. Н., Водолага Б. К., Волков Л. П., Владимиров А. С., Симоненко В. А., Черноволок Б. Т.— Ibid., 1980, т. 31, с. 727.
72. Альтшулер Л. В., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В., Черкин Б. С.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 317.
73. Liberman D. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 4981.
74. Калиткин Н. Н., Говорухина И. А.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 355.
75. Lee C. M., Thorsos E. I.— Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 17, p. 2073.
76. Силько Г. В.— Численные методы механики сплошной среды, 1979, т. 10, вып. 1, с. 124; 1981, т. 12, вып. 1, с. 121.
77. McManan A. K., Ross M.— In: High Pressure Science and Technology/Ed. by K. D. Timmerhaus, M. S. Barber — N.Y.: Plenum Press, 1979.— V. 2, p. 920.
78. Lieb E. H., Simon B.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 681.
79. Traitor R. J., Shaner J. W., Auerbach J. M., Holmes N. C.— Ibid., 1979, v. 42, p. 1154.  
Veeger L. R., Solem J. C., Lieber A. J.— Appl. Phys. Lett., 1979, v. 35, p. 761.
80. Займан Дж. Вычисление блоховских функций.— М.: Мир, 1973.
81. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— М.: Мир, 1973.
82. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: Мир, 1958.

83. Бровман Е. Г., Каган Ю.—УФН, 1974, т. 112, с. 369.
84. Воропинов А. И., Гандельман Г. М., Подвальный В. Г.—УФН, 1970, т. 100, с. 193.  
Альтшулер Л. В., Воропинов А. И., Гандельман Г. М., Дмитриев Н. А., Подвальный В. Г.—ФММ, 1981, т. 51, с. 76.
85. Альтшулер Л. В., Баканова А. А.—УФН, 1968, т. 96, с. 193.
86. Slater J. C.—In: *Advances in Quantum Chemistry*.—N.Y.: Academic Press, 1972.—V. 6, p. 1.
87. Rozsnaui B. F.—*Phys. Rev. Ser. A*, 1972, v. 5, p. 1137.
88. Дмитриев Н. А., Подвальный В. Г.—ФММ, 1981, т. 52, с. 28.
89. McMahān A. K., Nord B. L., Ross M.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 15 p. 718, 726.  
McMahān A. K.—*Ibid.*, 1978, v. 17, p. 1521.
90. Ross M., McMahān A. K.—*Ibid.*, 1980, v. 21, p. 1658.
91. Anderson O. K.—*Ibid.*, 1975, v. 12, p. 3060.
92. Hohenberg F., Kohn W.—*Ibid. Ser. B*, 1964, v. 136, p. 864.  
Kohn W., Sham L. J.—*Ibid. Ser. A*, 1965, v. 140, p. A1133.
93. McMahān A. K., Skriver H. L., Johansson B.—*Ibid.*, Ser. B, 1981, v. 23, p. 5016.
94. Skriver H. L., Jan J.—P.—*Ibid.*, 1980, v. 21, p. 1489.
95. Jan J.-P., Skriver H. L.—*J. Phys. Ser. F*, 1981, v. 11, p. 805.
96. Perrot F.—*Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1980, v. 101, p. 741.
97. Glötzel D., McMahān A. K.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 20, p. 3210.
98. Poulsen U. K., Kollar J., Andersen O. K.—*J. Phys. Ser. F*, 1976, v. 6, p. L241.
99. Glötzel D.—*Ibid.*, 1978, v. 8, p. L163.
100. Skriver H. L., Andersen O. K., Johansson B.—*Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 42; 1980, v. 44, p. 1230.
101. Вакс В. Г., Кравчук С. П., Трефилов А. В.—ФТТ, 1977, т. 19, сс. 1271, 3396; 1979, т. 21, с. 3370.
102. Soma T., Sato H.—*Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1981, v. 107, p. K25; *J. Phys. Ser. F*, 1980, v. 10, p. 1081, 1401.
103. Sarkar S. K., Sen D.—*Ibid.*, 1981, v. 11, p. 377; *Phys. Rev. Ser. B*, 1980, v. 22, p. 1856.
104. Каган Ю., Пушкарев В. В., Холас А.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 967.
105. Pastine D. J., Carroll M. J.—In: *Accurate Characterization of the High Pressure Environment*/Ed. by E. C. Lloyd.—Washington: U. S. Government Print Office, 1971.—P. 91.
106. Demarest H. H., Jr.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1974, v. 35, p. 1393.
107. Жданов В. А., Поляков В. В.—ПМТФ, 1976, вып. 5, с. 123; 1979, вып. 4, с. 102.
108. Eyring H., Jhon M. S. *Significant Liquid Structures*.—N.Y.: J. Wiley, 1969.—Ch. 2, 3.
109. Steffen B., Hosemann R.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 13, p. 3232.
110. Cowley E. R., Barker J. A.—*J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 3452.
111. Mansoori G. A., Canfield F. B.—*Ibid.*, 1969, v. 51, p. 4958.
112. Andersen H. C., Chandler D., Weeks J. D.—*Adv. Chem. Phys.*, 1976, v. 34, p. 109.
113. Ree F. H.—In: *Physical Chemistry — An Advanced Treatise: Liquid State*/Ed. by H. Eyring, D. Henderson, W. Yost.—N.Y.: Academic Press, 1971.—V. 8A, ch. 3.
114. Hoover W. G., Ross M.—*Contemp. Phys.*, 1971, v. 12, p. 339.  
Hoover W. G., Stell G., Goldmark E., Degani G. D.—*J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 5434.
115. Young D. A., Alder B. J.—*Ibid.*, 1979, v. 70, p. 473; 1980, v. 73, p. 2430.
116. Young D. A., Alder B. J.—*Phys. Rev. Ser. A*, 1971, v. 3, p. 364.
117. Gathers G. R., Shaner J. W., Young D. A.—*Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 33, p. 70.  
Young D.—*Report UCRL-52352*.—Livermore: Univ. of California, 1977.
118. Gathers G. R., Shaner J. W., Hixson R. S., Young D. A. *High Temp.—High Press.*, 1979, v. 11, p. 653.
119. Ross M.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1980, v. 21, p. 3140.
120. Ross M.—*J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 1576.
121. Ross M.—*Ibid.*, 1980, v. 73, p. 4445.
122. Young D., Ross M.—*Ibid.*, 1981, v. 74, p. 6950.
123. Young D., McMahān A. K., Ross M.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1981, v. 24, p. 5119.
124. Ross M., DeWitt H. E., Hubbard W. B.—*Ibid.*, 1981, v. 24, p. 1016.
125. Mon K. K., Gann R., Stroud D.—*Ibid.*, 1981, v. 24, p. 2145.

126. Kerley G. I.—*J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 469, 478, 487.
127. Kerley G. I., Abdallah J., Jr.—*Ibid.*, 1980, v. 73, p. 5337.
128. Dick R. D., Kerley G. I.—*Ibid.*, 1980, v. 73, p. 5264.
129. Стишов С. М., Макаренко И. Н., Николаенко А. М.—*Письма ЖЭТФ*, 1980, т. 32, с. 40.
130. Ландау Л. Д.—*ЖЭТФ*, 1937, т. 7, с. 627.
131. Кормер С. Б.—*УФН*, 1968, т. 94, с. 641.
132. Макаренко И. Н., Николаенко А. М., Стишов С. М.—*ЖЭТФ*, 1978, т. 74, с. 2175.
133. Mirwald P. W.—*Цит. в 77 сб.*—V. 1, p. 361.
134. Ващенко В. Я., Зубарев В. Н.—*ФТТ*, 1963, т. 5, с. 886.
135. Urtiew P. A., Grover R.—*J. Appl. Phys.*, 1977, v. 48, p. 1122.
136. Ross M.—*Phys. Rev.*, 1969, v. 184, p. 233.
137. Palciauskas V. V.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1976, v. 37, p. 571; 1979, v. 40, p. 787.
138. Богуславский Ю. Я., Воронов Ф. Ф., Ильина М. А., Стальгорова О. В.—*ЖЭТФ*, 1979, т. 77, с. 946.
139. Raroport E.—*J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 2891; 1968, v. 48, p. 1433.
140. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудололадов И. П.—*ЖЭТФ*, 1967, т. 53, с. 1967.
141. Gust W. H., Roysce E. B.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1973, v. 8, p. 3595.
142. Carter W. J., Fritz J. N., Marsh S. P., McQueen R. G.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1975, v. 36, p. 741.
143. Grover R., Alder B. J.—*Ibid.*, 1974, v. 35, p. 753.
144. Мао Н. К., Hazen R. M., Bell P. M., Wittig J.—*J. Appl. Phys.*, 1981, v. 52, p. 4572.
145. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении.—*М.: Наука*, 1979.
146. McQueen R. G., Marsh S. P., Taylor J. W., Fritz J. N., Carter W. J.—*In: High Velocity Impact Phenomena/Ed. by R. Kinslow—N.Y.: Academic Press*, 1970.—P. 293.
147. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудололадов И. П., Дынин Е. А., Трунин Р. Ф., Чекин Б. С.—*ПМТФ*, 1981, вып. 2, с. 3.
148. Pettifor D. G.—*J. Phys. Ser. C*, 1970, v. 3, p. 367.
149. Moriarty J. A., McMahon A. K.—*Phys. Rev. Lett.*, 1982, v. 48, p. 809.
149. Duthie J. C., Pettifor D. G.—*Ibid.*, 1977, v. 38, p. 564.
150. Vohra Y. K., Olejnik H., Grosshans W., Holzapfel W. B.—*Ibid.*, 1981, v. 47, p. 1065.
151. Johansson B.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1978, v. 39, p. 467.
152. Stager R. A., Drickamer H. G.—*Phys. Rev.*, 1964, v. 133, p. 830.
153. Лифшиц И. М.—*ЖЭТФ*, 1960, т. 38, с. 1569.
154. Roof R. B., Haire R. G., Schiferl D., Schwalbe L. A., Kmetko E. A., Smith J. L.—*Science*, 1981, v. 207, p. 1353.
155. Фортов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А.—*ТВТ*, 1975, т. 13, с. 1072.
156. Ohse R. W., Tirpelskirch H.—*High Temp.—High Press.*, 1977, v. 9, p. 376.
157. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Леонтьев А. А., Фортов В. Е.—*ЖЭТФ*, 1980, т. 78, с. 741.
158. Seydel U., Fucke W.—*J. Phys. Ser. F*, 1978, v. 8, p. L157; *High Temp.—High Press.*, 1980, v. 12, p. 419.
159. Gitterman M., Steinberg V.—*Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 1588.
160. Ландау Л. Д., Зельдович Я. Б.—*ЖЭТФ*, 1944, т. 14, с. 32.
161. Prieto F. E.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1974, v. 35, p. 279; 1975, v. 36, p. 871.
161. Prieto F. E., Renego C.—*Ibid.*, 1976, v. 37, p. 151; 1982, v. 43, p. 147.
162. Чекин Б. С.—*ПМТФ*, 1978, вып. 2, с. 89.
163. Анисичкин В. Ф.—*Ibid.*, вып. 3, с. 117.
164. Romain J. P., Migault A., Jacquesson J.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1976, v. 37, p. 1159; 1980, v. 41, p. 323; *цит. в 77 сб.*—V. 1, p. 99.
165. Neal T.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 5172.
166. Boehler R., Ramakrishnan J.—*J. Geophys. Res. Ser. B*, 1980, v. 85, p. 4996.
167. Delanno M., Perrin G.—*J. Phys. and Chem. Sol.*, 1980, v. 41, p. 11.
168. Кормер С. Б., Урлин В. Д.—*ДАН СССР*, 1960, т. 131, с. 542.
168. Кормер С. Б., Урлин В. Д., Попова Л. Т.—*ФТТ*, 1961, т. 3, с. 2131.
169. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф.—*ЖЭТФ*, 1960, т. 38, с. 790; 1962, т. 42, с. 91.
170. Жданов В. А., Жукков А. В.—*ПМТФ*, 1978, вып. 5, с. 139.

171. Кормер С. Б., Фунтиков А. И., Урлин В. Д., Колесникова А. Н.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, с. 686.
172. Gasnier R.— In: Symposium HDP.— Paris; Dunod, 1968.
173. Grover R.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3435; цит. в <sup>77</sup> сб.— V. 1, p. 33.
174. Naumann R. J.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 4945.
175. Godwal B. K., Sikka S. K., Chidambaram R.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 2362.  
Godwal B. K., Sikka S. K.— J. Phys. Ser. F, 1980, v. 10, p. 377.
176. Сапожников А. Т., Першина А. В.— Вопросы ат. науки и техники. Сер. «Методика и программы решения задач математической физики», 1979, т. 3, с. 37.
177. Кормер С. Б., Синицын М. В., Кириллов Г. А., Урлин В. Д.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1033.
178. Ross M.— Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 777.
179. Баканова А. А., Зубарев В. Н., Сутулов Ю. Н., Трунин Р. Ф.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1099.
180. Урлин В. Д., Иванов А. А.— ДАН СССР, 1963, т. 149, с. 1303.  
Урлин В. Д.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 485.
181. Young D. A.— In: Report UCRL-51575.— Livermore: Univ. of California, 1974.
182. Voissiere C., Fiorese G.— Rev. Phys. Appl., 1977, t. 12, p. 857.
183. Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л., Толочко А. П., Урлин В. Д.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1683.
184. Бушман А. В., Ни А. Л., Фортвов В. Е.— Цит. в <sup>89</sup> сб.— С. 3.
185. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Бушман А. В., Дудолодов И. П., Зубарев В. Н.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 1866.
186. Фортвов В. Е.— ПМТФ, 1972, вып. 6, с. 156; физ. гор. и взрыва, 1972, т. 8, с. 428.
187. Бушман А. В., Фортвов В. Е., Шарипджанов И. И.— ТВТ, 1977, т. 15, с. 1095.
188. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В., Шарипджанов И. И. Препринт ИИМ АН СССР № 43.— Москва, 1976.
189. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Менжулин М. Г., Шилова Р. П.— ПМТФ, 1978, вып. 5, с. 130.
190. Коваленко Г. В., Сапожников А. Т.— Вопросы ат. науки и техники. Сер. «Методика и программы решения задач математической физики», 1979, т. 3, с. 93.
191. Бобровский С. В., Гоголев В. М., Замышляев В. В., Ложкина В. П.— ПМТФ, 1979, вып. 6, с. 112.
192. Suassen K.— Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 25, p. 6548.
193. Asaumi K., Mori T., Kondo Y.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 837.
194. Vohra Y. K., Grosshans W., Holzapfel W. B.— Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 6019.
195. Vohra Y. K., Holzapfel W. B.— Phys. Lett. Ser. A, 1982, v. 89, p. 149.
196. Hefner W., Hensel F.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 48, p. 1026.
197. Suassen K., Wortmann G., Feldhaus J., Frank K. H., Kaendl G.— Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 26, p. 4745.
198. Хомский Д. И.— УФН, 1979, т. 129, с. 443.
199. Grosshans W. A., Vohra Y. K., Holzapfel W. B.— Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 1572.
199. Glötzl D.— In: Physics of Solids under High Pressure/Ed. by J. Schilling, R. Shelton.— Amsterdam: North Holland, 1981, p. 263.