
Посвящается моей жене Татьяне



Я утверждаю, что в любом частном учении о природе можно найти науки в собственном смысле лишь столько, сколько имеется в ней математики.

Иммануил Кант

*Metaphysische Anfangsgründe
der Naturwissenschaft.
Biba: Starthnoch, 1786*

В. Е. Фортов

**ТЕРМОДИНАМИКА
ДИНАМИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА ВЕЩЕСТВО**



**МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2020**

УДК 541.12
ББК 30.13
Ф 80

Фортов В. Е. **Термодинамика динамических воздействий на вещество.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2020. — 144 с. — ISBN 978-5-9221-1840-8.

На основе общих термодинамических соотношений рассмотрены типы фазовых переходов, доступных для реализации в интенсивных волнах изоэнтропического сжатия и расширения, а также в мощных ударных волнах. Рассмотрение предполагает только наличие в системе локального термодинамического равновесия. Предложенный формализм использован для изучения динамическими методами плавления, высокотемпературного кипения и плазменных фазовых переходов. В зависимости от термодинамических особенностей вещества сформулированы термодинамические условия возникновения неустойчивостей ударного разрыва в среде с произвольным уравнением состояния.

Для широкого круга специалистов, занимающихся прикладной физикой и новой техникой, а также для всех физиков и механиков, интересующихся современной физикой высоких плотностей энергии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Термодинамика динамических воздействий	7
Глава 2. Распад разрыва давления в среде с произвольным уравнением состояния	17
Глава 3. Устойчивость ударных волн	25
Глава 4. Плавление и полиморфизм	44
Глава 5. Высокотемпературное испарение	68
Глава 6. Плазменные фазовые переходы	81
Глава 7. Неконгруэнтные фазовые превращения	107
Глава 8. Неоднозначность представления термодинамических состояний в p - V -плоскости	120
Заключение	126
Список литературы	127

Предисловие

Динамические методы экспериментального изучения вещества, основанные на его сжатии и необратимом разогреве в мощных ударных или изоэнтропических волнах, позволяют сегодня получать в земных условиях экстремально высокие давления гигабарного диапазона [1–5]. Это ведет нас в новые и неизученные ранее участки фазовой диаграммы вещества, где реализуется сильное межчастичное взаимодействие в неупорядоченной среде, сопровождающееся процессами термической и плотностной ионизации.

Для таких сильнонеидеальных сред эвристические [6–9] и беспараметрические [10–14] модели настойчиво предсказывают потерю термодинамической устойчивости плазмы — возникновение плазменного фазового перехода. Такой переход недавно был обнаружен в опытах по квазиизоэнтропическому взрывному сжатию дейтериевой плазмы при давлениях $\approx 1,5$ Мбар [15], получивших подтверждение в изящных экспериментах Сильверы [16] по сжатию и лазерному нагреву вещества в алмазных наковальнях. Позже [17, 17а] опыты по квазиизоэнтропическому сжатию плазмы дейтерия серией реверберирующих ударных волн были выполнены на устройстве электродинамического нагружения и на мощных лазерах [17а], где особенности отражения света от неидеальной плазмы дейтерия связывались с плазменным фазовым переходом при несколько больших (≈ 3 Мбар) давлениях, чем в работах [15, 16].

Говоря о фазовых переходах в плазме, следует отметить, что значительное количество эвристических и первопринципных моделей предсказывает отрицательный наклон фазовой границы, $dp/dT < 0$. Такой «аномальный» наклон долгое время считался [18] «экзотикой», так как рассматривался в связи с «квантовым» плавлением вещества при ультравысоких давлениях, превосходящих границу нейтронизации вещества [18].

Сегодня теория и эксперимент дают нам достаточно примеров аномальных кривых плавления в неидеальных средах. Это щелочные металлы с переменным наклоном (dp/dT), вызванным электронными трансформациями при сжатии: оксиды [19], керамика [20–22], фазовые переходы деконфайнмента в кварк-глюонной плазме [2, 5, 22] и т. п.

Подробнее эти вопросы мы рассмотрим в гл. 6.

Еще одним примером сред с «аномальными» термодинамическими свойствами являются материалы с отрицательным изобарическим коэффициентом теплового расширения, $(\partial V/\partial T)_p < 0$, которым в последнее время уделяется повышенное внимание [21]. Кроме хрестоматийного примера воды при ее замерзании [23], в качестве таких сред можно назвать различные керамики, сплавы, оксиды, нитриды, сульфиды и флюориды, магнетики, сегнетоэлектрики, полупроводники, моттовские изоляторы и сверхпроводники (см. подробней гл. 8).

Наличие участков с такими аномалиями приводит к качественным особенностям их поведения типа неоднозначности термодинамического представления и пересечения изотерм и изоэнтроп в p - V -плоскости, к ударным и изоэнтропическим волнам с падением температуры и другим интригующим предсказаниям [23]. Здесь перед экспериментом открывается яркая, захватывающая перспектива открытия качественно новых явлений такого рода [23]. При этом термодинамика не только диктует содержательные жесткие ограничения на доступные для динамического эксперимента типы фазовых переходов, но и позволяет найти ряд их характеристик.

Как мы увидим ниже, термодинамика позволяет только адиабатам разгрузки проникнуть в высокотемпературную часть кривой кипения в окрестность критической точки [2, 5], где мы можем ожидать, наряду с испарением, проявление предсказанного Ландау и Зельдовичем фазового перехода «металл–диэлектрик» [6, 7]. При этом, в отличие от хорошо изученного испарения нейтральных жидкостей, данный фазовый переход может находиться внутри бинодали металлов и заметно изменить вид фазовой диаграммы. Кроме того, наличие ионизации металлов качественно изменяет скорость испарения и конденсации, что может привести (особенно в многокомпонентных системах) к так называемым «неконгруэнтным» фазовым переходам с непривычными термодинамическими проявлениями (см. гл. 6, 7).

В последней главе мы проанализируем связь термодинамического критерия Бете–Вейля [1, 2, 5, 27, 22] с устойчивостью плоских ударных волн и волн изоэнтропических разгрузок. В частности, мы обсудим динамические условия возникновения таких качественных явлений гидродинамики, как многоволновые структуры, непрерывные (гладкие) ударные волны, ударные волны разгрузки и т. п.

Таким образом, мы видим, что, вторгаясь во все новые экстремальные области фазовой диаграммы вещества, мы должны предвидеть проявления самых разнообразных гидродинамических эффектов, которые мы можем себе представить сейчас только в самом общем виде [22]. При этом термодинамика не только ограничивает возможные проявления фазовых превращений, но и позволяет увидеть доступные для адиабатических волн сжатия и ударных волн типы и положения фазовых переходов.

Как хорошо известно [1, 27, 22], для построения кривой фазового равновесия рассматриваемой системы необходимы сведения о химическом потенциале $\mu(p, T)$ фаз, находящихся в термодинамическом равновесии. Поскольку такие сведения устанавливаются в большинстве случаев неоднозначно, приходится рассматривать предельно широкий класс кривых раздела фаз и опираться на самые общие термодинамические соотношения [7, 22]. В связи с этим в дальнейшем изложении мы заранее не вводим априорных ограничений на вид фазовой диаграммы и характеристики фазовых переходов, а используем для анализа чисто термодинамические соотношения, не связанные с конкретными моделями уравнения состояния вещества [22].

Имея в виду конкретные экспериментальные устройства для гидродинамической генерации экстремальных состояний вещества [2], здесь мы рассмотрим три метода динамического импульсного воздействия на вещество: его ударное или изоэнтропическое сжатие, а также адиабатическое расширение вещества, предварительно сжатого и необратимо разогретого во фронте ударной волны.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Начнем с анализа положения изоэнтроп и фазовых границ в p - V -плоскости, для которого делается большинство построений в динамической физике высоких давлений [1–5, 27].

Основное внимание мы уделим процессам изоэнтропического сжатия, которые являются хорошим приближением к процессам реверберации — многократного ударно-волнового сжатия вещества сериями падающих и отраженных ударных волн [1, 2–5, 15, 17, 17a]. С другой стороны, при малых интенсивностях адиабата ударного сжатия близка к изоэнтропе, и имеет с ней касание 2-го порядка [1, 5]. В промежуточном режиме соотношения для наклонов адиабат Гюгонио и изоэнтроп Пуассона даются путем совместного решения уравнений законов сохранения и уравнения состояний стандартной процедурой [1, 27]. Кроме того, ряд способов динамического воздействия на вещество является чисто изоэнтропическим. Это изоэнтропическое расширение ударно-сжатых веществ и изоэнтропическое сжатие газов и паров металлов [1, 2, 5].

Предполагая, что смесь двух фаз находится в термодинамическом равновесии и следуя в дальнейшем работам [23–26], энтропия S_c в двухфазной области имеет вид

$$S_c = S_1 + (V_c - V_1) \Delta S / \Delta V, \quad (1)$$

где $\Delta S = S_1 - S_2$ и $\Delta V = V_1 - V_2$ — изменение энтропии и удельного объема при переходе из первой (p_1, V_1) фазы во вторую (p_2, V_2) .

В дальнейшем рассмотрении предполагаются выполнение основных и дополнительных условий термодинамической стабильности вещества [27]:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_S \geq \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_S > 0,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \\ c_p > 0, \quad c_p \geq c_V > 0, \quad c_V > 0.$$

Изменение энтропии dS_1/dT (полные производные вычисляются вдоль фазовой границы) связано с наклоном кривой раздела фаз (dp/dT) соотношением

$$\left(\frac{dS_1}{dT}\right)_p + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \frac{dS_1}{dT}. \quad (2)$$

Дифференцируя (1) по p , с учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (3)$$

и (2), мы получаем

$$\frac{\partial V_c}{\partial p} = \frac{dV_1}{dp} - (V_c - V_1) \frac{d}{dp} \left[\ln \frac{dp}{dT} \right] - \frac{dS}{dT} \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_p \left(\frac{dT}{dp} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_c}{\partial p} \right)_T \frac{dT}{dp}.$$

Отсюда для наклона изоэнтропы в двухфазной области $(\partial V/\partial p)_S$ и фазовой границы dV_1/dp следует, что

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S - \frac{\partial V_1}{\partial p} = -\frac{dS_1}{dT} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (4)$$

Используя термодинамические тождества [27] для наклонов изоэнтропы и изотермы в однофазной области, запишем:

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{T}{c_{p1}} \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p. \quad (5)$$

Следовательно, в p - V -плоскости изоэнтропа всегда

$$\left(c_p = c_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \right) [27]$$

по условию стабильности вещества $\left(c_V > 0; \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \right)$ идет круче изотермы.

Наклоны изотермы и пограничной кривой связаны соотношением [27, 26]

$$\frac{dV_1}{dp} - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp}. \quad (6)$$

Вычитая из (6) уравнение (4) и используя соотношение [27]

$$\frac{dS_1}{dT} = \frac{c_{p1}}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT}, \quad (7)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T = 2 \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} - \frac{c_{p1}}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)^2. \quad (8)$$

Аналогично, используя (5), (6) и соотношение Максвелла [27] $(\partial S_1/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$, можно получить связь наклонов изоэнтропы первой фазы и пограничной кривой:

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_S - \frac{dV_1}{dp} = - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p \frac{dS_1}{dT} \frac{T}{c_{p1}} \frac{dT}{dp}. \quad (9)$$

Вычитая из (6) уравнение (8), получаем соотношение для излома изоэнтропы при переходе ее из однофазной в двухфазную область:

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S = \left[\sqrt{\frac{T}{c_p}} \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p - \sqrt{\frac{c_{p1}}{T}} \frac{dT}{dp} \right]^2 > 0. \quad (10)$$

Из этого уравнения следует, что изоэнтропа двухфазной области всегда идет выше однофазной изоэнтропы (рис. 1).

Знаки соотношений (5) и (10) могут также быть установлены по принципу Ле Шателье, когда роль внешнего воздействия, выводящего систему из термодинамического равновесия, играет изменение давления вдоль изоэнтропы.

Система уравнений (4)–(10) будет в дальнейшем использована для анализа в p - V -плоскости процессов изоэнтропического сжатия и расширения вещества.

Из системы (4)–(10) следует, что для заданной фазовой границы в p - V -плоскости возможность достижения в динамических экспериментах фазового перехода при изоэнтропических процессах определяется знаками производных:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \frac{dT}{dp} \quad \text{и} \quad \frac{dS_1}{dT}. \quad (11)$$

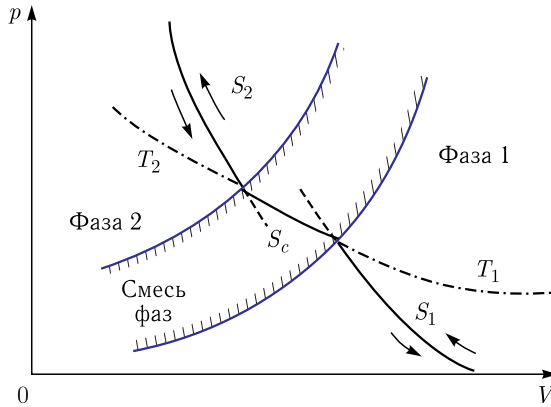


Рис. 1. Изоэнтропы сжатия и разряжения S_1 и S_2 всегда идут круче изоэнтроп S_c в двухфазной области (заштрихована), а изотермы T_1 и T_2 (штрихпунктир) всегда идут более полого, чем изоэнтропы

Отметим, что между этими величинами выполняется соотношение (7), для применения которого нужно знать c_{p1} ,

$$\frac{dS_1}{dT} = \frac{c_{p1}}{T} - \frac{\partial V}{\partial T} \frac{dp}{dT}.$$

Поскольку знак ни одной из этих трех определяющих величин (11) не может быть априори исключен, в табл. 1 мы привели все возникающие здесь возможности.

Таблица 1. Варианты свойств фазовых переходов

$\Delta V < 0$				$\Delta V > 0$			
dp/dT	ΔS	$(\partial V/\partial T)_p$	dS_1/dT	dp/dT	ΔS	$(\partial V/\partial T)_p$	dS_1/dT
> 0	< 0	< 0	$+$	> 0	> 0	< 0	$+$
	< 0	> 0	\pm		> 0	> 0	\pm
< 0	> 0	< 0	\pm	< 0	< 0	> 0	$+$
	> 0	> 0	$+$		< 0	< 0	\pm

Рассмотрим несколько примеров применения этого термодинамического формализма [23, 26].

Предположим, что для фазы 1 $(\partial V/\partial T)_p > 0$. Наиболее вероятным представляется случай фазового перехода с уменьшением объема $\Delta V > 0$ и установлением в системе некоего порядка $\Delta S > 0$, так что наклон фазовой кривой $dT/dp = \Delta S/\Delta V > 0$. При рассмотрении, однако, нельзя ограничиться только этим

случаем, ввиду того, что известны переходы как с $dT/dp < 0$, так и с температурным максимумом на кривой плавления. (см. гл. 4).

Рассмотрим сначала переходы с $(dS_1)/dT > 0$. Независимо от знака dT/dp , из (4) следует, что

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S < \frac{\partial V_1}{\partial p}. \quad (12)$$

Если кривая фазового равновесия имеет на p - V -плоскости отрицательный наклон и находится при сжатии справа, а при расширении — слева от исходного состояния, то неравенство (12) означает, что путем изоэнтропического изменения давления невозможно перейти из однофазной в двухфазную область. Это оказывается возможным только при условии $dV_1/dp > 0$.

Считая исходные состояния изоэнтроп принадлежащими первой фазе, рассмотрим условия пересечения ими фазовой границы.

При $dT/dp < 0$ уравнение (9) дает

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_S > \frac{dV_1}{dp}, \quad (13)$$

что приводит к ситуации, изображенной на рис. 2. Границы с положительным наклоном в этом случае невозможны, так как они противоречат (13), с учетом

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 < 0. \quad (14)$$

При $dT/dp > 0$ по уравнению (9) $(\partial V_1/\partial p)_S < \partial V_1/\partial p$, что приводит к рис. 3, из которого видно, какие фазовые границы могут быть в данном случае исследованы при изоэнтропическом изменении давления.

На основании экспериментов по фиксации температуры ударно-сжатых диэлектриков [28], статистических экспериментов [2, 5] и полуэмпирических уравнений состояния твердой и жидкой фаз [22] получен рост энтропии твердой фазы вдоль кривой плавления металлов, $dS_1/dT > 0$. Ввиду того, что согласно этим измерениям энтропия перехода почти постоянна на кривой плавления, для жидкой фазы вдоль кривой плавления можно принять $dS_2/dT > 0$. Проведенный выше анализ показывает (рис. 4), что если вещество при ударном сжатии не расплавилось, то оно может перейти в жидкую фазу при изоэнтропическом расширении

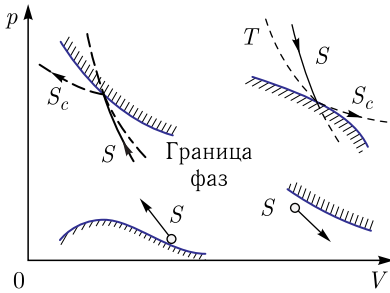


Рис. 2. Положение изоэнтроп и фазовых границ (штриховка) для $dV_1/dp < 0$, $dT/dp < 0$

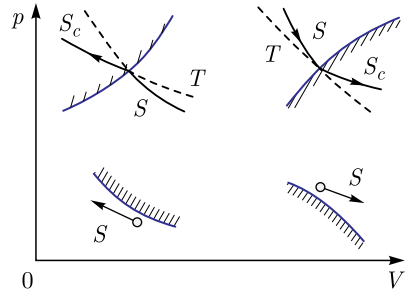


Рис. 3. То же, что и рис. 2, для $dV_1/dp > 0$, $dT/dp > 0$

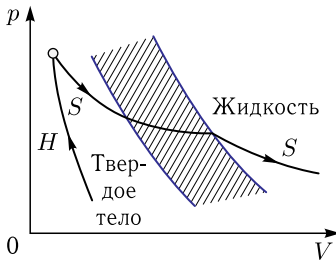


Рис. 4. Схема плавления вещества в волне изоэнтропического расширения S . Если вещество не расплавилось в ударной волне H , то оно может расплавиться при изоэнтропическом расширении. Но если оно расплавилось в ударной волне H — оно не сможет заморзнуть при изоэнтропическом расширении

(разгрузке). Если же вещество за фронтом находится в жидком состоянии, то при разгрузке оно не может перейти в твердую фазу, в соответствии с полуэмпирическими расчетами. Ниже мы рассмотрим эту ситуацию подробнее.

Рассмотрим теперь переходы с $dS_1/dT < 0$. В этом случае придерживаясь, как и ранее, условия $(\partial V_1/\partial T)_p > 0$, необходимо рассматривать только отрицательные наклоны границы двухфазной области, $dV_1/dp < 0$. Действительно, согласно (4),

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial p}\right)_S > \frac{\partial V_1}{\partial p}. \quad (15)$$

Однако, ввиду (10), $(\partial V_1/\partial p)_S > (\partial V_c/\partial p)_S$, что, наряду с (14), исключает возможность $\partial V_1/\partial p > 0$. Изоэнтропы исходной фазы пересекают двухфазную область при условии $dT/dp > 0$. В противном случае они идут в p - V -плоскости более полого, чем кривая раздела фаз, и при изоэнтропическом изменении давлений такой фазовый переход не может быть зарегистрирован (рис. 5).

Для кривой кипения однокомпонентных систем обычно $dT/dp > 0$ и для правой пограничной кривой (испарение)

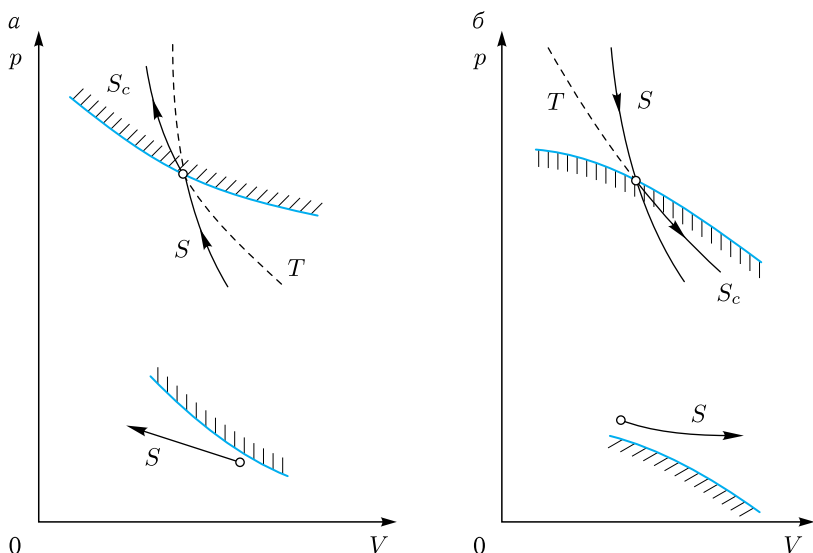


Рис. 5. Положение изоэнтроп и фазовых границ в p - V -плоскости: $dS_1/dT < 0$; а - $dT/dp > 0$; б - $dT/dp < 0$

$dS_1/dT < 0$. Выбирая исходные состояния для изоэнтропического сжатия на кривой насыщения (что соответствует максимальной плотности газовой фазы при данной температуре) согласно (15), получаем, что изоэнтропа в p - V -плоскости идет круче правой пограничной кривой кипения. Поэтому изоэнтропами сжатия невозможно исследовать окрестность критической точки [23].

Как правило, для большинства веществ выполняются условия $(\partial p/\partial s)_V > 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_S > 0$ и ударная адиабата проходит в p - V -плоскости выше адиабаты Пуассона, выходящей из этой же точки. Область критической точки поэтому не может быть исследована также и при ударном сжатии для состояний, лежащих на правой кривой насыщения.

Из приведенных неравенств следует, что при распространении ударной волны по веществу с нормальными термодинамическими свойствами, когда исходные состояния лежат в p - V -плоскости на (или выше) кривой насыщения, за фронтом ударной волны невозможно выпадение конденсата — жидкости. Если исходные состояния находятся в парогазовой области, то возможность частичной или полной конденсации среды в процессе ударного сжатия определяется степенью пересыщения пара и интенсивностью ударной волны.

Термодинамические особенности изучения высокотемпературных кривых кипения мы рассмотрим в гл. 5.

На рис. 6–8 [23–26] приведен ряд иных, следующих из (1–15), относительных положений фазовых границ и термодинамических кривых.

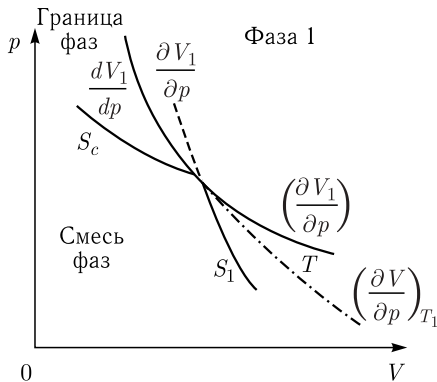


Рис. 6. Положение фазовых границ dV_1/dp , изоэнтроп S и изотерм T при $\Delta V < 0$, $\Delta S > 0$, $dp/dT < 0$, $dS_1/dT > 0$ [23, 26]

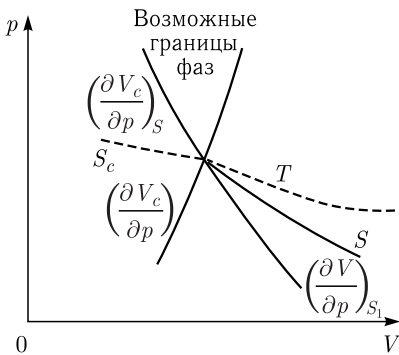


Рис. 7. То же, что рис. 6, но при $\Delta V < 0$, $\Delta S < 0$, $dp/dT > 0$, $dS_1/dT > 0$ [23, 26]

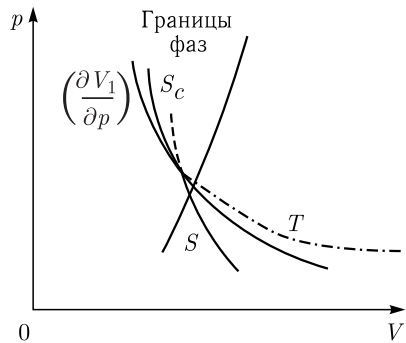


Рис. 8. То же, что рис. 6, но при $\Delta V > 0$, $\Delta S > 0$, $dp/dT > 0$, $dS_1/dT > 0$ [23, 26]

Соответствующие термодинамические поверхности с изображением на них фазовых границ приведены на рис. 9–11 с отображением этих поверхностей на двумерные термодинамические системы координат.

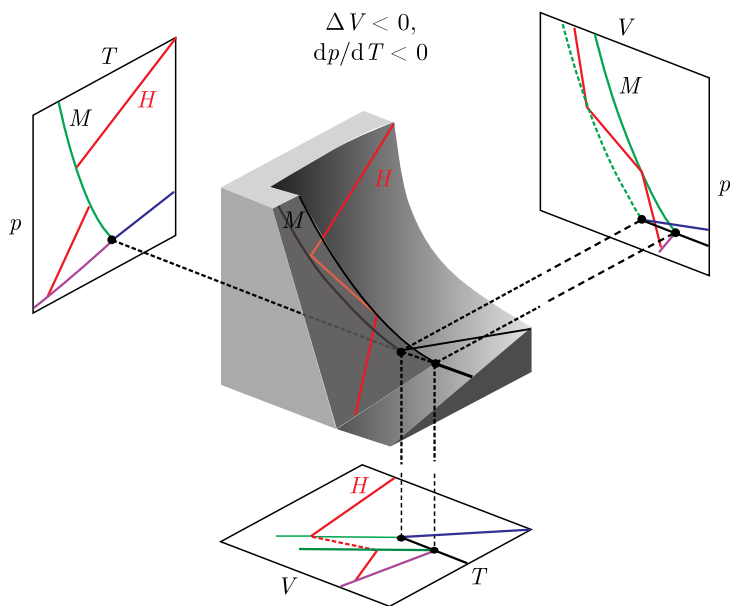


Рис. 9. Термодинамическая поверхность для случая $\Delta V < 0, dp/dT < 0$

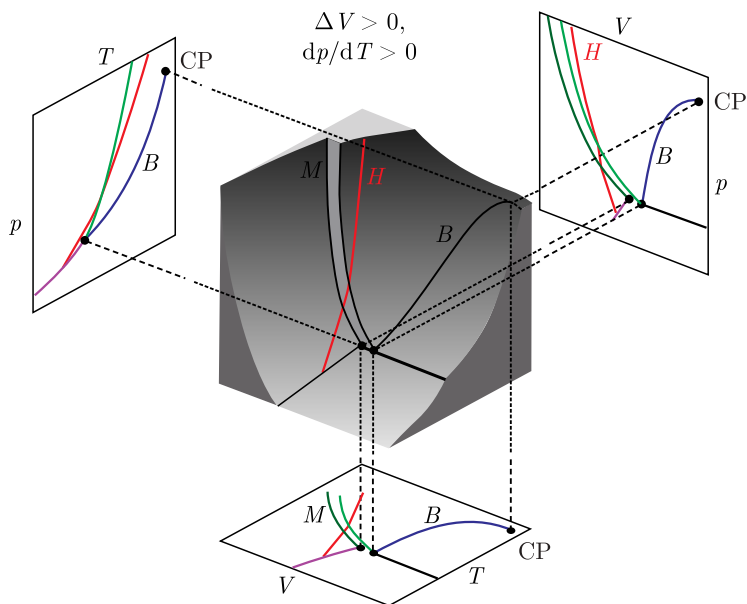


Рис. 10. Термодинамическая поверхность для $\Delta V > 0, dp/dT > 0$

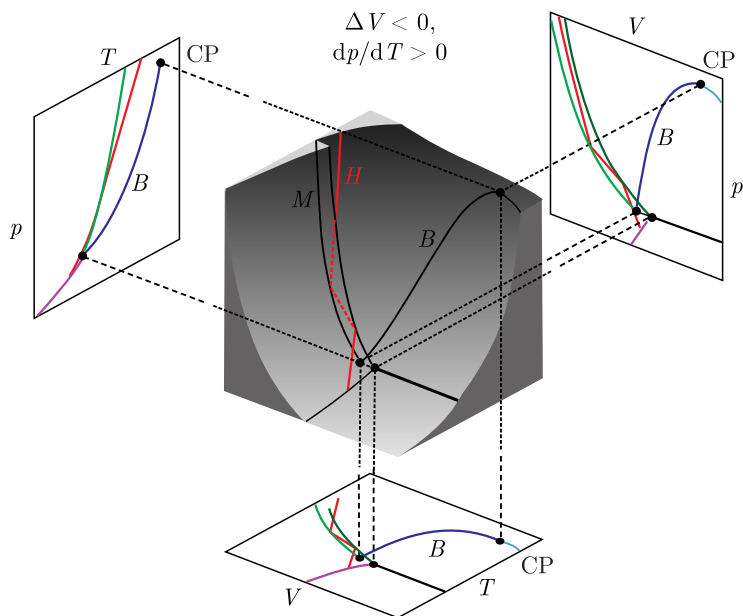


Рис. 11. Термодинамическая поверхность для $\Delta V < 0, dp/dT > 0$

На рис. 9–11 мы дополнили наиболее типичную термодинамическую поверхность, изобразив на них, кроме границ плавления, также границы высокотемпературного испарения с критической точкой (CP).

Глава 2

РАСПАД РАЗРЫВА ДАВЛЕНИЯ В СРЕДЕ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ

Имея в виду экспериментальные установки, в которых осуществляется ударно-волновое или изоэнтропическое изменение давления, рассмотрим распад давления вещества с произвольным уравнением состояния (произвольный знак $(\partial^2 p / \partial V^2)_S$) [1, 5, 22, 23, 31, 32].

Наиболее подробно исследованы прямые скачки в средах с постоянным знаком производной [1, 5, 27],

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_S < 0. \quad (16)$$

В этом случае анализ строится на основе дифференциальных термодинамических соотношений вдоль ударной адиабаты или соображений о механической устойчивости разрыва: при этом оба рассмотрения приводят к одинаковым результатам (см., например, [1, 5, 22]).

В случае фазового перехода первого рода на границе раздела фаз адиабата Пуассона может испытывать такой излом, что в некоторой окрестности фазовой границы среднее значение производной вдоль изоэнтропы $\langle (\partial^2 p / \partial V^2)_S \rangle$ становится отрицательным. Подобно тому, как это имеет место для сред, подчиняющихся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса и имеющих большую теплоемкость, $C_p > 6R$, к области двухфазных состояний в p - V -плоскости может примыкать область, в которой $(\partial^2 p / \partial V^2)_S < 0$ [1, 5, 23, 33]. Кроме того, в неидеальной среде заранее нельзя исключить возможность фазового перехода второго рода с точкой перегиба на адиабате Пуассона, $S = \text{const}$.

Предположим [34, 2], что среда до ударного сжатия обладает нормальными термодинамическими свойствами с $(\partial^2 p / \partial V^2)_S > 0$. На рис. 12 в p - V -плоскости представлено множество состояний (волновая адиабата) [34, 35], возникающих в среде после распада

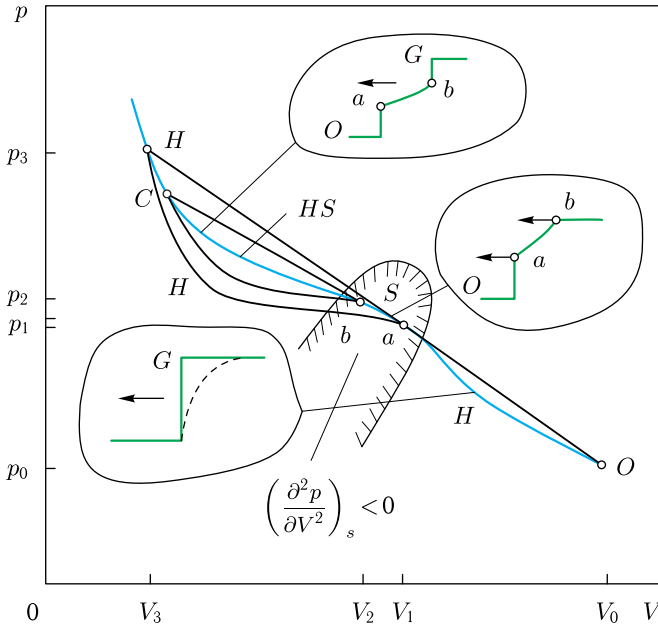


Рис. 12. Волновая адиабата в среде со знакопеременной производной $(\partial^2 p / \partial V^2)_s$ [34]. Рядом изображены профили плотности, соответствующие различным участкам волновой адиабаты. Знак этой производной является определяющим для термодинамического критерия Бете–Вейля [1, 5, 22, 23] и определяет характер течений, возникающих при распаде произвольного разрыва [5, 22, 34]

разрыва давления, там же указаны профили плотности в соответствующих волнах.

В области давлений $p_0 < p < p_1$, когда выполнено $(\partial^2 p / \partial V^2)_s > 0$, решение строится обычным образом [5, 22, 34], так что искомой кривой является адиабата Гюгонио Oa ($p_0 < p_a < p_b < p_2$).

При $p_1 < p < p_2$ ударная адиабата Oa дополняется отрезком изоэнтропы S , соответствующим значению энтропии в точке a , p_2 — вторая точка перегиба на этой изоэнтропе. До состояния a вещество сжимается в прямой ударной волне, распространяющейся по невозмущенной среде со скоростью $D_a = V_0 \sqrt{(p_1 - p_0) / (V_0 - V_1)}$. Далее вещество сжимается до состояния b (по отрезку изоэнтропы ab) в центрированной волне сжатия, которая от области поступательного движения отделена (в точке b) поверхностью слабого разрыва.

Ввиду того что скорости распространения «головы» и «хвоста» этой волны (определяемые наклонами касательных к изоэнтропе в точках a и b) различны, профиль давлений ab при движении в пространстве будет расплываться.

В области $p_2 < p < p_3$ картина течения отличается от предыдущего случая тем, что граница между волной сжатия и областью поступательного движения является поверхностью сильного разрыва. Распад произвольного разрыва в этом случае происходит по кривой HS , которая представляет собой геометрическое место точек пересечения адиабат Гюгионо H , исходящих из состояний на изоэнтропе S , с касательными в этой изоэнтропе, проведенными из тех же исходных точек.

Таким образом, вещество в этом случае сначала сжимается в ударной волне до состояния a , затем сжимается вдоль изоэнтропы в центрированной волне сжатия до состояния b и, наконец, во второй ударной волне до конечного состояния C . Скорость распространения второй ударной волны по предварительно сжатому веществу определяется наклоном линии Рэля bC . Поэтому эта волна при движении будет отставать от первой ударной волны, движущейся со скоростью, определяемой линией Рэля Oa . Такая конфигурация будет устойчивой.

При $p_3 < p$ сжатие осуществляется в обычной ударной волне, аналогично первому рассмотренному случаю (при $p < p_1$). Заметим, что в точке p_3, V_3 происходит разрыв производной вдоль кривых HS и H , но если только в этой точке $dS \neq 0$ [35].

Таким образом, при распаде давления в среде с произвольным уравнением состояния происходит образование сложных режимов течения рис. 12, содержащих несколько ударных волн, разделенных непрерывными волнами сжатия.

В случае если время установления равновесия за поверхностью разрыва велико, изображенные на рис. 12 профили плотности могут быть заметно искажены (пунктир на рис. 12). Теория ударных волн в средах с замедленным возбуждением внутренних степеней свободы подробно изложена в работе [1].

Наиболее исследованный в настоящее время случай соответствует излому на фазовой границе волновой адиабаты так, что отрезок изоэнтропы S на рис. 12 стягивается в одну точку излома. В этом случае ударное сжатие до давлений $p_1 < p < p_3$ вызывает распространение двух ударных волн без образования промежуточной центрированной волны сжатия.

Образование двухволновой структуры в настоящее время экспериментально зарегистрировано в двух случаях: расщепление

ударной волны на упругую и пластическую волны [1, 36, 5, 23] из-за конечного модуля сдвига твердых тел и двухволновая структура, вызванная полиморфными переходами с уменьшением объема [1, 36]. Для образования двухволновой структуры необходимо, чтобы наклон адиабаты в точке излома был по модулю меньше наклона линии Рэлея в той же точке (условие Бете–Вейля (16)).

При расщеплении ударной волны область двухволновой структуры может быть использована для получения количественной информации о фазовом переходе [37, 22]. Термодинамическое рассмотрение, аналогичное выводу формулы (4), приводит (при $V_0 = V_1$) к квадратному уравнению относительно dp/dT :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 + \frac{2(\partial V_1/\partial T)_p}{\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{HC}} \frac{dp}{dT} + \frac{c_{p1}}{T \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{HC} \right]} = 0. \quad (17)$$

Термодинамическое описание первой фазы обычно известно с достаточной точностью; ударная сжимаемость смеси фаз связана [22] с экспериментально определяемой скоростью слабой вторичной волны D_2 соотношением

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_{HC} = \frac{V_1^2}{D_2^2}.$$

Таким образом, коэффициенты уравнения (17) определены, что позволяет экспериментально определить наклон кривой фазового равновесия в точке излома ударной адиабаты.

Если известно положение ударной адиабаты в двухфазной области и имеется приемлемое термодинамическое описание исходной фазы, то кривая фазового равновесия определяется численным интегрированием соотношения [38]

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{(p_c - p_1)(V_1 - V_c)}{2T_c(V_{1c} - V_c)} + \left[\int_{T_1}^{T_c} c_V dT + \int_{V_1}^{V_{1c}} T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \int_{p_1}^{p_c} V dp \right]_1,$$

где интегралы вычисляются для параметров исходной фазы вдоль кривой фазового равновесия: индекс 1 соответствует точке

излома адиабаты при пересечении ею фазовой границы. Для наклонов ударных адиабат и изоэнтроп в однофазной области справедливо [1, 5, 22] выражение

$$\left(\frac{dp_1}{dV}\right)_H = \frac{(\partial p_1/\partial V)_S + (\gamma/2V_1)(p_1 - p_0)}{1 - \left(\frac{\gamma}{2V_1}\right)(V_0 - V_1)}, \quad (18)$$

где p_0 , V_0 — параметры до ударного сжатия, коэффициент Грюнайзена

$$\gamma = V \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_V^{-1} = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

Используя выражения для термодинамических величин в двухфазной области, для состояния на фазовой границе получаем [22, 23]

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{HC} = \frac{\left(\frac{\partial p_c}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\gamma_c}{2V_1}\right)(p_1 - p_0)}{1 - \left(\frac{\gamma_c}{2V_1}\right)(V_0 - V_1)}, \quad (19)$$

где коэффициент Грюнайзена смеси $\gamma_c = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial p_c}{\partial V}\right)_S \frac{dT}{dp}$.

Из соотношений (18)–(19) видно, что излом ударной адиабаты определяется свойствами первой фазы и наклоном кривой фазового равновесия dT/dp в точке излома; как и для изоэнтроп, при заданной кривой фазового равновесия информация о свойствах второй фазы оказывается излишней.

Изменение параметра Грюнайзена при переходе из однофазной в двухфазную область имеет вид

$$\gamma - \gamma_c = -\frac{V}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial p_c}{\partial V}\right)_S \frac{dT}{dp} \right], \quad (20)$$

где

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S_1} - \frac{dT}{dp} = \frac{(\partial V_1/\partial p)_S - (dV_1/dp)}{(\partial V_1/\partial T)_p} \quad (21)$$

и связь $(\partial V_1/\partial p)_S$ с $\partial V_1/\partial p$ устанавливается соотношением (9).

Из анализа приведенных формул следует, что в зависимости от конкретных условий возможен любой знак разности $\Delta = (dp/dV)_{HC} - (dp_1/dV)_H$.

Случай $\Delta > 0$ при дополнительных условиях приводит к двухволновой структуре [1]. При $\Delta < 0$ в ряде случаев

возможно появление на ударной адиабате скачков, обусловленных фазовым переходом.

При сильном изломе ударной адиабаты ($\Delta < 0$), когда кривая ударного сжатия в p - V -плоскости идет правее зеркального отражения от точки излома линии Рэля (линия C рис. 13),

$$\left| \frac{dp}{dV} \right| < (p - p_0)/(V_0 - V), \quad (22)$$

и ударное сжатие становится аномальным, что проявляется в уменьшении массовой скорости с ростом давления на адиабате Гюгонио. В этом случае нарушается условие единственности решения задачи Римана о распаде произвольного разрыва [39], так что ударное сжатие становится неоднозначным. Выполненный в работе [40] анализ показывает, что в этом случае также возможен распад волны на 2 разрыва. Таким образом, условия аномальности ударного сжатия оказываются симметричными [5, 22]; сжатие аномально, если ударная адиабата выходит за пределы угла, образованного линией Рэля и ее зеркальным отражением (рис. 13).

При выходе из этого угла влево волна раздваивается, а при выходе вправо — режим ударного сжатия становится неоднозначным. Как мы увидим в следующей главе, условия устойчивости могут еще более сузить область нормального сжатия среды ударной волной.

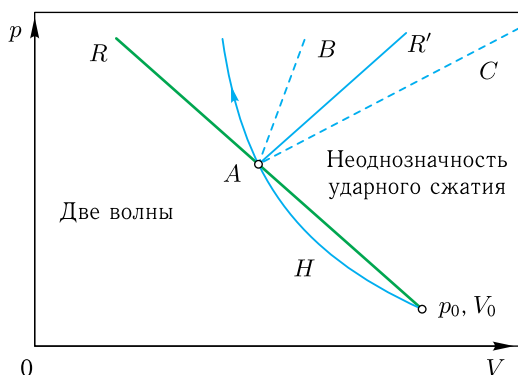


Рис. 13. Аномальности ударного сжатия плазмы: H — адиабата Гюгонио, R — линия Рэля, $\frac{p_A - p_0}{V_A - V_1} = \text{const}$; R' — ее зеркальное отображение; AC — граница неустойчивости по (23); AB — граница спонтанного излучения звука ударным взрывом (25). Наклон AB может быть отрицательным

При изоэнтropicом расширении ударно-сжатого вещества изоэнтропа разгрузки может пересечь область состояний с аномальными термодинамическими свойствами, $(\partial^2 p / \partial V^2)_S < 0$, обусловленную, например, плазменным фазовым переходом (гл. 6). В этом случае для построения волны разрежения в некотором интервале давления необходимо ввести скачок разрежения, в то время как скачок сжатия в этом случае невозможен [1, 5, 22].

Четкое экспериментальное доказательство существования скачков разрежения получено в работе [41], где изучались явления откола при подрыве зарядов на поверхности стальных пластин. Приведены результаты [42] прецизионных экспериментов по фиксации структуры волны разрежения высокочритической области фреона, подтвердившие предсказания [42] о возникновении скачков разрежения в окрестности критической точки. В экспериментах по адиабатическому расширению ударно-сжатой плазмы (см. [5, 22]) в волне разгрузки реализуются состояния, близкие к окологритическим. В этом случае также возможно образование ударных волн разрежения в разлетающейся неидеальной плазме.

Объяснение необычного характера спада тока и аномального поведения сопротивления при экспериментах со взрывающимися проволочками связывается [43] с образованием ударных волн разрежения при расширении нагретого электрическим током объема металла. Оказалось, что образование волн разрежения в такой газе маловероятно, хотя при больших теплоемкостях ($C_V \gtrsim 17R$) существует область с $(\partial^2 p / \partial V^2)_S < 0$ [43].

Возможность образования так называемых электроадиабатических ударных волн расширения в разрядной камере ударной трубы теоретически рассмотрена в работе [44]. Причина аномалии в термодинамических функциях вызвана протеканием сильного электрического тока в плазме (приводящего к неравенству электронной и ионной температур).

На рис. 14 представлены результаты фиксации манганиновыми датчиками профилей напряжения $\sigma_x(t)$ ударной волны в армо-железе и высокопрочной конструкционной стали [46]. Нагружение образцов осуществлялось ударом алюминиевых пластин со скоростью 1–2 км/с. Хорошо видно расщепление ударной волны на упругий предвестник (УП) и последующую волну сжатия, которая, в свою очередь, также расщепляется на две волны, УВ I и УВ II, ввиду фазового перехода $L \rightarrow E$. В случае достаточно большой амплитуды импульса сжатия наблюдается

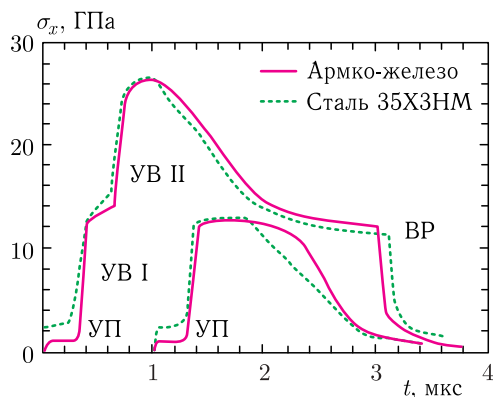


Рис. 14. Профили импульсов ударного сжатия в армо-железе и в стали 35ХЗНМ при давлениях ниже и выше начала превращения $\alpha \rightarrow \varepsilon$. Скорость удара — 1,05 и 2,06 км/с [36]

расщепление ударной волны в области полиморфного перехода $a \rightarrow \varepsilon$. Ситуация соответствует приведенной на рис. 12 и рис. 13. Наглядно фиксируется также образование ударной волны разрежения ВР при разгрузке, связанное с обратным полиморфным переходом $\varepsilon \rightarrow a$.

Отметим, что приведенный здесь критерий распада разрыва на два скачка может быть получен также из анализа устойчивости плоских ударных волн [5, 22].

Глава 3

УСТОЙЧИВОСТЬ УДАРНЫХ ВОЛН

Реализуемые в природе гидродинамические процессы должны не только удовлетворять законам сохранения массы, импульса и энергии, но и быть устойчивыми по отношению к малым возмущениям [27, 1, 5].

Устойчивость плоских стандартных разрывов в среде с произвольным уравнением состояния по отношению к слабым неоднородным периодическим возмущениям фронта впервые исследовалась С.П. Дьяковым [47], а затем в работах [48–50]. Путем линеаризации гидродинамических уравнений, описывающих движение за фронтом разрыва, и при учете граничных условий на фронте были получены характеристические уравнения, исследование которых позволило выявить различные типы неустойчивости ударных разрывов.

Из результатов проведенного анализа следует, что возможно существование двух типов неустойчивости: абсолютные (или «гофрированные»), проявляющиеся в экспоненциальном росте амплитуды периодических возмущений волны со временем, и акустические, при которых возмущения фронта могут существовать неограниченно долго, не затухая и не усиливаясь. В последнем случае фронт ударной волны является источником звуковых и энтропийных возмущений, распространяющихся вниз по потоку. Результаты этих работ получили по имени их авторов название линейной теории Дьякова–Конторовича. В рамках этой теории был впервые сформулирован соответствующий критерий неустойчивости ударной волны в соответствии со значением параметра устойчивости

$$L = j^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_H,$$

где $j^2 = (p - p_0)/(V_0 - V)$ — поток вещества через фронт ударной волны, $V = 1/\rho$ — удельный объем, p — давление, а частные

производные берутся вдоль ударной адиабаты. Выделяются следующие области, различающиеся по качественному характеру эволюции малых периодических возмущений фронта ударной волны:

1) область устойчивости, в которой

$$-1 < L < L_0;$$

2) область звуковой неустойчивости, где

$$L_0 < L < 1 + 2M;$$

3) область абсолютной неустойчивости, где

$$L < -1, \quad L > 1 + 2M.$$

Здесь введены обозначения:

$$L_0 = \frac{1 - \theta M^2 - M^2}{1 + \theta M^2 - M^2}, \quad \theta = \frac{V_0}{V}, \quad M = \frac{u}{c}.$$

В более привычных переменных эти условия можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_H < -\frac{(V_0 - V)}{(p_0 - p)}, \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_H > \left[\frac{(V_0 - V)}{(p_0 - p)} \right] \left(1 + 2\beta^{-1} \left(\frac{D}{c} \right) \right), \quad (24)$$

$$\frac{V_0 - V}{p - p_0} \frac{1 - \beta^{-2} (D/c)^2 - \beta^{-1} (D/c)^2}{1 - \beta^{-2} (D/c)^2 + \beta^{-1} (D/c)^2} < \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_H < \frac{V_0 - V}{p - p_0} \left(1 + 2\beta^{-1} \frac{D}{c} \right). \quad (25)$$

Впоследствии было показано (см., например, [48, 49]), что участки ударной адиабаты, соответствующие абсолютной неустойчивости, лежат внутри участков неоднозначного представления ударного разрыва. На этих участках исходная ударная волна может распасться с образованием совокупности устойчивых элементов (ударных волн, изоэнтропических «несхлопывающихся» волн разрежения и сжатия, контактных разрывов), не догоняющих друг друга. В этой связи было высказано предположение [48, 49], что абсолютная неустойчивость на практике не реализуется в силу распада (так называемой «распадной»

неустойчивости) исходной ударной волны с образованием одной из возможных волновых конфигураций.

Для дальнейшего рассмотрения полезно привести некоторые факты, относящиеся к проблеме устойчивости ударной волны. Как было показано [57], на p - V -диаграмме точка касания ударной адиабаты и прямой, проходящей через начальную точку, является «звуковой», т. е. точкой, в которой число Маха за ударной волной в системе координат, связанной с фронтом, обращается в единицу:

$$M = \frac{|u - D|}{c} = \frac{D - u}{c} = 1.$$

Соответственно для тангенса угла наклона касательной к адиабате Пуассона выполняется соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{j^2}{M^2} = -j^2.$$

По определению в точке касания

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H = -j^2,$$

откуда видно, что точка касания прямой Рэлея и ударной адиабаты является также точкой касания ударной адиабаты и изоэнтропы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -j^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H,$$

а параметр устойчивости L , который характеризует эволюцию малых возмущений в теории Дьякова–Конторовича, в точке касания прямой Рэлея и ударной адиабаты принимает значение, равное -1 :

$$L = j^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H = -1.$$

Таким образом, точки касания прямой Рэлея и ударной адиабаты являются границами области абсолютной неустойчивости. В промежутке между этими точками выполняется неравенство $L < -1$.

Точка касания, отвечающая меньшему давлению, является также нижней границей области неоднозначного представления (распадной неустойчивости) ударной волны, за которой исходная волна распадается на комбинацию, состоящую из ударной

и изоэнтропической волн сжатия. На гладких адиабатах условие термодинамической аномальности (условие Бете–Вейля (16)),

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_S < 0,$$

начинает выполняться ниже этой точки, являющейся нижней границей распада по схеме

$$\vec{Y} \rightarrow \overleftarrow{B} \overrightarrow{TCS}$$

(здесь использованы обычные обозначения, см., например, [48, 49]: Y — ударная волна, B — ударная волна или волна разрежения, T — тангенциальный разрыв, C — изоэнтропическая волна сжатия), так как при переходе через точку, в которой $M = \frac{D-u}{c} = 1$, звуковые возмущения, имеющие скорость $u + c$, начинают отставать от фронта ударной волны, $u + c < D$, формируя изоэнтропическую волну сжатия [48, 49].

В точках касания ударной адиабаты и прямой Рэлея выполняется необходимое условие существования нижней границы области звуковой неустойчивости,

$$L_0 = \frac{1 - \theta M^2 - M^2}{1 + \theta M^2 - M^2} = -1 = L.$$

Для адиабаты с гладким перегибом в точке ее касания с прямой Рэлея (см. рис. 15, *a*) имеет место касание или пересечение кривых $L(P)$ и $L_0(P)$. В случае адиабаты с изломом (рис. 15, *б*) значение L и L_0 в этой точке становятся неопределенными, но так же, как и в первом случае, разность $L - L_0$ при переходе через точку излома может либо изменить знак (аналог пересечения), либо остаться того же знака (аналог касания). Во второй точке касания прямой Рэлея и ударной адиабаты для любого типа ударной адиабаты, по-видимому, всегда имеет место пересечение кривых $L(P)$ и $L_0(P)$. В этом случае к участку абсолютной неустойчивости в точке касания прямой Рэлея и ударной адиабаты всегда примыкает область звуковой неустойчивости. В прилегающей к участку абсолютной неустойчивости, $L < -1$, области звуковой неустойчивости звуковые волны излучаются под углом, близким к направлению движения ударной волны. Предельная форма уравнения для косинуса угла наклона волнового вектора звуковой волны при $L \rightarrow -1$, $M \rightarrow 1$ имеет единственное решение: $\cos \alpha = -1$. При условии $\cos \alpha < 0$ волно-

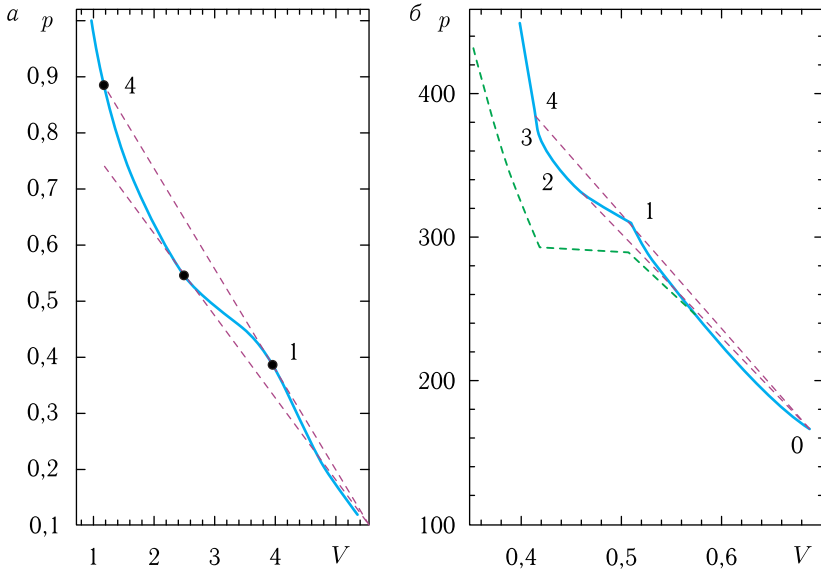


Рис. 15. Характерные ударные адиабаты без точек излома (а) и с точками излома (б). Сплошные линии представляют собой ударные адиабаты, построенные соответственно для модельного уравнения состояния (36) и для табличного уравнения состояния дейтерия SESAME. Для табличного уравнения состояния штрихами выделены области абсолютной неустойчивости (23)–(24), звуковой неустойчивости (25), неустойчивости относительно распада. Штрихпунктирной линией показана нулевая изотерма [58]

вой вектор возмущения направлен в сторону движения ударной волны. Волна является «уходящей» вследствие ее сноса потоком.

Верхняя граница распадной неустойчивости ударной волны определяется условием равенства скоростей первой и второй волн. Для определения давления на этой границе можно использовать равенство [58]

$$\frac{p_4 - p_1}{V_4 - V_1} = -\frac{c_1^2}{V_1^2}$$

как условие касания прямой Рэля и адиабаты Пуассона. Индексы соответствуют точкам на рис. 15, а, б. Это же соотношение можно рассматривать как выражение того факта, что скорость второй ударной волны относительно среды совпадает

со скоростью звука:

$$D_{i1} - u_1 = V_1 \left(\frac{p_4 - p_1}{V_1 - V_4} \right)^{1/2} = c_1.$$

Подробный анализ разных конфигураций для ударных адиабат обоих типов содержится в работах [48, 49].

Область абсолютной неустойчивости, соответствующая нарастанию со временем по экспоненциальному закону ¹⁾ амплитуды возмущений, исходящих из фронта ударной волны, определяется неравенствами (23), (24).

Условие (23) приводит к картине течения, содержащей несколько скачков, разделенных непрерывными центрированными волнами (см. рис.12). Условие (24) более сильное, чем условие

$$\left| \frac{dp}{dV} \right| < \frac{p - p_0}{V_0 - V},$$

которое приводит к неоднозначности ударного сжатия (рис.13). В этом случае работа [53] предсказывает распад на несколько ударных разрывов.

Развитие возмущений в плоских ударных волнах рассматривалось в работах [15, 58], где для практически важных случаев исследовано их асимптотическое поведение. Результаты анализа влияния малой вязкости на развитие возмущений были использованы [56, 60] для обработки экспериментальных данных по регистрации затухания возмущений фронта ударной волны, что дало возможность определить вязкость ряда веществ при экстремально высоких давлениях. Резкое изменение вязкости в этих экспериментах позволило выявить плавление вещества в ударной волне [56, 60]. В данных экспериментах возмущения возникали в момент прохождения ударной волны стыка двух образцов одного и того же материала с синусоидальными выточками на одном из стыкующихся образцов. Получению общих термодинамических критериев абсолютной устойчивости ударных волн посвящена работа [34].

Возможность образования на ударной адиабате своеобразной области спонтанного излучения звуковых и энтропийных возмущений ударным разрывом, в котором возмущения имеют

¹⁾ При этом амплитуда возмущения убывает по экспоненциальному закону с удалением от поверхности разрыва. В случае абсолютной устойчивости амплитуда возмущений убывает по степенному закону [50]. В [51] при иной формулировке граничных условий был получен степенной закон затухания.

вид незатухающих бегущих волн, движущихся в направлении разрыва, отставая от него с течением времени, представляет, по-видимому, наибольший практический интерес. Дополнение, по сравнению с [59], условия существования такой области записывается в виде (25).

Для выполнения этого критерия звуковой неустойчивости желательным является участок возвратного хода ударной адиабаты $(\partial p/\partial V) > 0$. Такой вид ударной адиабаты в p - V -плоскости типичен [2, 5, 22] для плазмы, в которой с ростом температуры происходит возбуждение внутренних степеней свободы (ионизация, диссоциация, колебательное, вращательное, электронные возбуждения и т. п.).

На рис. 16 приведена ударная адиабата вольфрама $H_{ТФ}$ в мегабарной области давлений, рассчитанная по аппроксимационным формулам квазиклассической теории Томаса–Ферми [22]. Волнистой линией на рис. 16 отмечена нижняя граница области неустойчивости (25), в то время как верхняя граница находится вне пределов применимости квазиклассической модели вещества вследствие спонтанного рождения в такой плазме электронно-позитронных пар [2]. Отметим, что учет энергии и давления равновесного излучения делает ударное сжатие устойчивым во всем диапазоне давлений.

В работе [68] проанализирована устойчивость ударной волны супервысокой интенсивности, типичной для столкновения тяжелых ядер с релятивистскими скоростями. На адиабате Тауба (рис. 17, а) [68] хорошо видны области неустойчивости, вызванные кварк-адронным (рис. 17, б) фазовым переходом и образованием двухволновой структуры ударного разрыва.

Ударные адиабаты двухфазной смеси жидкость–металлический пар, рассчитанные по полуэмпирическому уравнению

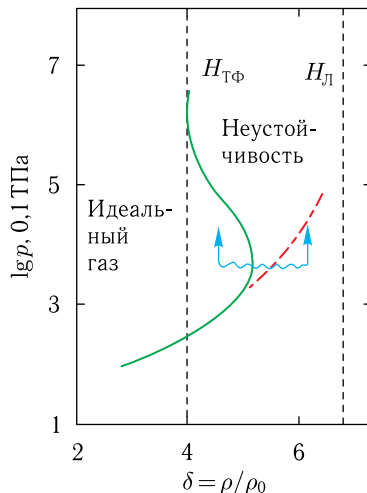


Рис. 16. Ударная адиабата вольфрама в области сверхвысоких давлений, рассчитанная по теории Томаса–Ферми [23]. Волнистая линия — область неустойчивости (25); штрихпунктир — учет равновесного излучения; $H_{Л}$ — максимальное сжатие с учетом равновесного излучения

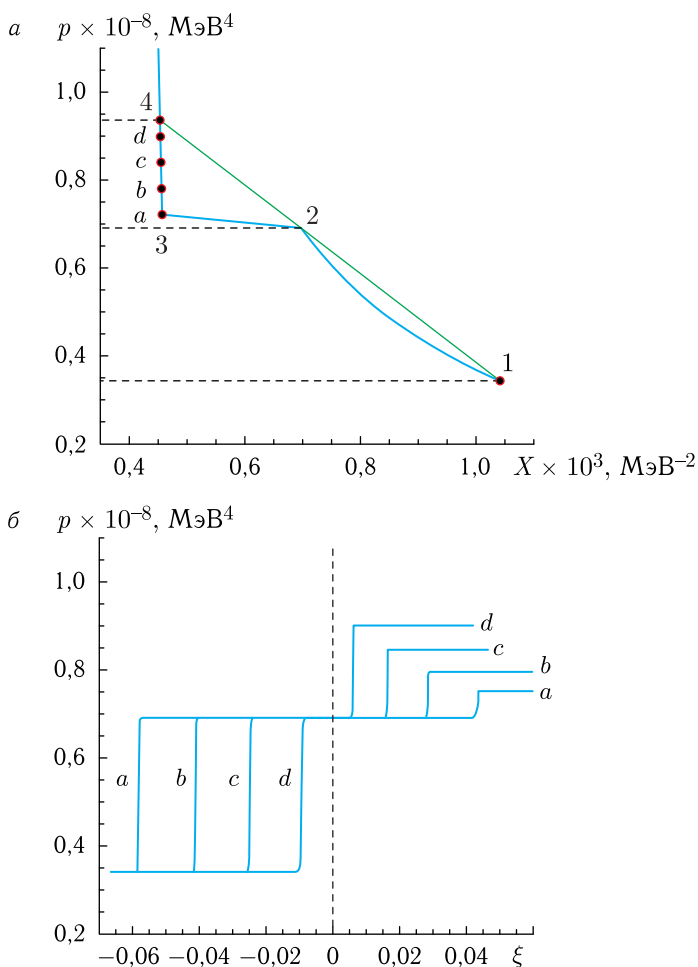


Рис. 17. а) Ударная адиабата Тауба релятивистского ядерного вещества в области кварк-адронного фазового перехода. б) Виден распад ударного разрыва в области ударной адиабаты между точками 2–4 [68]. Конечные состояния характеризуются температурами 28,5 (а), 29 (б), 29,5 (с), 30 МэВ (д). По оси ординат отложено давление p (в единицах МэВ^4), по оси абсцисс: а) X — обобщенный удельный объем, б) — автомодельная переменная $\xi = x/(ct)$

состояния [22] меди, представлены на рис.18. Возвратный ход ударных адиабат и вызванная этим «звучковая неустойчивость» (25) определяется процессами фазового превращения. Впоследствии такая же область неустойчивости была найдена для воды и магния (см. гл. [48, 49, 69]).

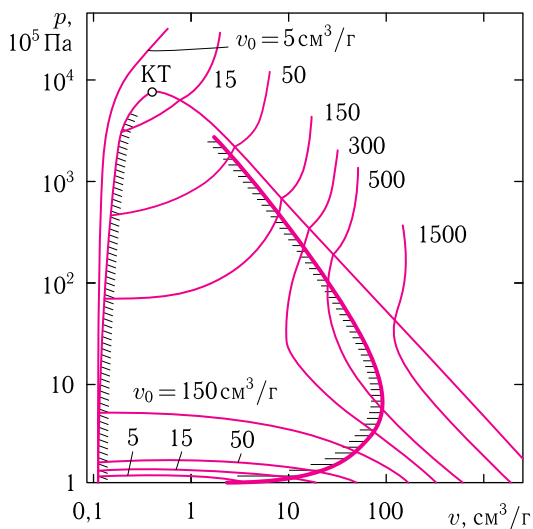


Рис. 18. Ударная адиабата меди в двухфазной области перехода жидкость–пар, рассчитанная по полуэмпирическому уравнению состояния: штриховка — область неустойчивости (25); сплошная жирная кривая — фазовая граница

Определяемый термической ионизацией перегиб ударных адиабат оказывается особенно значительным для неидеальной плазмы цезия [61], так как первый и второй потенциалы ионизации здесь сильно различаются (3,89 и 25,1 эВ соответственно).

В экспериментах [62, 63] по сжатию газообразных Ag, Xe, CO₂ плоскими ударными волнами интерферометрическим методом было зафиксировано развитие неустойчивостей в плазме за фронтом волны. Наблюдаемые эффекты в этих работах связываются с возвратным ходом ударных адиабат, хотя ни в одном из исследованных случаев не было достигнуто критерия звуковой неустойчивости (25). Возможно, наблюдаемые неоднородности [62, 63] связаны с кинетическими явлениями диссоциации и ионизации плазмы.

В работе [59] показано, что ударные волны могут терять устойчивость в случае, когда адиабата Гюгонио пересекает фазовую границу так, что за фронтом ударной волны происходит выпадение конденсата.

Сейчас до конца не ясно, что физически означает появление возможности излучения звука разрывом. Возможно, что это своеобразный вид неустойчивости, который может привести

к деформации фронта или распаду области ударно-сжатого вещества. В данном случае необходимо решение более высокого порядка, чем полученное до сих пор. Ниже мы представим результаты численного моделирования динамики плоской стационарной ударной волны, распространяющейся по веществу, описываемому уравнением состояния специального вида (34). Параметры этого уравнения состояния были выбраны таким образом, чтобы обеспечить выполнение критериев (23), (25) для верхних участков ударных адиабат при соблюдении условия термодинамической стабильности вещества [27] во всей области параметров. Расчеты сугубо нелинейной стадии показали развитие возмущений на фронте волны в ситуации (25) и образование двухволновой структуры при выполнении критерия (23), в то время как вне этих критериев ударная волна была вполне устойчивой. Аналитическое рассмотрение области (25) проведено в работах [48, 49], где отмечается возможность взломов фронтов ударных волн.

В работе [57] приведен выполненный С.Г. Сугаком, В.Е. Фортным и А.Л. Ни остроумный анализ возникновения так называемой «гофрированной» неустойчивости плоской ударной волны, распространяющейся по длинной трубке переменного сечения, площадь S которой слабо меняется по длине x . Это позволяет применить так называемое «гидравлическое» [57] приближение. То есть считать все величины в потоке постоянными вдоль каждого поперечного сечения трубки, а скорость — направленной вдоль ее оси. Другими словами, течение рассматривается как квазиодномерное. Это приводит к простой связи между изменением скорости δv_1 ударной волны и скорости изменения δS площади сечения трубки:

$$-\frac{1}{S} \frac{\delta S}{\delta v_1} = \frac{(v_1 - v_2 + c_2)}{(v_1 c_2)} \left[\frac{1 + 2v_2/c_2 - h}{1 + h} \right], \quad (26)$$

$$h = -\frac{(j^2/p_2^2) d\ddot{p}_2}{dp_2} = \frac{j^2 dV_2}{dp_2}. \quad (27)$$

Коэффициент в квадратных скобках этого уравнения положителен. Поэтому знак отношения $\delta v_1/\delta S$ определяется знаком выражения (26). Для всех устойчивых ударных волн этот знак положителен, так что $\delta v_1/\delta S < 0$. Но при выполнении какого-либо из условий гофрированной неустойчивости выражение в скобках становится отрицательным, так что $\delta v_1/\delta S > 0$.

Этот результат дает возможность наглядного истолкования происхождения неустойчивости. На рис. 19 изображена

«гофрированная» поверхность ударной волны, перемещающаяся направо; стрелками схематически показано направление линий тока. При перемещении ударной волны на выдавшихся вперед участках поверхности площадь δS растет, а на отставших участках — уменьшается. При $\delta v_1/\delta S < 0$ это приводит к замедлению выступивших участков и ускорению отставших, так что поверхность стремится сгладиться. Напротив, при $\delta v_1/\delta S > 0$ возмущение формы поверхности будет усиливаться: выступающие участки будут уходить все дальше, а отставшие — все более отставать.

В работах [64, 65] проведен квазиодномерный аналитический анализ «гофрированной» неустойчивости, на который ссылаются Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц в т. VI курса теоретической физики [57].

Следуя [64, 65], проведем квазиодномерный анализ (рис. 19) устойчивости ударной волны. Рассмотрим задачу о поведении во времени неоднородности на фронте первоначально плоской стационарной ударной волны, параметры за фронтом которой будем отмечать индексом 1. Считая отклонение формы фронта ударной волны от плоскости малыми, запишем уравнения движения невязкого и нетеплопроводного вещества за ударной волной в квазиодномерном [57] приближении:

$$\rho_1 u \rho_x + \rho u_x + \rho u \frac{A'(x)}{A(x)} = 0, \quad u_1 + u u_x = -\frac{1}{p} p_x, \quad (28)$$

$$p_t + u p_x - a^2 (\rho_t + u \rho_x) = 0,$$

где A — площадь сечения рассматриваемой трубки тока; нижний индекс указывает на дифференцирование. Предположим, что ударная волна распространяется в положительном направлении оси x . Тогда линеаризация (27) относительно невозмущенных величин и интегрирование полученных уравнений дают [57] следующее:

$$p - p_1 + p_1 a_1 (u - u_1) = -p_1 a_1^2 u_1 \frac{A(x) - A}{A(u_1 + a_1)} + F[x - (u_1 + a_1)t].$$

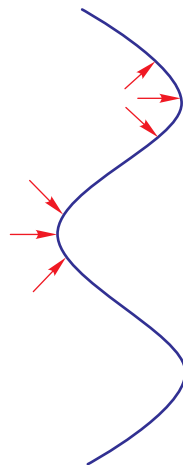


Рис. 19. Схема гофрированной неустойчивости [64, 65]

Будем полагать инвариант $F = 0$. Это соответствует тому, что возмущения не приходят на ударную волну. Тогда первое из полученных равенств можно использовать для замыкания соотношений Ренкина–Гюгонио в линеаризованном виде:

$$\begin{aligned}\rho_0 \delta D &= -\rho_1 \delta u_1 - u_1 \delta \rho_1 + \rho_1 \delta D + D \delta \rho_1, \\ 2\rho_0 D \delta D &= \delta p_1 + 2\rho_1 (D - u_1) + (D - u_1)^2 \delta \rho_1.\end{aligned}$$

Всюду δD , δu , δp , $\delta \rho$ — вариации скорости ударной волны и массовой скорости, давления, плотности за фронтом ударной волны (рис. 20).

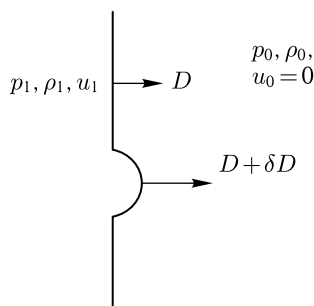


Рис. 20. Возмущение $D + \delta D$ фронта ударной волны

Неравенство $\delta D / \delta A > 0$ отвечает неустойчивой ситуации, при которой скорость ударной волны нарастает вдоль трубки тока. С другой стороны,

$$\frac{\delta D}{\delta A} = \frac{\rho_1 a_1 u_1}{(\rho_0 - \rho_1)(u_1 + a_1)} \frac{j_2^2 - (1 + 2M) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H}{j^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H} \frac{1}{A},$$

где $j = \rho_1 (D - u_1)$; $p_H = p_H(\rho)$ — уравнение адиабаты Гюгонио; $M = D - u_1 / a_1$ — число Маха.

Таким образом, ударная волна неустойчива, когда

$$-j^2 < \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H, \quad (29)$$

$$j^2 > (1 + 2M) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_H. \quad (30)$$

Критерии (29), (30) совпадают с критерием абсолютной неустойчивости. При этом критерий (29) получается при одномерном анализе устойчивости и соответствует резкому увеличению сжимаемости (например, в результате фазового перехода),

что приводит к возникновению нескольких ударных волн, разделенных областями постоянного течения или непрерывными волнами сжатия — рис. 12. Условие (24) соответствует сильному перегибу ударной адиабаты и, по-видимому, достаточно трудно реализуется на практике. Оно является более сильным, чем условие

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H > \frac{V_0 - V}{p - p_0}, \quad (31)$$

соответствующее неоднозначности ударного сжатия [5].

Воспользуемся теперь уравнением Уизема [64, 65] для угла наклона нормали θ ударной волны к оси x ,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{A}{D} \frac{dD}{dA} \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0.$$

Видно, что в устойчивой ситуации имеем уравнение Даламбера ($dD/dA < 0$). В неустойчивом случае задача об эволюции профиля ударной волны эквивалентна задаче Коши для уравнения Лапласа, являющейся некорректной задачей математической физики [57].

Для анализа устойчивостей ударных волн в средах с произвольным уравнением состояния естественно было выйти за рамки аналитических подходов и обратиться к численному моделированию. Это тем более естественно, что рассматриваемые здесь неустойчивости, как показал анализ [64], не имеют пороговых значений по длинам волн возмущений и реализуются при всех длинах волн (и превосходящих размеры счетной пространственной сетки).

Впервые численное моделирование устойчивости плоских ударных волн было выполнено в работах [58, 64, 65] (см. рис. 20), которым мы будем следовать в дальнейшем.

Известно [57], что общий формализм механики сплошной среды основан на трех законах сохранения, дополненных уравнением состояния, в котором содержится вся информация о свойствах исследуемой среды. Поэтому для воспроизведения в расчетах критериев неустойчивости ключевое значение имеет построение адекватного уравнения состояния, воспроизводящего критерии (23)–(25).

Пусть имеется функциональная зависимость вида $E = E(p, V)$, где E — внутренняя энергия, p — давление, V — удельный объем. Причем E вместе со своими первыми и вторыми

производными ограничена в любой конечной подобласти первого квадранта плоскости (p, V) . Утверждается, что если

$$E_p > 0 \quad (32)$$

и квадрат скорости звука

$$a^2 = \frac{V^2 (E_V + p)}{E_p} > 0, \quad (33)$$

то всегда можно предположить такую функцию $S = S(p, V)$, имеющую смысл энтропии, что неравенства, ответственные за термодинамическую стабильность вещества, имеют вид [27]:

$$T > 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (34)$$

где T — температура.

Энтропия S постоянна вдоль каждой адиабаты Пуассона, которая по определению имеет в произвольной точке пространства наклон $dp/dV = -a^2/V^2$.

Пусть $S(0, V) = f(V)$ при $p = 0$. Сформулируем требования на функцию f , при выполнении которых справедливо неравенство (31).

По определению температуры

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{E_p}{S_p};$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{E_{pp}S_p - E_pS_{pp}}{S_p^3}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_t = \frac{E_{pv}S_p - E_pS_{pv}}{E_{pp}S_p - E_pS_{pp}}.$$

Обозначим через ξ точку пересечения произвольной адиабаты Пуассона с осью V . Как отмечалось выше, для любой точки заданной адиабаты $S = S(\xi)$; тогда

$$S_p = S_\xi \xi_p, \quad S_{pp} = S_{\xi\xi} \xi_p^2 + S_\xi \xi_{pp}, \quad S_{pV} = S_{\xi\xi} \xi_p \xi_V. \quad (35)$$

Пусть $g(\xi)$ такова, что $g(\xi) > 0$, $g_{\xi\xi} < 0$. Тогда легко показать, что, положив $f(\xi) = g(\lambda\xi)$ и выбрав величину λ достаточно большой, можно всегда удовлетворить неравенствам (34).

Можно убедиться, что если взять

$$E(p, V) = (1 - e^{-p^2})(4 - e^{-(V-4)^2}), \quad (36)$$

то условия (31) удовлетворены и функцию E можно использовать в качестве одного из уравнения состояния термодинамически стабильной системы.

На рис. 21 приведена адиабата Гюгонио в координатах p - V , построенная численно с помощью уравнения состояния (36) и выражения для ударной адиабаты. На графике отмечены области устойчивости, двухволновой структуры, звуковой неустойчивости и абсолютно неустойчивости.

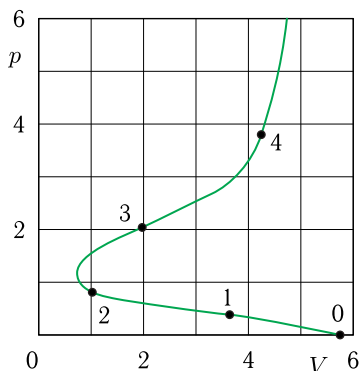


Рис. 21. Адиабата Гюгонио, построенная на основе уравнения состояния (36). Области устойчивости (0–1); двухволновой структуры (1–2), звуковой неустойчивости (2–3), абсолютной неустойчивости (3–4)

Компьютерное моделирование нелинейной стадии неустойчивости ударных волн в среде с уравнением состояния (36) проводилось путем численного решения двумерных нестационарных уравнений состояния и законов сохранения массы, импульса и энергии.

Рассматривалась ситуация [65], когда ударная волна создавалась внезапным вдвиганием поршня в трубу с постоянной скоростью U . Для моделирования такого процесса использовался сквозной конечно-разностный метод, в основу которого положена полностью консервативная схема предиктор-корректор, имеющая на прямоугольной сетке второй порядок аппроксимации. В качестве дискретного элемента использовался четырехугольник. При этом скорости и смещения рассчитывались для узлов сетки, а плотность, давление и внутренняя энергия — для центра ячейки. Подавление счетных осцилляций осуществлялось с использованием квадратичной и линейной объемных искусственных вязкостей, что давало гладкие профили параметров

за ударной волной с размазыванием фронта примерно на три счетные ячейки.

По выбранной скорости поршня U на основе уравнения сохранения Ренкина–Гюгонио и уравнения состояния (36) можно определить параметры потока за фронтом ударной волны и найти ударную адиабату в p – u -переменных (рис. 22, 23).

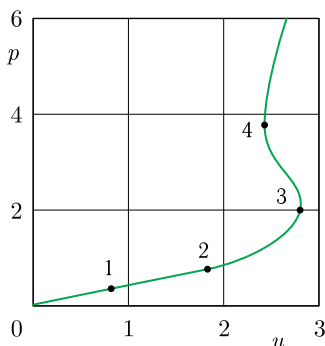


Рис. 22. Адиабата Гюгонио. Области устойчивости обозначены, как на рис. 21 [64, 65, 58]

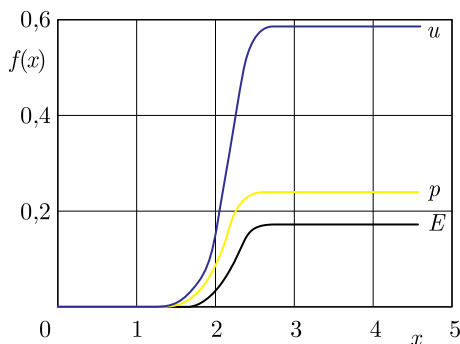


Рис. 23. Профили скорости u , давления p и внутренней энергии E , получающиеся при вдвигании поршня в среду с уравнением состояния (36) для $U = 0,58$

Отсылая за деталями к работам [58, 64, 65], отметим, что расчеты уверенно воспроизводят состояние на адиабате Гюгонио в устойчивом режиме, распад на двухволновую структуру и область неоднозначного представления в p – u -плоскости.

Дальнейший численный анализ проблемы был выполнен в работе [66] на основе уравнения Эйлера. Исследовалась проблема

устойчивости ударной волны в твердом дейтерии (уравнение состояния взято из библиотеки SESAME [67, 68]) и в модельной среде с уравнением состояния (36).

Это уравнение состояния термодинамически корректно и обладает тем свойством, что построенные на его основе ударные адиабаты содержат участки со всеми известными типами неустойчивости. Реальное трехфазное уравнение состояния SESAME, задаваемое в табличном виде, описывает фазовый переход первого рода из молекулярной фазы твердого дейтерия в металлическое состояние.

Ударная адиабата, построенная с использованием модельного уравнения состояния, характерна для процессов ударного сжатия, сопровождающихся фазовыми переходами или химическими реакциями. Эта ударная адиабата характеризуется наличием двух типов неустойчивости: распадной и звуковой.

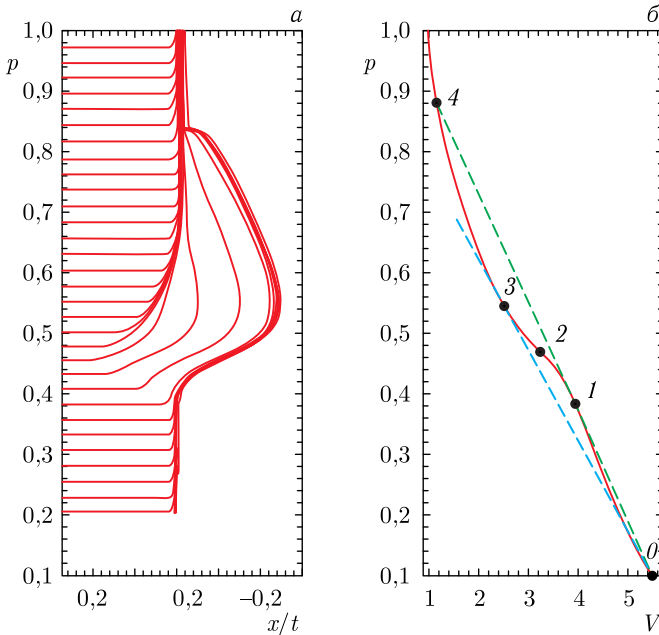


Рис. 24. *a* — распад ударной волны по схеме $\vec{Y} \rightarrow \overleftarrow{B} T \vec{U} \overrightarrow{C} \vec{U}$ для адиабаты без точки излома (модельное уравнение состояния). *б* — распад ударной волны по схеме $\vec{Y} \rightarrow \overleftarrow{B} T \vec{U} \vec{U}$ для адиабаты с изломом (дейтерий, SESAME)

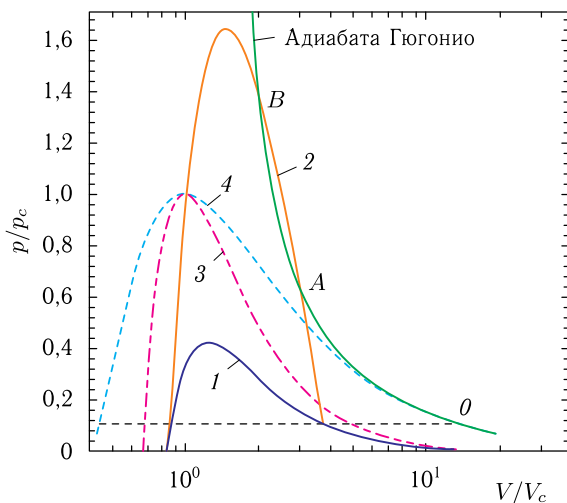


Рис. 25. Положение области нейтральной устойчивости ударных волн в политропном газе Ван-дер-Ваальса при $n = 2$, $\gamma = 1,2$, $p_0/p_c = 0,1$; 1 — граница области гиперболичности уравнения Эйлера, 2 — граница области нейтральной устойчивости, 3 — спинодаль, 4 — бинадаль. Участок $A-B$ ударной адиабаты соответствует нейтрально устойчивым ударным волнам [66]

Для численного интегрирования уравнений Эйлера используется обобщение метода Рунге [70, 71] на произвольное уравнение состояния вида $\varepsilon = (p, \rho)$. Данный метод обладает следующими свойствами: 1) метод консервативен; 2) метод использует точное характеристическое расщепление потоков; 3) стационарный разрыв, на котором выполнены условия Ренкина–Гюгонно, является точным решением конечно-разностных уравнений и 4) применяется экономичная в вычислительном отношении векторная формулировка метода.

В качестве примера на рис. 24 приведены автомодельные решения для давления в точке $p = 0,54$ для модельного уравнения состояния (а) и для дейтерия при $p = 3,6 \cdot 10^3$ ГПа (б). Отмечен диапазон давлений, соответствующий изоэнтропической волне сжатия. Разность скоростей первой и второй ударных волн после распада исходной ударной волны в дейтерии составляет $\approx 2,8 \times 10^3$ м/с.

В работе [66, 68] приведено большое разнообразие устойчивых и неустойчивых режимов, соответствующих критериям (23), (24), (25). На рис. 25, 26 [58] приведены результаты расчета

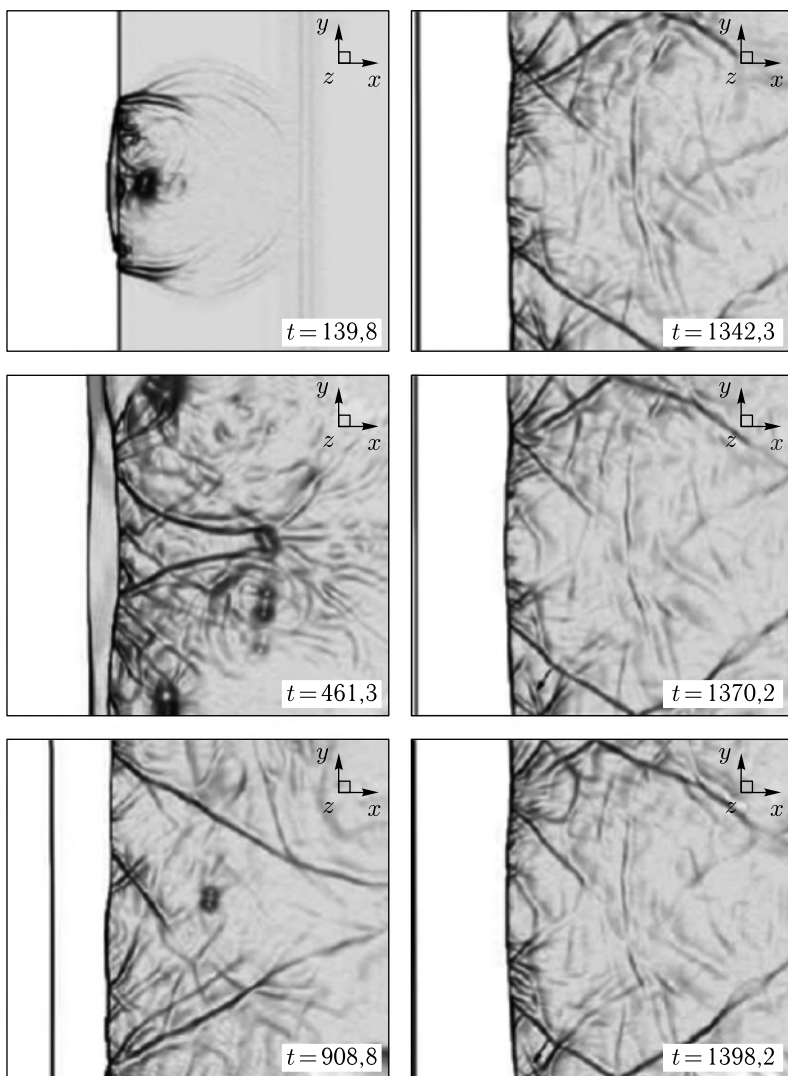


Рис. 26. Поле абсолютной величины градиента давления. Более темные области соответствуют большим значениям градиента давления [58]

развития возмущений фронта ударной волны в средах с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса. Рассмотрен случай нейтральной устойчивости.

Глава 4

ПЛАВЛЕНИЕ И ПОЛИМОРФИЗМ

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. Переходя к анализу конкретных фазовых переходов, отметим, что обычная классификация состояний в области высоких давлений и температур зачастую теряет свою определенность [22, 29, 2, 5] и является условной, а границы между фазами либо исчезают вовсе, либо становятся нечеткими и соответствуют, по существу, непрерывной взаимной трансформации близких состояний [29, 22, 2, 5].

Плавление — один 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 важным 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 [27, 29], кривая плавления оканчиваться критической точкой не может. Необходимым условием этого является одновременное обращение в ноль при плавлении скачков объема ΔV_m и энтропии ΔS_m . Потому экспериментальная проверка предсказаний теории сводится к измерению этих величин при высоких давлениях [28, 75, 76, 73].

Имеющиеся к настоящему времени эксперименты по температурным измерениям при высоких давлениях, 0,5–3 Мбар [28, 29, 72, 22], и объемные измерения в статических условиях [29, 75, 76] 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 предельные измеренные значения ΔS_m оказываются больше $R \ln 2$, т. е. больше минимального значения, связанного

с исчезновением дальнего порядка при переходе от упорядоченной к неупорядоченной структуре [29, 72].

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 [29, 72], которая, в свою очередь, слабо зависит от конкретной природы межмолекулярных сил и для модельных систем может быть реализована с использованием предельно упрощенных потенциалов твердых и мягких сфер. Важно, что данные этих моделей также свидетельствуют об отсутствии критических точек, что находится в соответствии с общим выводом [73, 27].

Для количественного описания кривой плавления 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 :

$$A^2 = \frac{q^2}{R^2} = \frac{\langle E\omega^{-2} \rangle}{MR^2}, \quad (37)$$

где усреднение производится по всем модам тепловых колебаний ω_i , а энергия i -й моды в квазигармоническом приближении равна

$$E_i = \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}. \quad (38)$$

Величина A^2 оказывается слабо зависящей от p , T и химического состава вещества. Величина A , как показывает опыт, мала по сравнению с единицей (решетка, разрушающаяся задолго до прямого соприкосновения ядер в процессе колебаний) и составляет примерно 0,06.

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 (37) следует традиционная форма условия Линдемманна:

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

где ω_D — дебаевская частота.

В общем случае произвольного спектра [77]

$$\frac{d \ln T_m}{d \ln V_m} = 2 \left(\frac{\langle \gamma \omega^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle} - \frac{1}{3} \right), \quad \gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}. \quad (39)$$

Обычными, упрощающими (39) предположениями является условие

$$\langle \gamma \omega^{-2} \rangle = \langle \gamma \rangle \langle \omega^{-2} \rangle \quad (40)$$

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 (39) следует монотонное возрастание температуры плавления при сжатии, поскольку экспериментальные значения γ превосходят $1/3$.

Несмотря на чисто эмпирическое происхождение, соотношение Линдемманна широко используется [22] в геофизических и астрофизических приложениях, при исследовании вигнеровской кристаллизации электронов, «холодного» плавления сильно сжатого вещества и т. д. [18, 22]. Естественно, возникает вопрос о теоретическом обосновании правила Линдемманна и границах его применимости.

Можно показать [29, 22], что соотношение Линдемманна является строгим следствием автомодельности неидеальной части статистической суммы системы частиц, взаимодействующих по закону $U(r) \sim 1/r^n$.

Подчеркнем в этой связи, что обсуждаемые кривые плавления, типа $(dT/dp) < 0$ и $(dT/dp) = 0$, невозможно получить в классе систем с взаимодействием вида $U(r) \sim 1/r^n$. Действительно, как нетрудно показать [29, 27, 72], для плавления систем со степенным взаимодействием имеют место следующие соотношения:

$$p \sim T^{1+3/n}, \quad \frac{\Delta V}{V_S} = \text{const}, \quad \Delta S = \text{const},$$

где p и T — параметры кривой плавления, $\Delta V/V_S$ — относительный скачок объема при плавлении, ΔS — скачок энтропии при плавлении.

При включении притягивающего взаимодействия эти соотношения получают смысл высокотемпературных асимптотических соотношений, что, естественно, исключает равенства $dT/dp = 0$ и $\Delta V = 0$ при любых конечных температурах и давлениях.

Конкретные характеристики плавления можно рассчитать с учетом условий (39), (40), если известен закон зависимости

коэффициента Грюнайзена от объема, который в обобщенной форме [22, 74, 75] имеет вид

$$\gamma(V) = \frac{t-2}{3} - \frac{V}{2} \frac{(p_x V^{2t/3})''}{(p_x V^{2t/3})'_V}, \quad (41)$$

где $t = 0$ соответствует приближению Слэтера–Ландау, $t = 1$ — модели Дагдейла–Макдональда, а $t = 2$ — теории свободного объема Вашенко–Зубарева [78]. При этом $p_x = p(V, T = 0 \text{ К})$ — давление на «нулевой» изотерме. Методы определения параметра t в (41) и способы нахождения зависимости $\gamma(V)$ по данным статических и динамических экспериментов рассмотрены в [22, 74]. 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 [74] удалось описать при $t = 0,55$ (рис. 27).

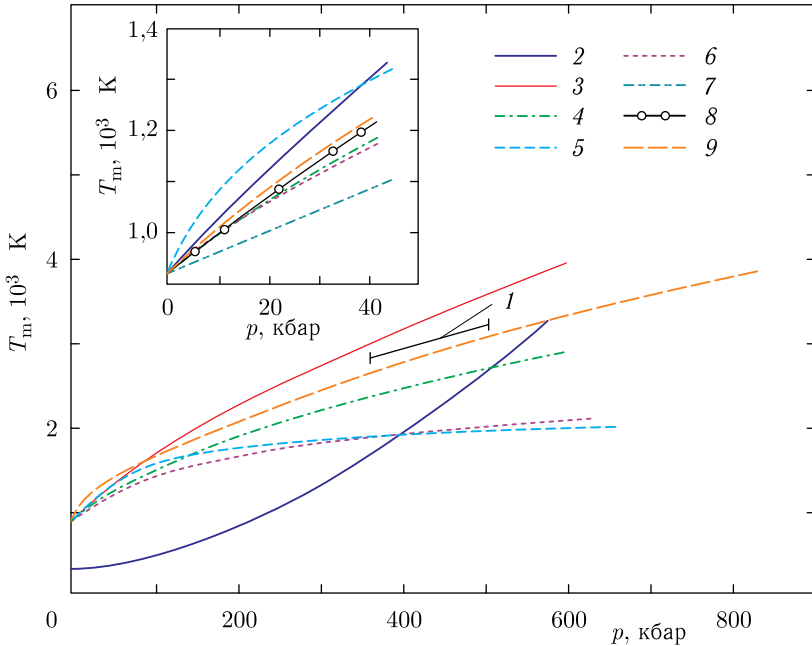


Рис. 27. Плавление магния при ударном нагружении [80]. 1 — эксперимент; 2 — ударная адиабата; 3, 4, 7, 9 — расчет по (39) при $t = 0$; 1; 2; 0,55; 5 — закон Симона; 6 — Краута–Кеннеди; 8 — статические данные

Отметим, что применяемые на практике законы плавления [18, 29, 72] Симона и Краута–Кеннеди следуют при известных допущениях [29] из закона Линдемманна. Обобщение и переформулировка критерия (37) для произвольного потенциала межчастичного взаимодействия методами статистической механики [27, 80] являются дополнительным его подтверждением.

Машинные расчеты методом Монте-Карло системы твердых сфер [27, 29, 81] 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 большую популярность в задачах теплового и холодного плавления, при исследовании плазменной кристаллизации.

В последнем случае прямое наблюдение колебания частиц в кристаллической фазе [22, 29] позволяет найти среднеквадратичное отклонение частиц кристалла от положения ($q\sqrt{\langle r^2 \rangle}$) равновесия и показать, что при плавлении оно близко к (0,15–0,25) межчастичного расстояния A , в соответствии с критерием (37).

Интересно, что изучение плавления на кинетическом уровне («прямым» наблюдением) показывает, что плавление кристалла происходит не однородно по всему объему, а по гетерогенному механизму [22, 29, 73]. Однородный кристалл разбивается на движущиеся кластеры с внутренней кристаллической структурой, которые по мере роста температуры измельчаются, осуществляя переход к однородной жидкости. Эти выводы находятся в соответствии с моделью гетерогенного плавления, полученного методами молекулярной динамики, — нагрев кристаллической решетки приводит к росту дислокаций, число которых увеличивается с ростом температуры и разрушает кристаллическое состояние в точке плавления в соответствии с дислокационной моделью Крафтмахера [22, 27].

Как мы видели в гл. 1, термодинамика, наряду с положительным наклоном кривой плавления, $dp/dT > 0$, допускает и отрицательное значение этой величины [22]. Полученная из размерных соображений кривая плавления представлена на рис. 28.

Нижняя часть кривой — это обычная кривая плавления с тройной точкой, отвечающая неэкстремальным, близким к нормальным условиям. Ее продолжением служит кривая, отвечающая экстремальным состояниям вещества и описывающая участок A этой кривой — это классическая кривая плавления

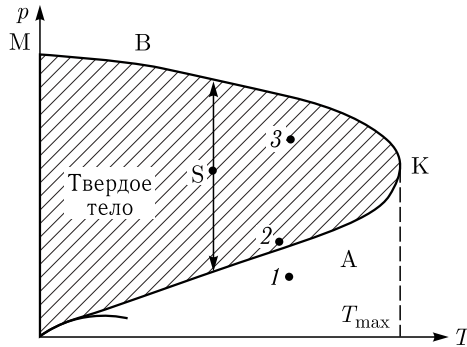


Рис. 28. Кривая плавления на диаграмме «давление p – температура T ». А – участок классического, В – участок холодного плавления, S – состояние твердого тела в экстремальных условиях, М – то же с максимальным давлением, К – то же с максимальной температурой.

1 – Солнце, 2 – белый карлик, 3 – кора пульсара [18]

($\hbar\omega \ll T$), которая описывается зависимостью $p \propto T^5$ (нерелятивистский случай) и $p \propto T^4$ (ультррелятивистский случай). На этом же рисунке изображены точки, отвечающие центру Солнца (1), центру типичного белого карлика (2), коре пульсара (3). Вещество Солнца, как и подавляющего большинства звезд, находится в плазменном состоянии. Вещество белых карликов представляет собой твердое кристаллическое тело, состояние которого находится вблизи кривой плавления.

При дальнейшем повышении давления вступают в игру квантовые эффекты, которые загибают кривую плавления в сторону меньших температур. В результате на кривой появляется точка К с вертикальной касательной, определяющая максимальную температуру T_{\max} , выше которой твердое состояние невозможно ни при каких давлениях.

Загиб кривой плавления выводит на горизонтальный участок В, который утыкается в конце концов в ось давлений в точке М. Она отвечает давлению, которое отличается от p_k некоторым численным множителем. Участок В соответствует явлению, которое называют «холодным плавлением» [18]. Вещество переходит из твердого состояния в жидкое при малых температурах, но при достаточно высоких давлениях [18]; плавление в этом случае происходит за счет нулевых колебаний, амплитуда которых растет по мере уменьшения радиуса ячейки Вигнера–Зейтца. Обычное же плавление имеет своей причиной достаточно большую величину амплитуды тепловых колебаний, которая растет с увеличением температуры [18].

Зависимость величины p_k от атомного номера Z ведет к тому, что для элементов более тяжелых, чем водород и гелий, еще до достижения давления, нужного для холодного плавления, в веществе начнутся ядерные превращения (например, его нейтронизация) [18]. Что же касается упомянутых легких элементов, то в звездах они «сгорают» еще на ранних этапах их эволюции и не доживают до состояния, когда давления могли бы стать достаточно большими [18]. Поэтому при всем общем интересе, который вызывает процесс холодного плавления, вопрос о его реальном проявлении в природе остается пока открытым [18].

Однако нужно отметить, что именно этот процесс лежит в основе плавления твердого гелия. В этом случае кристалл плавится при уменьшении давления, а не при его увеличении, как в приведенном выше рассмотрении.

Вернемся, однако, к не столь экстремальным давлениям и температурам. При учете реального спектра колебаний в кристалле из (39) можно получить и отрицательный наклон кривой плавления [82, 83], 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 фононном спектре объемно-центрированной решетки бария под давлением позволило объяснить наличие максимума на кривой плавления уменьшением стабильности этой решетки [84]. Изменение характера межчастичного взаимодействия в результате электронной перестройки может также явиться одной из возможных причин немонотонного изменения температуры на кривой плавления, как это наблюдается у цезия и церия [29].

На вставке рис. 29 [86] приведена кривая плавления Na с указанием bcc и fcc фаз твердого состояния. Видно, что особенности кривой плавления коррелирует со структурой кристалла в состоянии предплавления. По-видимому, в жидкой фазе в какой-то мере натрий сохраняет черты соответствующей структуры. Подобные корреляции прослеживаются и в случае (рис. 30) [89] диоксида урана и кальция (рис. 31) [89].

В связи с планетарными приложениями были проведены изучения кривой плавления с использованием мощных лазерных ударных волн [2], что в ряде случаев показало отрицательный наклон этой кривой в области высоких давлений (рис. 30–32, 33, 34).

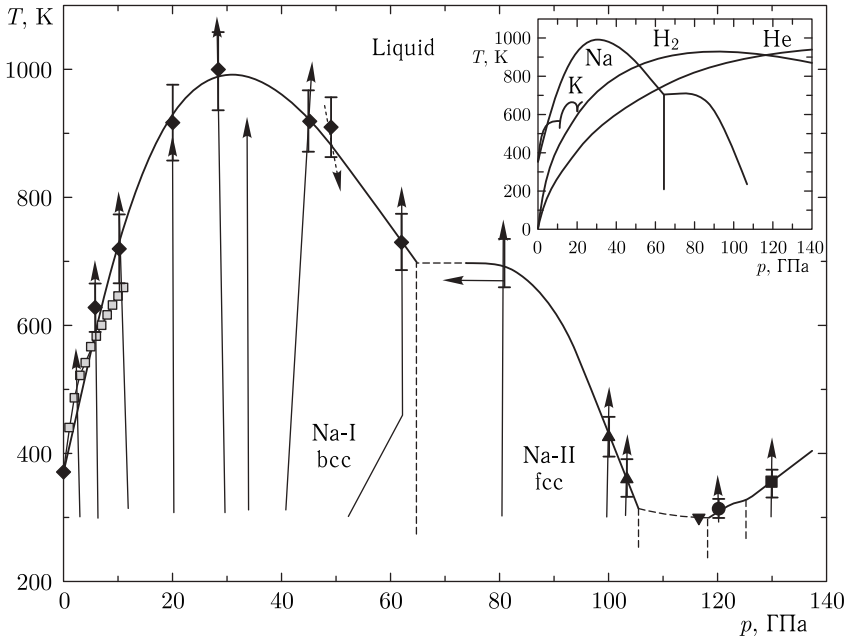


Рис. 29. Кривая плавления Na. Закрашенные символы — данные работы [86], незакрашенные квадраты — [85]. Сплошная линия — кривая плавления. Штриховые линии показывают предположительные границы фаз. Стрелками показано изменение p - T в экспериментах [86] (маленький сдвиг в давлении из-за разогрева не отображается). На вставке кривая плавления Na [86] в сравнении с кривой плавления H_2 [87], He [88] и K [86]

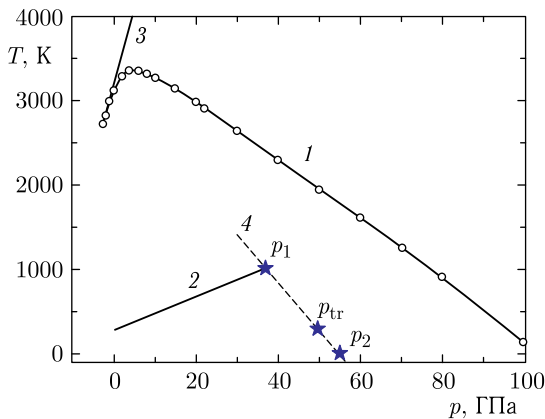


Рис. 30. Фазовая диаграмма полиморфных модификаций UO_2 и их плавления [89]

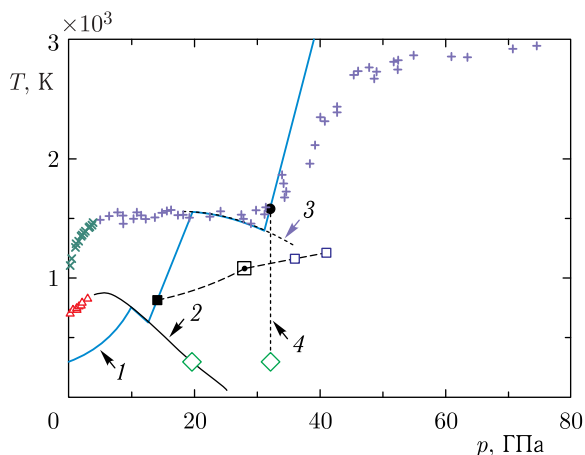


Рис. 31. Фазовая диаграмма и термодинамические состояния (ТД) кальция при многократном ударном сжатии: Δ — экспериментальные данные [91] для линии равновесия ГЦК–ОЦК; \times — экспериментальные данные [91] для кривой плавления ОЦК фазы; $+$ — экспериментальные данные [92] для кривой плавления Са; \diamond — давления фазовых переходов кальция при комнатной температуре [93, 94]. Кривая 1 — рассчитанные ударные адиабаты однократного сжатия монолитного Са; 2 — расчет участка линии равновесия ГЦК–ОЦК; 3 — расчет участка линии равновесия ОЦК–расплавы; штриховые линии — расчетные адиабаты ступенчатого ударного нагружения; пункт 4 — линия равновесия ОЦК–ПК [92]; — ТД состояние ОЦК Са в первой ударной волне; ■ — ТД состояние вблизи линии равновесия ОЦК–ПК, для которого кристаллическая фаза однозначно не определена (см. [90]); □ — оценка ТД состояний в ПК фазе; ● — ТД состояние расплава Са в первой ударной волне [90]

Непростое поведение высокотемпературной кривой плавления азота [106–112] связывается (рис. 35) с образованием полимерной фазы азота и его аморфизацией, а найденный в работе [112] максимум на кривой плавления водорода (рис. 36) объясняется дефектами диссоциации и ионизации при высоких давлениях [106–112].

Отрицательное значение dT_m/dp_m можно объяснить в ряде случаев и в рамках модели двухкомпонентной жидкости [112–115], 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,

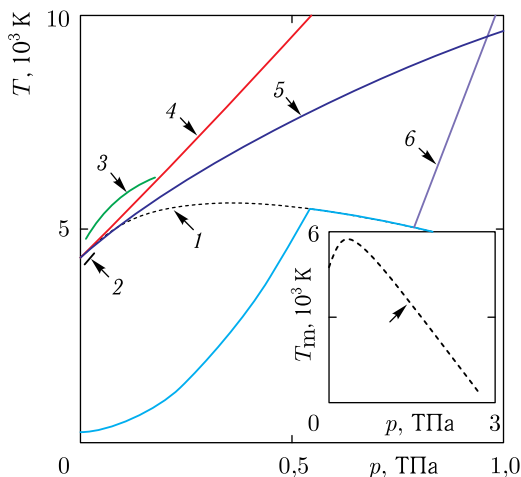


Рис. 32. Кривая плавления и температура вдоль ударной адиабаты алмаза. 1 — кривая плавления [95]; 2 — [96]; 3 — [97]; 4 — касательная к кривой плавления 10,2 К/ГПа в тройной точке [98]; 5 — кривая плавления [95, 97]; 6 — температура на ударной адиабате для монолитного алмаза [95] (обращает на себя внимание возможность ударных волн с падением T на кривой 6)

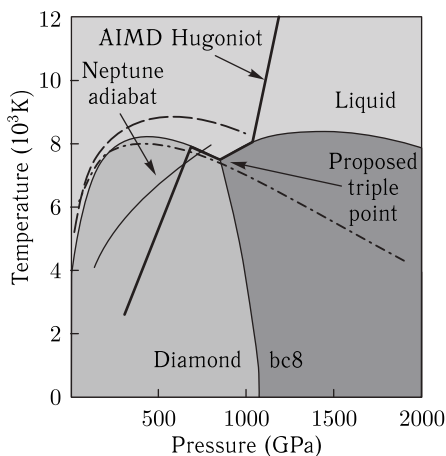


Рис. 33. Фазовая диаграмма углерода при высоких плотностях энергии. Сплошная серая линия — фазовые границы из [100]; штрих-пунктирная серая линия — кривая плавления алмаза [101]; штриховая серая линия — кривая плавления алмаза [102]; сплошная серая линия — предсказание адиабаты для Нептуна [103]; сплошная черная линия, ударная адиабата [99]

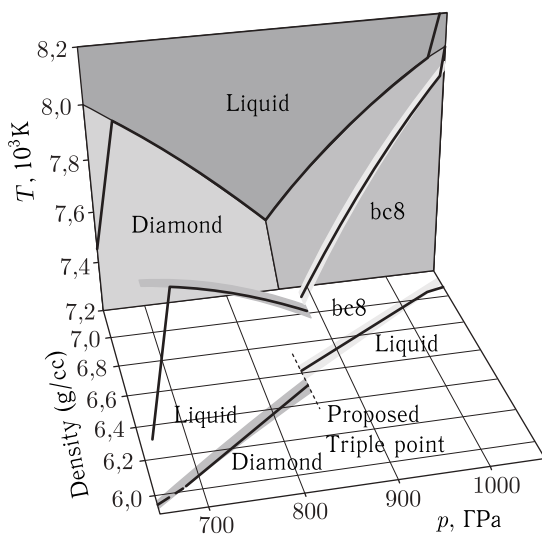


Рис. 34. Фазовая диаграмма углерода (с ударной адиабатой) в пространстве p – ρ – T . Ударная адиабата начинается с $p \approx 680$ ГПа ($6,02$ г/см³), достигает тройной точки при $p \approx 850$ ГПа и покидает диаграмму при $p \approx 1040$ ГПа ($7,04$ г/см³). Ударная адиабата имеет два решения на предложенной тройной точке: 1) смесь алмаза и жидкости ($6,52$ г/см³) и 2) смесь bc8-фазы и жидкости ($6,62$ г/см³) [99]

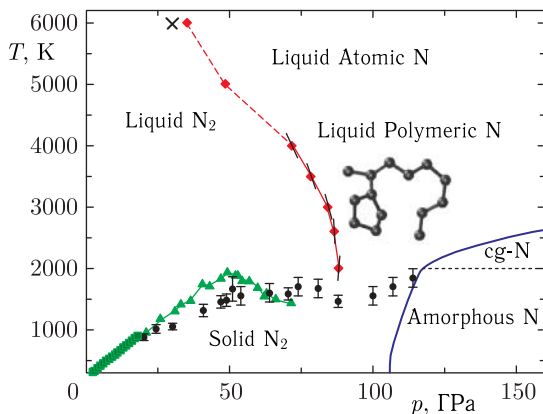


Рис. 35. Фазовая диаграмма N (с областью метастабильного аморфного N). Экспериментальные данные: квадраты [104], треугольники [105], и кружочки [105]. Известная сильносжатая твердая полимерная фаза отделена сплошной линией (пунктир — нет точных данных) [107–111]. Структурная формула, соответствующая полимерной жидкости, отображена в соответствующей области. Рис. из [109]

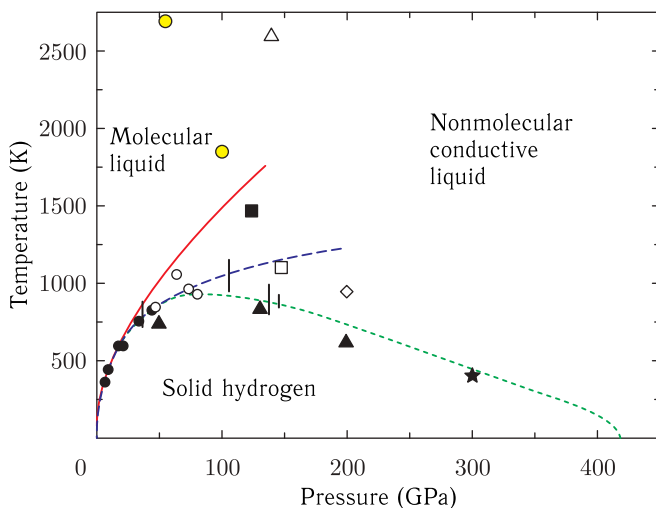


Рис. 36. Фазовая диаграмма водорода. Низкотемпературная межфазная граница рассчитана по модели [112]

причем отрицательный 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 [114, 115].

Иная ситуация осуществляется в случае плавления металлов, допускающих, как, например, лантаниды, возможность перестройки электронной структуры [116, 117]. Экспериментально обнаруженные изломы и сильное уменьшение сжимаемости на ударных адиабатах редкоземельных элементов [116–118] объяснялись завершением электронных переходов или большой жесткостью внутренней заполненной $5p^6$ оболочки ксенона [119]. В работе [120] 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 [116] позволили на основе ударно-волновых и статических данных получить кривые плавления вплоть до высоких ($p \lesssim 1$ Мбар)

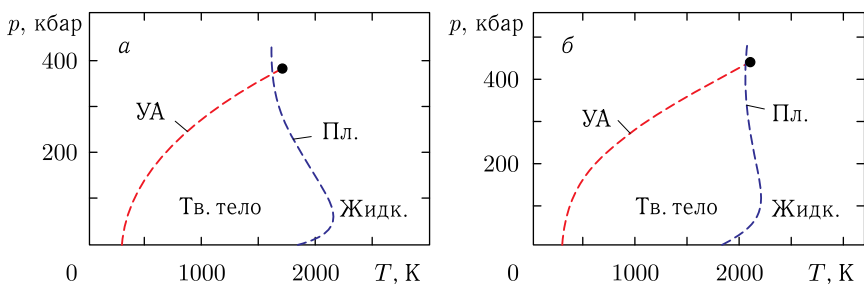


Рис. 37. Фазовые диаграммы тулия (а) и эрбия (б) [116]. Штриховые линии — расчет температуры на ударной адиабате (УА) и кривой плавления (Пл.), значки — плавление на ударной адиабате по данным экспериментов

давлений и определить положение места их пересечения с адиабатами, которое для всех металлов достаточно четко совпало с экспериментальным изломом (рис. 37). 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, 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 малосжимаемых оболочек (лантан [121]), либо резким уменьшением металлического радиуса иона при делокализации f -электронов (церий [122], празеодим [123]). Подчеркнем, что соответствие места изломов ударных адиабат лантанидов их пересечению с кривыми плавления не является обязательным и излом (или резкий изгиб [121]), 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 — рис. 28 [18, 24]. По мере сжатия кристалла пространственная локализация ядер приводит к росту неопределенности импульса и, следовательно, увеличению амплитуды нулевых колебаний, энергия которых $\hbar\omega_D \sim \hbar\omega_0 \sim n^{1/2}$ (ω_D и ω_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 ρ , порядка 10^3 – 10^8 г/см³ [18, 125, 126].

Полиморфные и электронные превращения. При давлении 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 основной источник информации о полиморфных переходах — прямые статические и динамические эксперименты [127]. Общей тенденцией фазовых превращений является переход под действием давления кристаллического вещества в более плотноупакованные структуры, обладающие максимальными координационными числами. По данным динамических измерений [128, 73] полиморфные фазовые переходы заканчиваются при давлениях 0,5–1 Мбар.

В реальности поведение «простых» металлов оказалось значительно богаче и интересней, чем это следовало из упрощенных моделей [130, 129].

Ударно-волновое сжатие [1, 2, 131] «простых» металлов демонстрирует удивительное и весьма нетривиальное поведение вырожденной сильнонеидеальной плазмы в мегабарном диапазоне давлений [73, 131, 132]. Согласно существовавшим до сих

пор представлениям [133], электронные свойства щелочных металлов описываются простейшей моделью однородного электронного ферми-газа с расположенными в нем точечными ионами. Однако более современные и изощренные квантово-механические модели [132, 73, 22, 29] предсказывают формирование при повышенных давлениях сложных кристаллических структур с высокими координационными числами, в которых происходит «спаривание» электронов проводимости и, как следствие, уменьшение (а не возрастание!) электропроводности в диапазоне давлений 0,3–1,0 Мбар.

Выполненные эксперименты по квазиadiaбатическому сжатию Li, Na, и Ca в этом диапазоне динамических давлений [73, 131, 134] уверенно продемонстрировали этот необычный эффект — вызванную давлением «диэлектризацию» простых металлов [131–135] (рис. 38). Видно, что сжатие этих металлов сначала понижает их электропроводность («диэлектризация»), а начиная с 1,2–2 Мбар они опять переходят в «металлическое» состояние, которое, по-видимому, будет полностью сохраняться при дальнейшем сжатии (рис. 38).

Качественные особенности фазовой диаграммы веществ с учетом полиморфных переходов между различными вариантами плотных упаковок удалось воспроизвести расчетными методами молекулярной динамики с использованием потенциала взаимодействия с «прямоугольной ямой» [135, 136], соответствующей эффективному притяжению между атомами в кристаллической решетке (рис. 39). Расчеты со ступенчатым потенциалом [135, 136], 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 происходят также предсказанные еще Ферми [22] электронные фазовые переходы, непосредственно не связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, а 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 инверсии, что вызывает изменение энергии связи кристалла и приводит к структурным фазовым переходам.

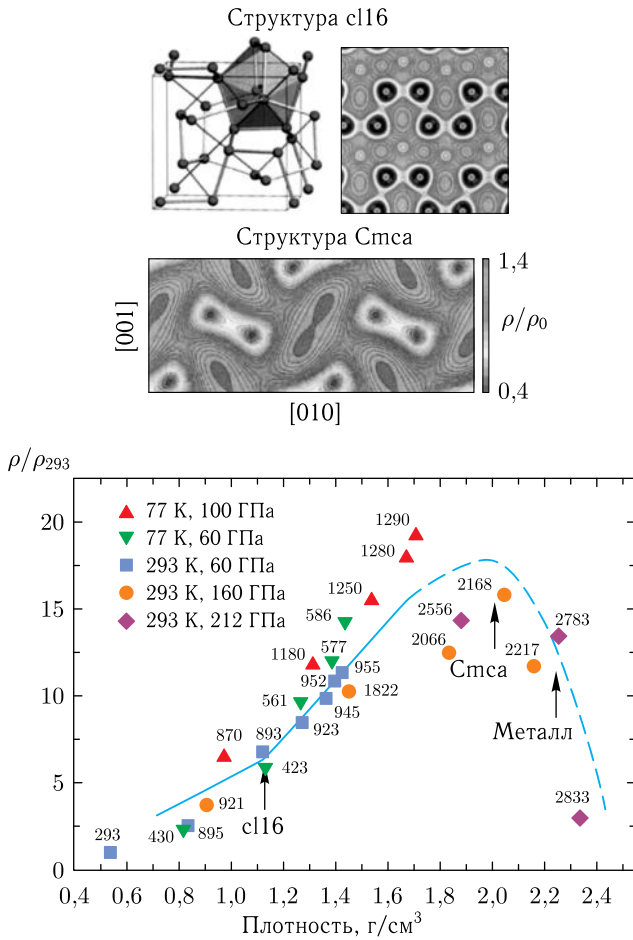


Рис. 38. Вызванная давлением «диэлектризация» плазмы [134, 73]. Вверху показана структура и распределение электронной плотности фазы высокого давления

Основным фактором, определяющим тип кристаллической решетки металлов, является число связанных *d*-электронов. А *s-d*-переход и увеличение заселенности *d*-полосы при сжатии переходных и даже простых металлов служит, как видно из расчетов [137, 138], главной причиной наблюдаемой последовательности фаз в этих элементах. Аналогичные вычисления энергии связи различных структур трехвалентных лантанидов [139] показали соответствие полученного расчетно оптимального типа решетки экспериментально наблюдаемому с увеличением

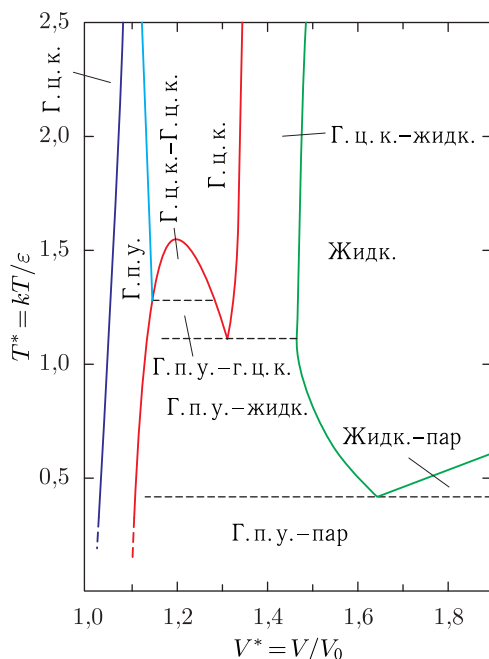


Рис. 39. Фазовая p - V -плоскость системы частиц с потенциалом взаимодействия с «прямоугольной ямой» [135, 136]. Полиморфные модификации твердой фазы имеют гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) и гексагональную плотноупакованную (г. п. у.) решетки. Интересен изоструктурный г. ц. к. - г. ц. к.-переход с критической точкой, наблюдаемой у церия

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 [140], 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 [141]. Это в первую очередь указывает на недостаточность в данном случае приближенных зонных расчетов [137-139], не учитывающих гибридизацию s - d -полос, которая приводит к такой решетке, а также на малый вклад

5*f*-электронов в энергию связи актинидов, поскольку для них структуры типа β-фазы нептуния являются обычными. Заметный интерес представляет экспериментальная работа [142], 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 [137–139] в таких условиях.

Своеобразные особенности свойственны электронным переходам в лантанидах, связанным с выдавливанием в полосу проводимости узких, по существу имеющих локализованный характер *f*-зон. Такой электронный переход с локализованного уровня в коллективизированное состояние сопровождается явлением промежуточной валентности [143], 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 [144], 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 переход Мотта, 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» [145].

Наиболее экспериментально изученным металлом с таким переходом является церий [127], у которого при невысоких

температурах делокализация $4f$ -электрона приводит при сжатии к заметному (15 %) уменьшению размера иона, вызывающему изоструктурный фазовый переход с критической точкой. Следующий за церием в ряду лантанидов празеодим обнаруживает при давлении $p \approx 200$ кбар связанный с делокализацией $4f$ -электронов структурный фазовый переход между близкими плотными упаковками, также сопровождаемый резким ($p \approx 19\%$) уменьшением металлического радиуса иона [123]. 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 [116–118], так и в статических условиях по скачкам электросопротивления [146] и по изменению структурных характеристик кристалла [127]. Электронные фазовые переходы явились также объектом исследований многочисленных теоретических работ [121, 122, 147–155], использующих методы зонной теории [22]. Результаты расчетов позволили дать правильное объяснение экспериментально наблюдаемым 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 [121] показал наличие $6s$ – $5d$ -электронного перехода и количественное совпадение места его завершения с экспериментально зафиксированным уменьшением ударной сжимаемости. При этом оказалось, что повышение температуры сглаживает эффекты перехода за счет расширения энергетических полос. Отметим, что в работе [156] 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 [104, 122] показал, что при уменьшении плотности $4f$ -полоса сужается и при этом происходит ее расщепление на два состояния, соответствующие различным поляризациям спина. Это отвечает переходу

$4f$ -электрона из металлического состояния в локализованное и соответствует хорошо изученному экспериментально [155, 117, 156] γ - α -переходу, сопровождающемуся появлением у γ -фазы антиферромагнетизма. Подчеркнем, что при низких температурах этот переход является чисто «моттовским», а не f - d -переходом, поскольку расчеты [157] показали, что в α -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 [151].

Делокализация f -электронов при сжатии зависит от атомного номера, примером чего служит ряд актинидов. На рис. 40 представлены экспериментальные и расчетные значения равновесных атомных радиусов актинидов [154, 155]. 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, — первый в ряду актинидов

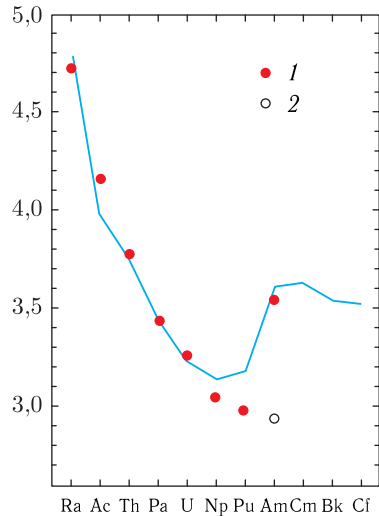


Рис. 40. Сравнение экспериментальных и расчетных (1) значений атомного радиуса актинидов [154, 155]. 2 — расчет для америция без учета локализации $5f$ -электронов

элементом с локализованными $5f$ -электронами, проявляющим характерные для редкоземельных элементов свойства. Проведенные расчеты показали [154, 155], что при сжатии америция, аналогично случаям церия и празеодима, должен произойти процесс делокализации $5f$ -электронов, сопровождающийся уменьшением металлического радиуса. Интересно, что эксперименты [158] действительно подтвердили это и, хотя скачок объема при переходе оказался меньше теоретически предсказанного [154, 155], фаза высокого давления имеет малосимметричную структуру α -фазы урана, наблюдаемую также и у α' -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 [154, 155]. Учитывая аномально большой коэффициент объемного расширения плутония и нептуния, а также определяющую роль гибридизации s - d -полос в формировании β -фазы нептуния [141], авторы [159] 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 непрерывный, что, согласно [160], 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 [18] и расчеты прямыми квантово-механическими способами 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 [160].

Завершая эту главу, отметим, что, к сожалению, возможности динамических методов [1, 2] для экспериментальной фиксации кривых плавления ограничены ввиду чрезвычайно незначительных величин излома (см. рис. 4 гл. 1) адиабат Гюгио при их

пересечении кривой плавления (см. подробнее работу [22] и содержащиеся там ссылки). Значительно более ценную информацию дают температурные измерения.

В работе [28] были приведены измерения температуры ударно-сжатых прозрачных галогенидов щелочных металлов

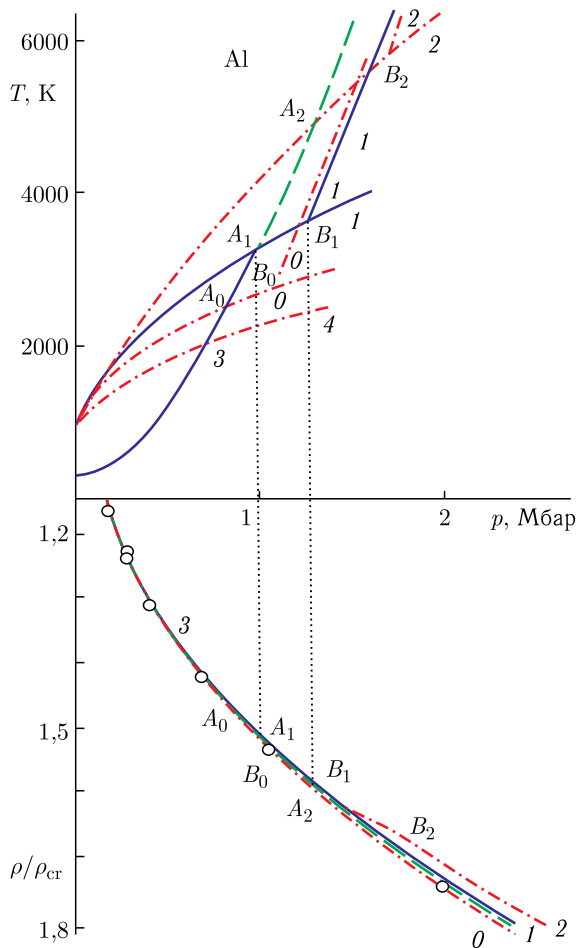


Рис. 41. Кривая плавления и ударные адиабаты алюминия в жидкой и твердой фазах [30], \circ — экспериментальные данные. $0, 1, 2$ — кривая плавления и ударная адиабата жидкой фазы. 3 — ударная адиабата в твердой фазе. 4 — изоэнтропа, пунктир — перегретая твердая фаза. $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$ — начало и конец плавления. Видны очень малые величины изломов адиабат Гюгоньо при их пересечении кривой плавления, в то время как изменение температуры более заметно

в мегабарном диапазоне давлений. Это дало возможность по измеренной температуре определить высокотемпературную часть кривых плавления и оценить скачок удельного объема и энтропии фазового перехода. Показано, что вдоль кривой плавления энтропия твердой фазы растет, $dS_1/dT > 0$. Так как энтропия перехода ΔS почти постоянна на кривой плавления для жидкой фазы вдоль кривой плавления $dS_2/dT > 0$, [28, 30], а скачок объема при плавлении уменьшается с ростом давления. Это приводит к выводу о том, что если вещество с нормальными термодинамическими свойствами,

$$\left[\left(\frac{dp}{dT} \right) > 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0, \frac{dS}{dT} > 0 \right],$$

не расплавилось в ударной волне, то оно может расплавиться при адиабатическом расширении (рис. 4, гл. 1). С другой стороны, если оно уже расплавилось в ударной волне, оно не может замерзнуть при адиабатическом расширении.

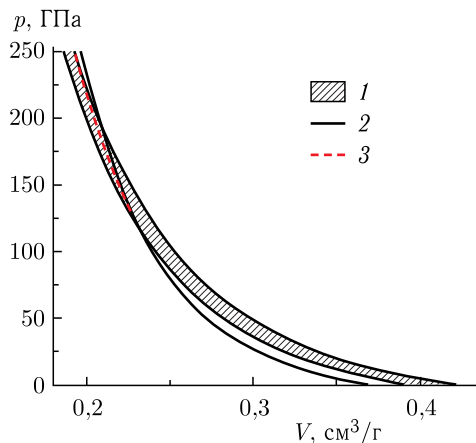


Рис. 42. Кривая плавления Al и его ударная адиабата H в области плавления по полуэмпирическому уравнению состояния [20]. 1 — плавление, 2 — ударная адиабата с учетом плавления, 3 — без учета плавления

На рис. 41 из [30] и рис. 42 из [20, 22] представлены рассчитанные по полуэмпирическим уравнениям состояния детали пересечения адиабаты Гюгонио H кривой плавления, находящейся в качественном соответствии с термодинамическими рассмотрениями гл. 1.

Из этого рассмотрения, а также из детальных полуэмпирических расчетов [30, 22] следует, что ударная адиабата твердой фазы металлов пересекает кривую плавления под малым углом, приводящим к слабому (несколько процентов) излому при входе и выходе адиабаты из двухфазной области. При этом, ввиду уменьшения скачка объема при плавлении с ростом p , наблюдаемый излом адиабаты Гюгонио будет все менее заметным. По этой причине в динамических экспериментах не удастся зафиксировать скачок или излом адиабаты Гюгонио при плавлении. Предпочтение здесь отдается дифференциальным методам [22, 160, 161] фиксации скорости звука или вязкости металлов [22, 164].

Глава 5

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИСПАРЕНИЕ

Интересными особенностями обладают фазовые превращения в неупорядоченных структурах, где конкуренция в межчастичном взаимодействии сил притяжения и отталкивания приводит к переходу жидкость–пар, заканчивающемуся критической точкой [27]. Характеристики кривых кипения и параметры критических точек измерены у значительного числа «неметаллических» химических веществ и соединений и содержатся в обширной справочной литературе. Особой тщательностью характеризуются эксперименты в околокритической области, где данные по критическим индексам [27, 125, 127], пространственно-временным флуктуациям, кинетическим коэффициентам и т.п. служат основой для построения современных теорий критического состояния [125]. Сведения о положении кривых кипения большинства металлов в настоящее время являются, однако, достаточно ограниченными [22]. Так из всех металлов, составляющих около 80 % элементов Периодической системы, параметры критической точки определены лишь у трех наиболее легкокипящих (Cs, Rb, Na) [2, 22, 161], не говоря уже о более подробных исследованиях фазовых границ, а также особенностей в сверхкритических состояниях.

Фазовая диаграмма вещества с двухфазной областью ЛГ и критической точкой СР приведена на рис. 42 и 9.

Как следует из термодинамического анализа (гл. 1, 2), приняв для кривой кипения однокомпонентных систем $dT/dp > 0$ для правой пограничной кривой (конденсация) $(dS_1)/dT < 0$ и выбирая исходные состояния для изоэнтропического сжатия на кривой насыщения (точка A , что соответствует максимальной плотности газовой фазы при данной температуре), согласно (15), получаем, что изоэнтропа S_A в p - V -плоскости идет круче правой пограничной кривой кипения. Поэтому, в соответствии с рассмотрением гл. 1 и 2, изоэнтропами сжатия невозможно исследовать окрестность критической точки.

Как правило, для большинства веществ выполняется $(\partial p/\partial s)_V > 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_S > 0$ и ударная адиабата H_A проходит в p - V -плоскости выше адиабаты Пуассона, выходящей из этой же точки (см. гл. 2). Область критической точки поэтому не может быть исследована также и при ударном сжатии состояний, лежащих на кривой насыщения. Из приведенных в гл. 2 термодинамических неравенств следует, что при распространении ударной волны по веществу с нормальными термодинамическими свойствами исходные состояния которой лежат в p - V -плоскости на (или выше) кривой насыщения, за фронтом ударной волны, невозможно выпадение конденсата жидкости (см. рис. 43). В случае если исходные состояния находятся в парогазовой области ЛГ рис. 43, возможность частичной или полной конденсации среды в процессе ударного сжатия определяется степенью пересыщения пара и интенсивностью ударной волны.

Приведенные выше термодинамические выводы являются идейной основой экспериментального метода адиабат разгрузки [2, 22, 74, 160, 161, 162], когда в экспериментах фиксируется изоэнтропическое расширение вещества (рис. 43), предварительно сжатого и необратимо разогретого во фронте ударной волны H_1 , H_m мегабарной интенсивности.

На рис. 44 приведены результаты опытов по адиабатическому расширению урана из состояний ударного сжатия мегабарного диапазона [2, 22, 72].

Изломы на адиабатах разгрузки S рис. 44 отмечают место вхождения изоэнтроп S в двухфазную область кипения, а пунктиры соответствуют метастабильным состояниям на изоэнтропах S . Использование этих экспериментальных данных дают возможность уточнить положение кривой высокотемпературного кипения металлов и в рамках полуэмпирических УРС [22] сделать выводы о положении критических точек металлов [2, 22, 72].

Соответствующие данные по параметрам критических точек [72, 109] приведены в табл. 2.

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 [172]. Эта фаза, ввиду больших значений критических плотностей и температур (см. табл. 2), является сильно неидеальной [161–167] по отношению к широкому спектру межчастичных взаимодействий. Таким образом, испарение металлов при высоких давлениях происходит непосредственно

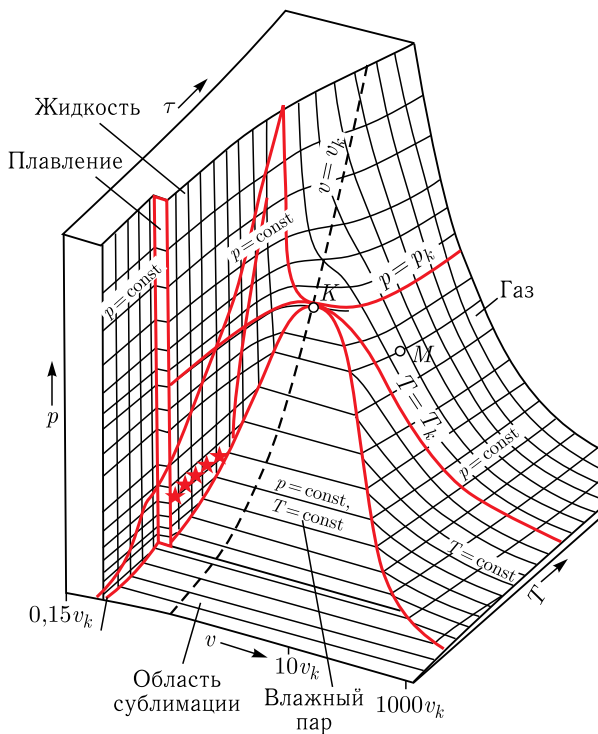
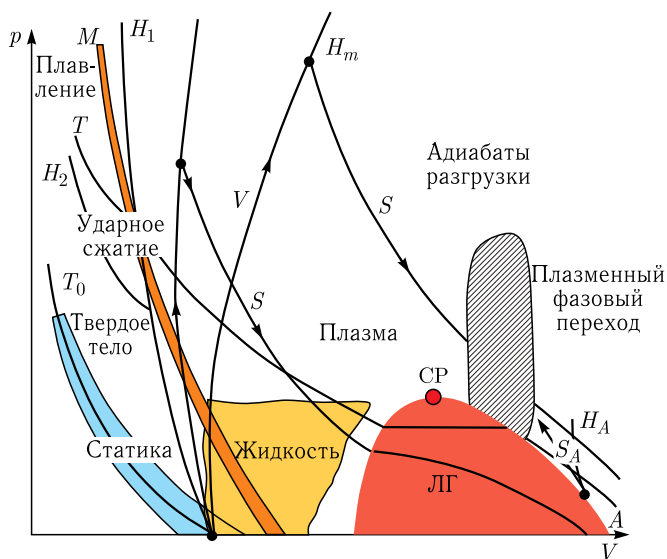


Рис. 43. Фазовая диаграмма вещества [2, 22]

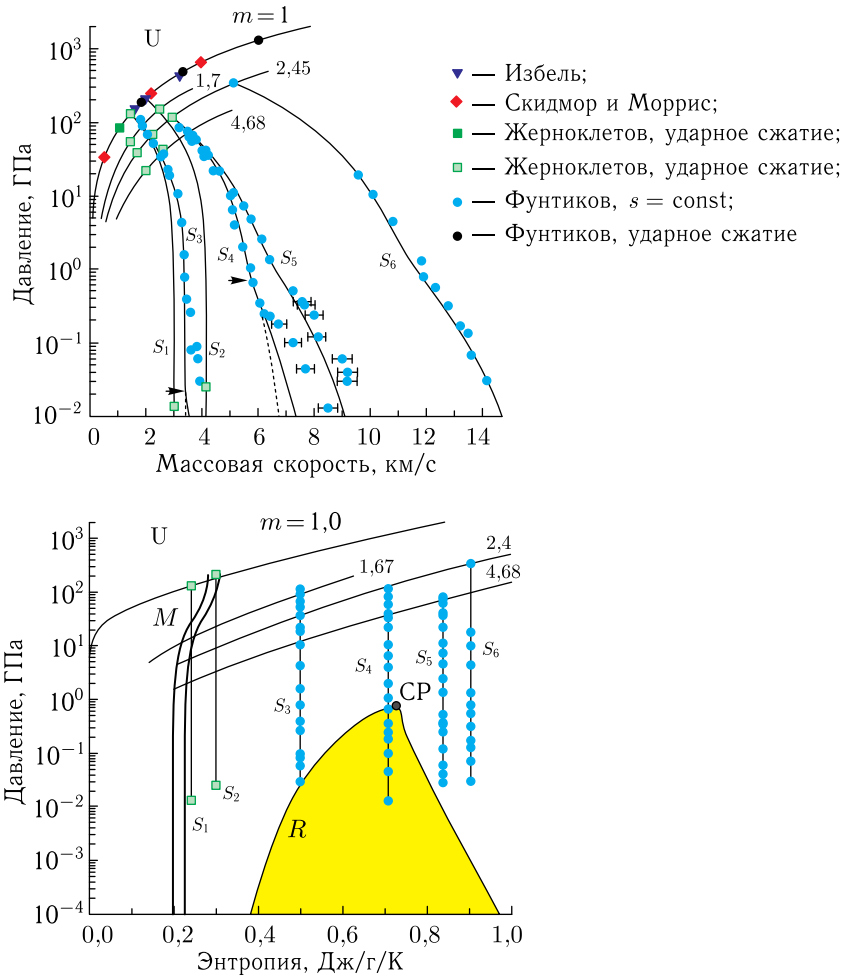


Рис. 44. Адиабатическое расширение ударно-сжатой плазмы урана [2, 23, 70, 22]

в плазменную фазу, минуя, в отличие от легкокипящих веществ, газовую область [22, 69, 70, 72]. Это может исказить существующие оценки фазовой границы кипения и дополнительно привести к появлению новых фазовых границ и иных физических явлений.

В работе [7] рассматривается возможность появления фазового перехода I рода, вызванного превращением металл-диэлектрик в металлах (рис.45), близкого к плазменному фазовому переходу [6]. Наличие такого перехода привело к сильному

Таблица 2. Критические параметры металлов [22]

Элемент	T_c , К	p_c , 10^8 Па	ρ_c , г/см ³	s_c , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
U	11 630	6,11	5,30	43,07
W	21 010	15,83	5,87	43,34
Ag	7010	4,50	2,93	36,86
Ni	10 330	9,12	2,19	36,50
Mo	16 140	12,63	3,18	41,21
Hg	1763 ± 15	1,51 ± 0,025	4,2 ± 0,4	33,790
Cs	2057 ± 40	0,144	0,428 ± 0,012	38,111
Fe	9600	8,25	2,03	37,20
Au	8970	6,10	5,68	39,40
Cu	8390	7,46	2,39	35,30
Al	8000	4,47	0,64	33,52

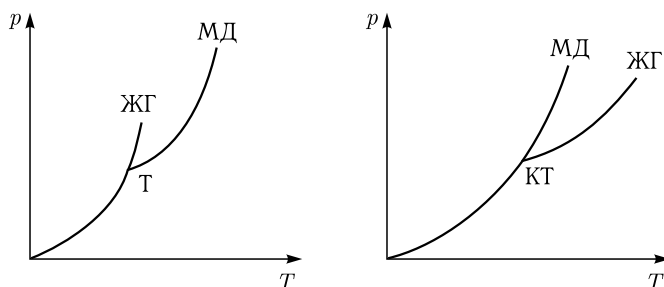


Рис. 45. Фазовый переход Ландау-Зельдовича, вызванный переходом «металл-диэлектрик» [7]. Т и КТ — тройная и критическая точки, ЖГ и МД — переход «жидкость-газ» и «металл-диэлектрик» [7]

искажению привычной фазовой диаграммы вещества — рис. 43 (см. область «плазменный фазовый переход» [6, 7]). Близкие соображения о подобном плазменном фазовом переходе высказывались в работе [111].

В том случае если исходные для сжатия состояния A на рис. 43 находятся внутри двухфазной области слева от правой пограничной кривой, соответствующие ударные адиабаты двухфазной области демонстрируют аномально высокую (рис. 46) сжимаемость [114]. Как следствие — здесь возможно нарушение критериев (рис. 47) устойчивости ударных волн (см. гл. 4).

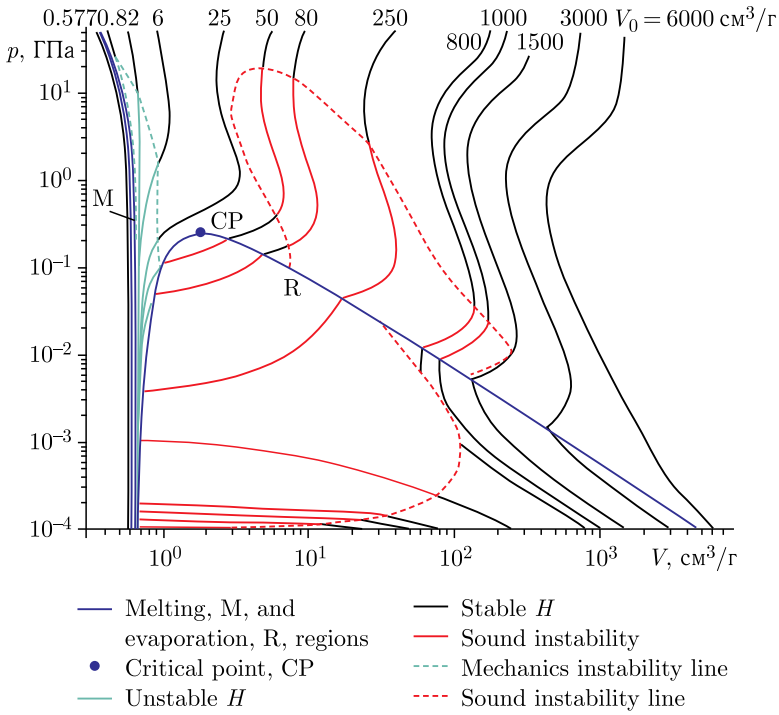


Рис. 46. Ударные адиабаты магния при $p_0 = 10^4$ ГПа с различной начальной плотностью V_0 [173]

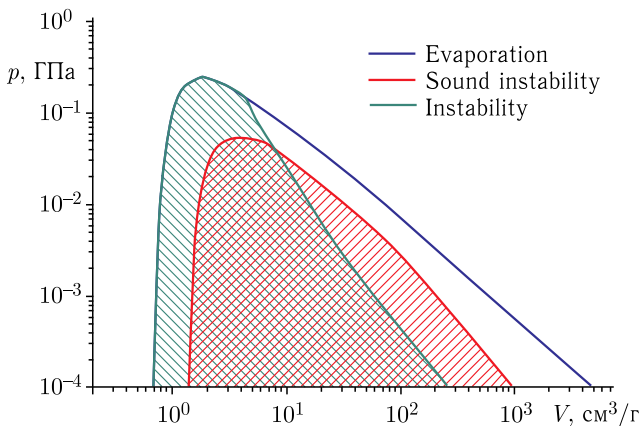


Рис. 47. Нарушение критериев устойчивости ударных волн (гл. 3 [109]) в магнии [173]

Для экспериментов по изоэнтропическому расширению [22] необходимо выполнение условия локального термодинамического равновесия. Необходимая оценка кинетики процесса расширения приведена в работах [22, 115, 161, 167, 172], где показано, что характерная особенность процесса испарения и конденсации большинства металлов состоит в наличии значительного количества заряженных частиц на бинадали, так как потенциалы ионизации металлов оказываются сравнимыми с их ожидаемыми критическими температурами (табл. 2). Эти потенциалы ионизации могут быть существенно понижены из-за сильного кулоновского взаимодействия в неидеальной плазме. Это приводит к тому, что флуктуационный механизм образования зародышей здесь, по-видимому, не является ведущим и центрами конденсации становятся ионы, количество которых определяется термодинамическими условиями на фазовой границе.

Кинетика распада внутри спинодали. Анализ стабильности однофазных систем приводит, как известно [175, 176], к появлению фазовых пограничных кривых, соответствующих неустойчивости системы по отношению к возмущениям различной структуры. При этом распад неравновесных состояний внутри и вне границы абсолютной неустойчивости (спинодали) происходит по существенно разным каналам и с различными характерными временами.

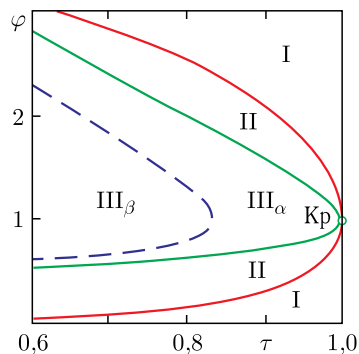


Рис. 48. Характерные области однофазовой неустойчивости металлов [22, 177]

Граница, разделяющая область однофазных I (рис. 48) и двухфазных II термодинамически равновесных состояний (бинадаль), определяется равенством химических потенциалов жидкой и газовой фаз системы [27, 115, 116]. Возникновение новой фазы и снятие неравновесности внутри бинадали является активационным процессом, требующим затрат поверхностной энергии, связанной с образованием критического зародыша [175, 176].

По этой причине сама по себе метастабильная фаза способна к длительному существованию в области II и кинетика распада здесь определяется либо флуктуационным механизмом,

либо внешними условиями (чистота фазы, ионизирующее излучение и т. д.).

Ввиду того, что необходимые для построения бинадали сведения о химических потенциалах жидкой и газовой фаз металлов не могут быть в настоящее время надежно получены теоретически, для построения линии насыщения использован принцип соответственных состояний [22]. Переход от приведенных переменных (рис. 48),

$$\varphi = \frac{V}{V_0}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}, \quad \pi = \frac{p}{p_c},$$

к конкретным объемам V , температурам T и давлениям p может быть выполнен по результатам оценок параметров критических точек металлов (табл. 2) [22].

По мере продвижения в двухфазную область (рис. 48) однофазные метастабильные состояния теряют абсолютную устойчивость (область III). Здесь любое возмущение интенсивных параметров усиливается реакцией самой системы до тех пор, пока она не перейдет в равновесное (двухфазное) состояние [116]. Область III, таким образом, оказывается запрещенной для квазистатических однофазных процессов. Граница этой области (спинодали) определяется условием $(\partial p / \partial V)_T = 0$, внутри III $(\partial p / \partial V)_T > 0$.

При построении спинодали не удастся применить полуэмпирический подход ввиду того, что эта кривая не поддается экспериментальному изучению из-за резкого возрастания флуктуаций. Расчет спинодали поэтому возможен в рамках модельных соображений. Воспользуемся наиболее простым и хорошо изученным модельным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса [22, 161] (см. рис. 48),

$$4\tau\varphi^3 - 3\varphi^2 + 6\varphi - 1 = 0.$$

Для рассматриваемых здесь процессов изоэнтропического расширения появляется уникальная (и нереализуемая для большинства других термодинамических явлений) возможность [118] проникновения в область абсолютной неустойчивости однофазной системы III_α путем нестатического изменения параметров. Эта возможность была проанализирована Зельдовичем и Тодесом [118]. Определяющим здесь является то обстоятельство, что в критической точке, где $(\partial p / \partial V)_T = 0$, величина $(\partial p / \partial V)_s$ претерпевает только излом, оставаясь отрицательной в области III внутри спинодали. Это соответствует стабилизирующей

реакции системы на изоэнтропические возмущения, в то время как неустойчивыми являются изотермические возмущения, которые связаны с изменением энтропии и реализация которых требует теплообмена.

Кинетика снятия неравновесности в области III_α является безактивационной и определяется главным образом теплопроводностью [118]. Притом, ввиду условия $C_p < 0$ в области III_α , вместо обычных спадающих решений (выравнивания температуры), в уравнении теплопроводности появляются экспоненциально нарастающие температурные разности, приводящие к расслоению системы на две фазы с последующим (по достижению спинодали), выравниванием температуры.

Время релаксации для состояний на изоэнтропе в области III_α , проходящей вблизи критической точки, оказывается, согласно [177], порядка $\tau_\alpha \sim l^2 |C_p| \rho / k$, с учетом конкретных оценок для характерного размера l ,

$$l \sim \frac{\sigma_0 T_0}{K p_0} \frac{1}{(T_0 - T)^2},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение жидкой фазы при низких температурах, K — коэффициент теплопроводности [177]. Эта оценка приводит к весьма быстрому выходу металлов на равновесный режим в области III_α ; конкретные оценки для Cu, Al, Rh показывают, что за характерные времена эксперимента [222] $\sim 10^{-7}$ с в системе могут реализоваться только ничтожно малые пересыщения порядка нескольких градусов.

Из выражения для l следует, что по мере углубления в область III_α время расслоения τ_α уменьшается, обращаясь в ноль на пунктирной кривой (рис. 48). Состояния в области III_α характеризуются неравенствами $(\partial p / \partial V)_T > 0$, $(\partial p / \partial V)_S > 0$ и являются не только неустойчивыми, но и недостижимыми даже для изоэнтропического изменения давления однофазной системы [177]. В соответствии с моделью Ван-дер-Ваальса на этой границе справедливо выражение

$$4\tau \left(1 + \frac{R}{C_V} \right) - 9\varphi^2 + 6\varphi - 1 = 0.$$

Значение C_V для состояний, достаточно далеких от критической точки, ограничено значениями теплоемкости жидкой C_{V_1} (для оценок $C_{V_1} \approx 3R$) и газовой C_{V_2} фаз на пограничных кривых, взятых в двухфазной области [116, 117]. Ввиду развитого процесса ионизации металлов на кривой конденсации теплоемко-

сти C_{V_3} здесь могут достигать достаточно больших значений порядка $10R$. На рис. 48 [174] приведена кривая потери абсолютной устойчивости, вычисленная в предположении $C_V \approx 5R$ для двухфазной области.

Кинетика образования двухфазных систем вне спинодали. Расслоение однокомпонентной системы на фазы в области III_α (рис. 48) требует, как известно [172], преодоления активационного барьера, связанного с образованием зародыша конкурирующей фазы. При этом полное время снятия пересыщения состоит из среднего времени τ_0 ожидания жизнеспособного зародыша в метастабильной фазе и среднего времени τ_4 выхода системы на равновесный режим при заданном числе центров конденсации. Как правило, $\tau_4 \ll \tau_0$ [177]. В чистой диэлектрической фазе среднее время ожидания определяется гетерофазными флуктуационными явлениями и рассчитывается методами теории гомогенной нуклеации [175].

В металлах имеет место, по-видимому, иная ситуация [22, 174, 175]. Дело в том, что, как мы отмечали [172], у большинства металлов ввиду большой энергии связи ожидаемые критические температуры (табл. 2) оказываются сравнимыми с их потенциалами ионизации. Это приводит к тому, что на бинодали система находится в ионизированном состоянии (рис. 49). Метастабильная фаза содержит значительное количество зарядов, которые являются эффективными центрами конденсации [178],

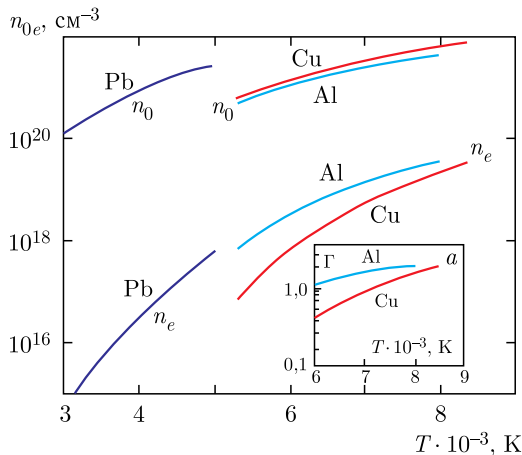


Рис. 49. Состав плазмы на кривой насыщения (на вставке a — параметр неидеальности) [22, 174]

и флуктуационный механизм образования зародышей здесь не является определяющим, так что при изоэнтропическом расширении реализуется режим работы камеры Вильсона (при конденсации) [178] и пузырьковой камеры (при кипении) [116] с той, однако, разницей, что в случае металлов центры конденсации генерируются не внешним ионизирующим излучением, а присутствуют, в силу условия ионизационного равновесия, на метастабильной изоэнтропе.

Для механизма образования новой фазы на зарядах существует максимальное пересыщение [175], начиная с которого заряженные комплексы любых размеров обнаруживают склонность к неограниченному росту,

$$\theta_k = \frac{T_p - T_K}{T_p} = \frac{3\sigma\omega}{2} \cdot 4^{1/8} kg\alpha.$$

Здесь T_p — температура насыщенного при данной плотности пара; $\omega = \overline{n_0}$ — объем частицы конденсированной фазы на линии равновесия (рис. 50); $g = \Delta H/R$ — скрытая теплота фазового перехода; σ — поверхностное натяжение, $\alpha = (e^2/16\pi\sigma)^{1/8}$. Результаты оценок θ_k для Al, Cu, Pb приведены на рис. 51.

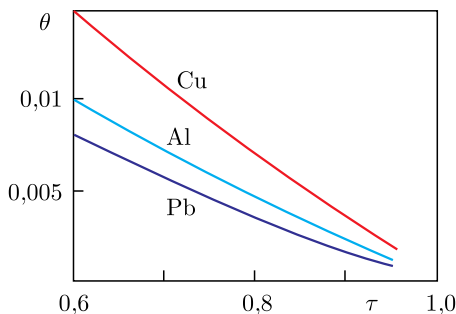


Рис. 50. Критические пересыщения металлов [22, 174]

Наличие значительного количества зарядов на фазовой границе [172] резко сокращает время снятия неравновесности, которое теперь определяется только временем роста зародышей до равновесных размеров. Оценка этого времени производится методами макроскопической кинетики [179–181], при этом должно выполняться условие квазистационарности процесса [22, 117].

Условия стационарности на стадии роста сверхкритического зародыша соответствуют требованию [174–175], чтобы скорости потоков испаряющихся и конденсирующихся частиц опре-

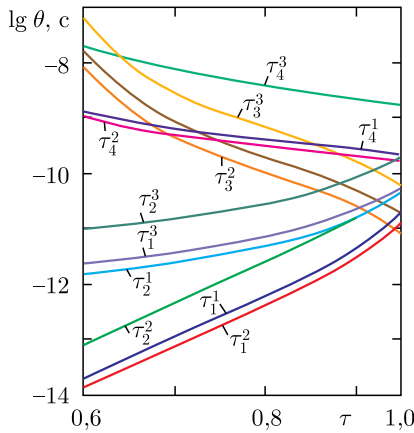


Рис. 51. Характерные времена снятия фазовой неравновесности Al (верхний индекс 1), Cu (2), Pb (3) [174]

делялись только внешними термодинамическими параметрами и не содержали временной координаты. Реакция неравновесной системы на изменение внешних условий изучалась в работах [174–179]. Среднее время релаксации системы представимо в виде [174–179]

$$\tau_{1,2} \sim \frac{2\pi}{(\partial \dot{n} / \partial r)_k (\partial r / \partial n)_k},$$

где изменение скорости испарения \dot{n} с радиусом r описывается теорией Деринга–Фольмера [175, 179],

$$\left(\frac{\partial \dot{n}}{\partial r}\right)_k = 2\pi \xi \bar{V} \sigma / kT.$$

Здесь $\xi \ll 1$ — коэффициент аккомодации; $\bar{V} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ — среднеквадратическая скорость частицы массой m ,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_k = 4\pi r^2 \bar{n}_0 N,$$

где N — число частиц в газовой фазе при кипении и в жидкой при конденсации (см. рис. 49). Результаты оценок времени релаксации $\tau_{1,2}$ для случая наиболее интенсивного роста зародышей при критическом пересыщении ($r \sim \alpha$) приведены на рис. 51, где индексом 1 отмечено испарение, а 2 — конденсация. Видно, что условие квазистационарности нарушается только в непосредственной близости от критической точки, где, впрочем, уже не работает активационный механизм фазового расслоения.

В условиях квазистационарности ($\tau_{1,2} \ll \tau$) скорость роста числа молекул q в капле сверхкритического размера равна разности скоростей их прилипания и испарения [174, 177, 179, 180]

$$\frac{dq}{dt} = 4\pi d^2 q^{2/3} nV \left(1 - e^{-g \frac{q}{T}} \right).$$

Рассчитанное время роста τ_4 зародыша до равновесного значения q_0 представлено на рис. 51. При этом состав плазмы на метастабильной изоэнтропе считался «замороженным» и соответствующим условиям на бинодали (рис. 51).

Таким образом, результаты оценок времен снятия неравновесности в двухфазной области показывают, что при характерных временах экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно сжатых металлов [22], ($\tau \sim 10^{-7}$ с) система, по-видимому, успевает выйти на равновесный режим. Это дает возможность использовать данные газодинамических измерений для получения информации о термодинамических характеристиках вещества в волне разгрузки.

Глава 6

ПЛАЗМЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В настоящее время для качественного описания физических свойств неидеальной плазмы с сильным межчастичным взаимодействием [2, 4–22] 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 [6–16] с возможностью фазового перехода первого рода — расслоением сильносжатой кулоновской системы на фазы различной плотности и/или степени ионизации.

Модельный анализ сильносжатых кулоновских систем приводит к возможности образования электронного кристалла Вигнера [6], изучению которого посвящено значительное количество теоретических [22], а поиску — экспериментальных работ (см. [2, 22] и содержащиеся там ссылки). Возможности аномалий в термодинамических функциях при металлизации плотных паров металлов обсуждались в работе [7], где предсказано, что, наряду с кривой кипения обычного вида, возможны вызванные металлизацией дополнительные фазовые переходы в газовой и жидкой фазах (рис. 43).

Здесь, по-видимому, уместно отметить общую склонность сильносжатых кулоновских систем к пространственному упорядочению [22, 10, 197] — фазовому переходу с образованием плазменных жидкостей и кристаллов. К настоящему времени такого рода кулоновские кристаллы наблюдались в ряде экзотических экспериментальных ситуаций: в неидеальной «пылевой» [184] и коллоидной [185] плазме, в охлажденных лазерным излучением ионных сгустках в электростатических ловушках [171] и циклотронных ускорителях [187], а также в двумерном электронном газе на поверхности жидкого гелия [134, 188].

Рассмотрим ряд плазменных фазовых переходов [2, 189, 190]. Плазменный фазовый переход, впервые изученный профессорами Г.Э. Норманом и А.Н. Старостиным [9, 326], описывает переход из состояния слабоионизованной плазмы в состояние плазмы высокой степени ионизации.

В работе [189] были развиты два подхода для получения уравнения состояния плотной водородной плазмы. Оба они используют паде-аппроксиманты и химическую модель (РАСН), но по-разному учитывают взаимодействие заряженных и нейтральных частиц. Первая модель получила название РАСН-DE («density-dependent energy levels»). Вторая модель получила название РАСН-EV («excluded volume»). Вкратце: различие между двумя подходами состоит в том, что РАСН-DE включает в себя взаимодействие заряженных и нейтральных частиц с помощью зависящих от плотности энергетических уровней, а РАСН-EV учитывает соответствующие эффекты путем вириального разложения. Оба уравнения состояния обеспечивают реалистичное описание для низких (нейтральный флюид) и высоких (полностью ионизированная плазма) температур. Термодинамические неустойчивости появляются в промежуточной области, связанной с фазовым переходом первого рода или мягким переходом.

По сравнению с предыдущими подходами [183, 191–195] подходы РАСН и РАСН-DE позволяют более систематично учитывать корреляции в плотном нейтральном компоненте, а также взаимодействие заряженных и нейтральных частиц, выходя за рамки таких приближенных методов, как модель твердых сфер или теория возмущений.

На рисунках 52–54, построенных по модели РАСН-EV, показана область плазменного фазового перехода, в которой сосуществуют две фазы; область сосуществования является достаточно узкой. Экспериментальная точка, в которой была зарегистрирована [196] металлоподобная проводимость, лежит выше линии сосуществования, что соответствует значительной ионизации в этой области.

Другое уравнение состояния, построенное на основе метода исключенного объема [189, 22], исходит из выражения свободной энергии двухкомпонентной системы, состоящей из нейтральных и заряженных частиц. Свободная энергия такой системы складывается из вкладов нейтральных (F_{nl}) и заряженных (F_{pl}) частиц, каждый из которых расщепляется на идеальную составляющую и вклад взаимодействия.

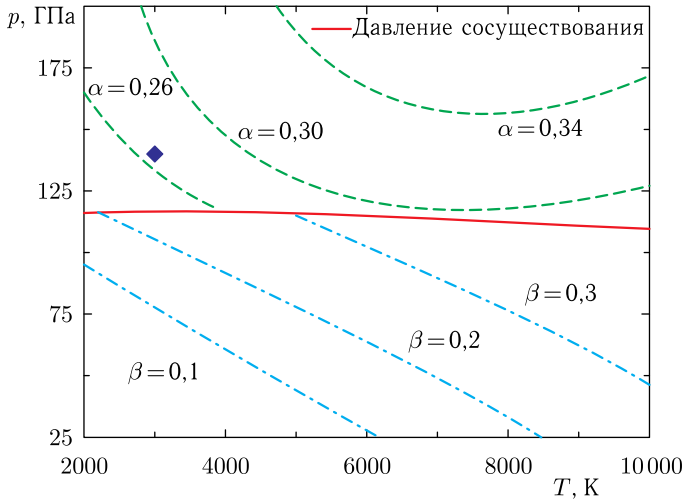


Рис. 52. Давление на линии сосуществования и линии постоянной степени диссоциации β и ионизации α соответственно в зависимости от температуры. Условия, при которых наблюдается металлоподобная проводимость, обозначены ромбом [195]

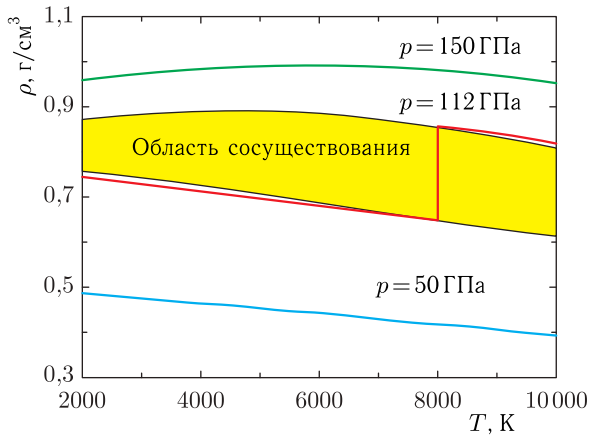


Рис. 53. Область сосуществования и три изобары в зависимости от температуры (рассчитанные на основе PACH-EV и BERO-NO) [10, 22, 198]

Энергетические уровни считаются не зависящими от плотности, а взаимодействие между зарядами и нейтральными частицами учитывается с помощью концепции «приведенного» объема [189, 22]. Данный подход PACH-EV для расчетов использует программный пакет BERO-NO.

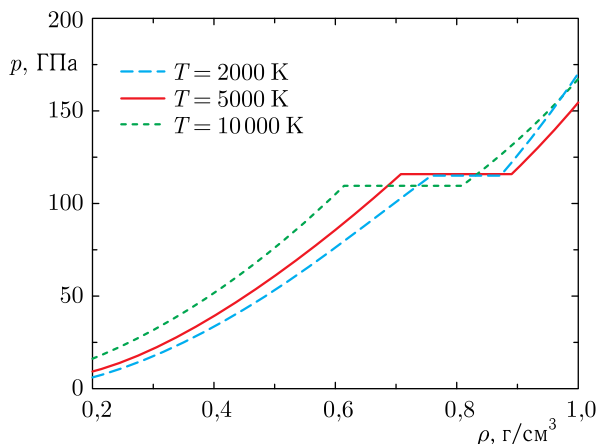


Рис. 54. Зависимость давления от плотности (в г/см^3) для трех значений температуры. В области неустойчивости использовано построение Максвелла, в результате чего получено постоянное давление в области сосуществования. Расчеты выполнены с помощью программных пакетов BERO-EV и BERO-NO

В этой модели также содержится плазменный фазовый переход (ПФП) [191–195]. В области сосуществования, где температура выше 10 000 К, плазма состоит из двух фаз: I и II, которые различаются по плотностям примерно на $0,2 \text{ г/см}^3$. Плотности сосуществования фаз ρ_I и ρ_{II} уменьшаются с увеличением температуры. ПФП характеризуется скачком массовой плотности, степени ионизации и степени диссоциации. Для рассматриваемого нами температурного диапазона фаза I соответствует почти неионизированному атомно-молекулярному флюиду, тогда как фаза II — частично ионизированной плазме. Давление перехода уменьшается с увеличением температуры и варьируется в пределах от 120 ГПа до 110 ГПа для температурного диапазона $T = (2 - 10) \cdot 10^3 \text{ К}$ (рис. 53).

На рис. 52 показана соответствующая линия сосуществования двух фаз, а также линии постоянной степени ионизации и диссоциации.

Модель [195], учитывающая кулоновское взаимодействие в рамках Паде-аппроксимации и взаимодействие нейтралов, приводит к плазменному переходу (рис. 55) с критической точкой

$$c_2: T_c = 16\,500 \text{ К}, \quad p_c = 22,8 \text{ ГПа}, \quad \rho_c = 0,13 \text{ г/см}^3, \\ \alpha_c = 0,32, \quad \beta_c = 1.$$

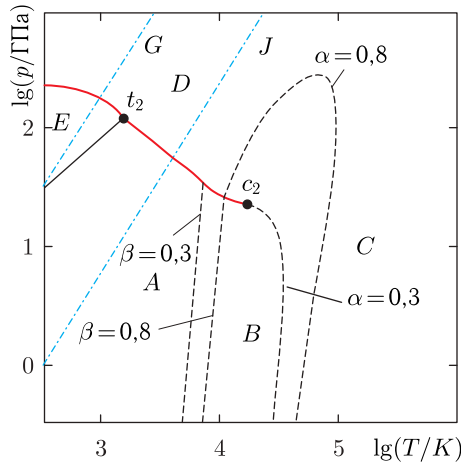


Рис. 55. Фазовая диаграмма водорода со второй критической точкой c_2 и линией сосуществования $c_2 - t_2$ [195]. *A* — область жидкого молекулярного водорода. *B* — область слабо ионизованной плазмы. *C* — область сильно ионизованной плазмы. *D*: область металлического водорода. *E* — оценка для области твердого молекулярного водорода. *G* — оценка для ударной адиабаты [197]. *J* — оценка для адиабаты Юпитера [198]

На рис. 55 [195] изображена критическая точка плазменного фазового перехода, линия сосуществования и другие характеристические линии плазмы водорода. Линии $\alpha = \text{const}$ и $\beta = \text{const}$ связывают состояния, характеризующиеся равной степенью ионизации и диссоциации, соответственно. Вблизи критической точки c_2 происходит резкое изменение состава плазмы. Также мы видим, что две сосуществующие фазы вблизи критической точки ионизированы лишь частично. При низких температурах рядом могут сосуществовать молекулярный газ и металлическая жидкость. Область твердого молекулярного водорода мы взяли из работы [199]. В тройной точке, $T_T \approx 1500$ К, $p_T \approx 100$ ГПа, могут сосуществовать три фазы (металлическая жидкость, твердый молекулярный водород и жидкий молекулярный водород).

Сравним полученные результаты с критическими данными [198, 200]: $T_c = 19\,000$ К, $p_c = 24$ ГПа, $\alpha = 0,5$, $\beta_c = 1$, а также с ранними оценками Эбелинга и Сэндига [201]: $T_c = 12\,600$ К, $p_c = 94$ ГПа, $\rho_c = 1$ г/см³, $\alpha = 0,008$, $\beta_c = 1$.

Заметим, однако, что критические данные сильно зависят от выбранного приближения, поэтому необходимо дальнейшее совершенствование теории и крайне важен эксперимент.

В работе [9] содержится иной расчет линии сосуществования и критической точки. Авторы применили усовершенствованную модель уравнения состояния, основанную на реалистичных значениях потенциалов взаимодействия нейтральных частиц, и получили следующие данные: $T_c = 15\,000$ К, $p_c = 65$ ГПа, $\rho_c = 0,36$ г/см³.

Более того, в рамках данной модели фаза за пределами линии сосуществования не является полностью ионизованной («металлической»), а характеризуется умеренной ионизацией.

В различных моделях угол наклона линии сосуществования либо положителен [192, 198, 202], либо отрицателен [9, 195, 203]. В общем случае, угол наклона линии перехода подчиняется закону Клаузиуса–Клапейрона (3) [27]: $dp/dT = \Delta s/\Delta v$, где Δs и Δv — разность значений удельной энтропии и удельного объема для двух конкурирующих фаз. С феноменологической точки зрения, отрицательный угол наклона линии сосуществования плазменного фазового перехода возможно даже более логичен, поскольку при пересечении линии сосуществования с линией сжатия происходит увеличение энтропии [203].

Но самое важное, на что стоит обратить внимание, — это резкое снижение давления при переходе в фазу металлического водорода по сравнению с соответствующим давлением перехода в твердое состояние, которое ожидается в диапазоне выше 200 ГПа [194, 204–207]. Предполагается, что при переходе из фазы жидкого молекулярного водорода в фазу жидкого металлического водорода давление будет в 10 раз меньше, чем при переходе из фазы твердого молекулярного водорода в фазу твердого металлического водорода.

Фазовая диаграмма (рис. 56) иллюстрирует (см. подробнее [22]) большое количество предсказаний плазменного фазового перехода. В конце данной главы мы обсудим экспериментальные свидетельства этого эффекта.

Опираясь на работы [215–217], отразим на фазовых диаграммах последовательность фазовых переходов (рис. 57–60). Они в гелиевой плазме (рис. 59) соответствуют ступеням ионизации $\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$ и $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{++}$.

В табл. 3 содержатся данные в критических точках, а также оценочные данные на кривой плавления.

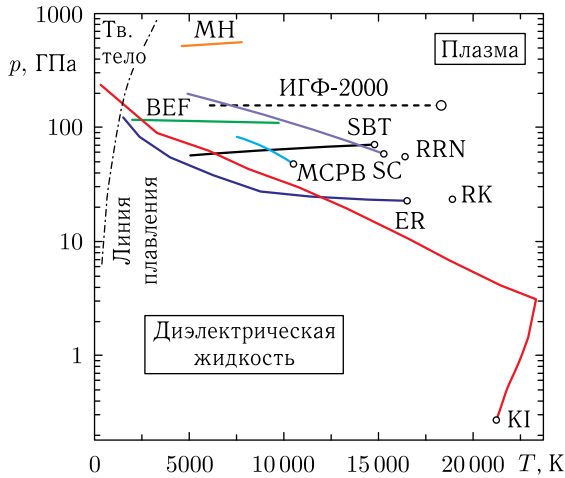


Рис. 56. Фазовая p - T -диаграмма водорода с различными вариантами теоретически предсказанных «плазменных фазовых переходов» (ПФП). (Рисунок из работы [208], дополненный результатами настоящих расчетов.) Обозначения: RK — [198]; ER — [195]; МН — [202]; SC — [9]; SBT — [15, 209]; RRN — [210]; КI — [212]; BEF — [213]; ИГФ — [214]

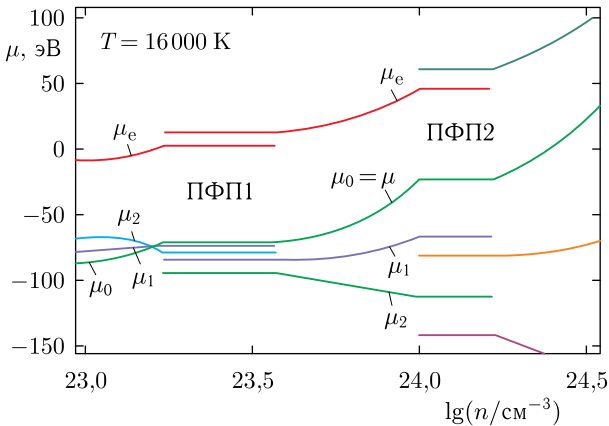


Рис. 57. Химические потенциалы атомов (индекс 0), однозарядных (индекс 1) и двухзарядных (индекс 2) ионов, электронов (индекс e) гелиевой плазмы; μ — суммарный химический потенциал. Температура 16 000 К

Явление «холодной» металлизации гелия интенсивно изучалось для случая твердого гелия при низких температурах. Особое внимание уделялось давлению металлизации. На основе

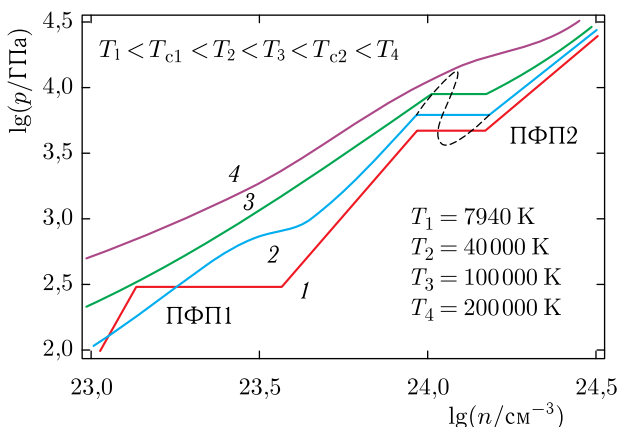


Рис. 58. Изотермы давления для докритических и сверхкритических температур при двух фазовых переходах гелиевой плазмы. Для одной из температур фазовый переход обозначен петлей Ван-дер-Ваальса (пунктирная линия)

Таблица 3. Критические и тройные точки, соответствующие фазовым переходам гелиевой плазмы [22]

	$T/10^3$ К	$n/10^{23}$ см $^{-3}$	$p/\text{ТПа}$	\bar{z}
C_1	35	3,3		0,8
C_2	120	13	0,66	1,8
T_{T_3}	1		10	0 \rightarrow 1
T_{T_4}	4		0,2	0 \rightarrow 2

расчетов зонной структуры были получены следующие значения давления металлизации: 20 ТПа [218], 3 ТПа [219], 11,2 ТПа [220] и 11,0 ТПа [221]. Аналогично случаю водородной плазмы для гелиевой плазмы характерно значительное снижение давления при переходе к металлической плазме.

Расчеты показывают, что в узком диапазоне плотностей (порядка 10^{23} частиц на 1 см^3) при $T = 30\,000$ К наблюдаются два минимума свободной энергии, т.е. существуют два значения степени ионизации. Это говорит о термодинамической неустойчивости, $[\partial \ln p / \partial \ln \rho]_T < 0$, где ρ — массовая плотность. Термодинамическая нестабильность ведет к фазовому переходу в водородно-гелиевой плазме при достижении критической температуры $T \approx 25\,000$ К. Напомним, что для случая чисто водородной

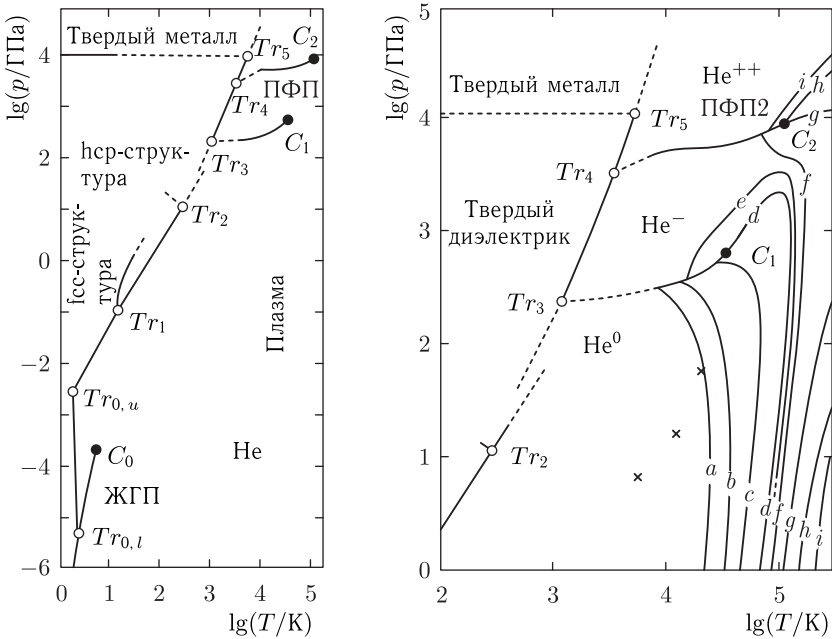


Рис. 59. Фазовые диаграммы гелия в плоскости давление–температура. Tr — тройные точки: индексы $0, l$ и $0, u$ — нижняя и верхняя λ -точки; индексы: 1 — hcp-структура/fcc-структура/газ; 2 — fcc-структура/hcp-структура; 3 — твердый гелий/ He^{++}/He^+ (ПФП1); 4 — твердый гелий/ He^{++}/He^+ (ПФП2); 5 — твердый диэлектрик/твердый металл/ He^{++} . C — критические точки, индексы: 0 — переход жидкость–газ (ЖГП); 1 — ПФП1; 2 — ПФП2. Сплошные линии — фазовые переходы (пунктиром показаны экстраполяции). Линии с буквами — линии постоянного среднего заряда тяжелых частиц \bar{z} : a — 0,01; b — 0,1; c — 0,5; d — 0,9; e — 1,0; f — 1,1; g — 1,5; h — 1,9; i — 1,99. Ударно-волновой эксперимент: \times — прямая волна (см. [232])

плазмы критическая температура была оценена как $T_c = 16\,500\text{ K}$ [195, 222].

Видим, что двукратная ионизация вызывает неустойчивость и фазовые переходы [223]. Вследствие относительно высокой электронной плотности энергия ионизации иона гелия резко уменьшается, в результате чего двукратная ионизация оказывается более предпочтительной, чем можно было бы предположить [23].

Напомним, что в рамках динамической теории звезд [5, 18], помимо нарушений равновесия, $[\partial \ln p / \partial \ln \rho]_s < 0$, представляют интерес и другие неустойчивости, например $[\partial \ln p / \partial \ln \rho]_s < 4/3$.

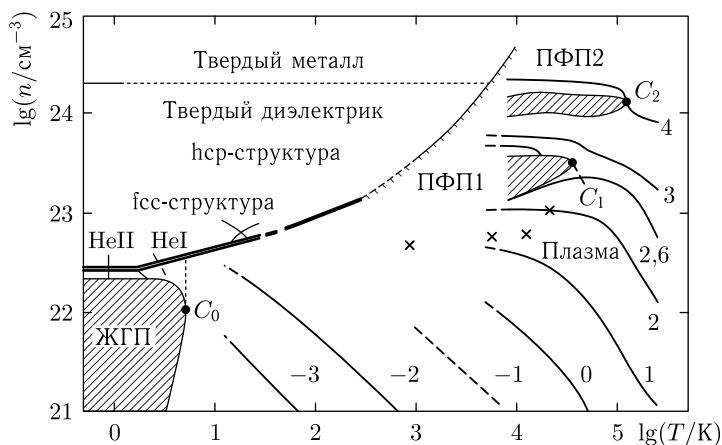


Рис. 60. Фазовая диаграмма гелия в плоскости плотность–температура. Области фазовых переходов первого рода заштрихованы: ЖГП — переход жидкость–газ; П — зона плавления; ПФП1 и ПФП2 — два плазменных фазовых перехода, соответствующие ступеням ионизации $\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$ и $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{++}$. Тонкими линиями показаны изобары. Крестиками отмечены ударно-волновые точки (см. рис. 59)

Справедливо ли наше уравнение состояния в условиях подобного рода неустойчивостей [2], предстоит выяснить в дальнейшем.

Прототипом водородно-гелиевой плазмы можно считать внутрисолнечное вещество [2, 22]. С точки зрения физики плазмы, Солнце представляет собой большой плазменный шар, который можно рассматривать как гигантскую лабораторию по изучению плазмы в широком диапазоне термодинамических параметров. Например, в центре Солнца, где температура превышает 10^7 К, плотность плазмы очень высока (более 10^{25} см^{-3}), а ближе к периферии, где температура опускается ниже 10^4 К, плазма является очень разреженной. Для приближенного физического рассмотрения мы моделируем Солнце следующим образом: Солнце — это плазменный шар, который в молярных долях на 90–93% состоит из водорода, на 6–8% — из гелия и менее чем на 2% — из более тяжелых элементов. Считается, что плазменный шар находится в состоянии механического равновесия, распределение температуры и плотности вдоль радиуса известно. Гидродинамическими потоками и отличными от излучения явлениями переноса будем пренебрегать. Однако будем учитывать неравновесность вследствие ядерных реакций, реакций ионизации и радиацион-

ных переходов. С физической точки зрения, поглощаемое и переизлучаемое Землей солнечное излучение выступает в качестве движущей силы всех процессов самоорганизации на нашей планете. Так называемая «фотонная фабрика» Солнца обеспечивает Землю потоком энтропии, необходимой для поддержания и развития жизни на Земле. Можно легко оценить поток энтропии, поступающий от системы Солнце–Земля в фоновом излучении, если предположить, что в среднем 230 Вт/м^2 поглощается и переизлучается поверхностью Земли. Считая, что температура поступающих фотонов около 5800 К , а Земля излучает тепло как черное тело с температурой 260 К , получаем значение потока энтропии, равное $1 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Очевидно, что любое существенное изменение данных показателей приведет к драматическим последствиям, которые скажутся на условиях жизни на нашей планете.

Поскольку Солнце играет основополагающую роль в нашей жизни, это является сильнейшей мотивацией для роста количества специалистов, снабжающих астрофизиков инструментарием для изучения процессов внутри Солнца. Мы рассматривали вопрос о термодинамике солнечной плазмы в работах [2, 23, 108].

Если продолжить астрофизическую тематику, то следует отметить, что на протяжении многих лет проблема существования или отсутствия фазовых переходов (ФП) в недрах Юпитера (J), Сатурна (S) и коричневых карликов (BD) является одной из центральных в теории эволюции этих объектов (см. [224–231] и др.) В последнее десятилетие к ним прибавился многочисленный отряд так называемых «внесолнечных» планет-гигантов (EGP — extrasolar giant planets [2, 230]). Эти объекты представляют собой в основном гелий-водородную смесь ($\approx 25\% \text{ He}$, по весу) с небольшими добавками тяжелых составляющих, пробегающую диапазон состояний от горячей сверхплотной плазмы в центре ($p \approx 1000 \text{ ГПа}$, $T \approx 10\text{--}100 \text{ кК}$) до относительно холодного гелий-водородного флюида на поверхности ($p = 1 \text{ бар}$, $T \approx 100\text{--}1000 \text{ К}$). Фазовые переходы в такой смеси делятся на два типа. (А) — расслоения на фазы различных химических пропорций из-за ограниченной взаимной растворимости плотного водорода и гелия. По определению этот тип ФП в принципе не существует в чистом водороде или гелии [2, 18]. (В) — фазовые переходы, уже существующие в водороде или гелии, о которых мы уже говорили, трансформируемые в условия смеси. В течение многих лет главным переходом такого типа (В) являлся обсуждаемый

здесь «плазменный фазовый переход» (ПФП). Со времени пионерской работы [9] как в водороде, так и в гелии было предсказано много вариантов ПФП, получаемых, как правило, в рамках далекой экстраполяции какого-либо модельного описания неидеальности (см. [209, 232–235] и др.). Главной отличительной чертой ПФП, как мы видели выше, является скачок равновесной степени ионизации. Причем в гелии некоторые модели [232] предсказывают не один, а два ПФП — по одному на каждую степень ионизации. Другие же модели [234], напротив, предсказывают единый ПФП, но с двукратной ионизацией, $\text{He} \rightleftharpoons \text{He}^{++} + 2e$. Предсказания ПФП были существенно поддержаны категорическим утверждением наличия самого факта существования ПФП в рамках так называемых строгих первопринципных подходов (СПП) методом квантового Монте-Карло (Path Integral Monte-Carlo — ПИМС [10, 11, 236–239]).

Помимо ПФП, также в рамках других вариантов строгих первопринципных подходов (так называемый метод функционала плотности для электронов и метод молекулярной динамики для ядер — /DFT + MD/ [11, 23]) было предсказано [237, 239, 240, 327] существование в водороде еще одного, «диссоциативного» фазового перехода (ДФП). Отличительной чертой таких ДФП является скачок равновесной степени диссоциации молекулы H_2 . Эти утверждения были поддержаны еще одним вариантом первопринципных подходов (так называемый «метод волновых пакетов» для электронов и молекулярной динамики для ядер — /WPMD/), также предсказавшим аномалию типа фазового перехода со скачкообразной диссоциацией водорода [241, 242]. Следует отметить, что идея такого типа ФП обсуждалась еще в работах [243, 244] и модельно развивалась в работе [245].

Плазма инертных газов во многом проявляет себя как водородная плазма, если ионизован лишь один электрон. В частности, это связано с их относительно высокой энергией ионизации. Непосредственно из этого следует возможность существования двух различных критических точек. В первой критической точке, соответствующей переходу газ–жидкость, данные о системе хорошо известны (в пределах 10^1 – 10^2 К и 10^5 – 10^7 Па). Предполагается, что вторая критическая точка должна находиться в пределах области сильного взаимодействия (около 10^4 – 10^5 К и 10^9 ÷ 10^{11} Па). Соответствующий ей фазовый переход является фазовым переходом первого рода и сопровождается резким изменением массовой плотности и степени ионизации. Этот

плазменный фазовый переход (ПФП) является, так сказать, высокотемпературной модификацией хорошо известного перехода диэлектрик–металл.

Среди благородных газов ксенон является претендентом на ПФП. Результаты экспериментов по статическому сжатию при низких температурах доказывают, что переход диэлектрик–металл происходит при давлении выше 100 ГПа. Проведены необходимые расчеты и сделан вывод, что переход происходит при давлении около 130 ГПа. Точная фазовая диаграмма для ксенона при высоких температурах на сегодняшний день еще не построена.

На рис. 61 и 62 показана возможная форма фазовой диаграммы ксенона, которая была построена на основе одноэлектронной теории [22, 203, 246]. Ударно-волновые данные получены в различных экспериментах по сжатию из жидкого (N) и газообразного состояний (F). Данные (N) [248, 249] пересекают область неустойчивости ПФП, а данные (F) [250, 25] лежат за ее пределами, что соответствует исходно низкой плотности.

Термодинамические свойства ксенона, описанные в литературе на сегодняшний день, не дают ясного указания на фазовый переход [259–264]. Можно ли действительно говорить в данном случае о ПФП, покажут дальнейшие аккуратные измерения электропроводности или коэффициента отражения ксенона.

Рассмотрим эксперименты по квазиadiaбатическому сжатию водорода и дейтерия, стимулированные изучением эффекта металлизации давлением и поисками плазменного фазового перехода [2, 3, 23, 327].

Хорошо известно [2, 18, 22], что вещество может быть переведено в проводящее состояние (ионизовано) либо путем его нагрева, либо путем сжатия [2, 22, 330, 331]. Механизм температурной ионизации является сегодня основным и наиболее хорошо изученным в физике плазмы [331]. Он связан с разогревом разреженной плазмы до температур, сравнимых с потенциалом ионизации вещества, $T \sim J$.

Альтернативный термическому механизм «ионизации давлением» связан с сильным сжатием «холодного» вещества до плотностей $n \sim a_0^{-3}$, достаточных для перекрытия атомных орбиталей, имеющих характерный размер боровского радиуса, $a_0 \approx a_B = \hbar^2/me^2$. Для реализации этого критерия необходимо продвижение в область конденсированных плотностей плазмы и, как следствие, генерации давлений мегабарного диапазона [2, 22]. С целью разделения этих двух механизмов

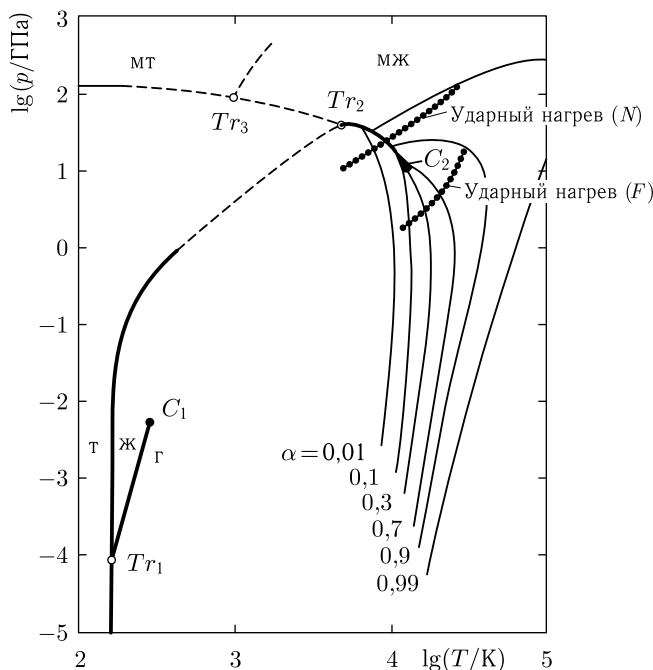


Рис. 61. Фазы ксенона в плоскости давление–температура в рамках водородоподобной модели [203, 246]. Полу жирными линиями обозначены фазовые переходы первого рода. Tr_1 — тройная точка между твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г) фазами. C_1 — критическая точка для перехода жидкость–газ, C_2 — критическая точка для плазменного фазового перехода. Пунктирными линиями показаны возможные дополнения к фазовой диаграмме: Tr_2 — тройная точка между фазами твердого диэлектрика, жидкого диэлектрика и металлической жидкости (мж); Tr_3 — тройная точка между металлической твердой (мт), металлической жидкой фазами и фазой твердого диэлектрика. Тонкими линиями показаны области постоянной степени ионизации, $\alpha_1 = \bar{z}$. Процесс металлизации при низких температурах описан согласно [247]. Точечным пунктиром обозначены ударные адиабаты, построенные по результатам экспериментов

ионизации в эксперименте необходимо осуществить «холодное» ($T \ll J$) сжатие вещества, снизив эффекты термического разогрева. С этой точки зрения водород оказался наиболее подходящим объектом, так как его малая молярная масса приводит к наименьшим температурам ударного сжатия. Водород — это наиболее распространенный (90 %) и в то же время наиболее простой химический элемент в природе. Водород всегда привлекал внимание исследователей разных специальностей в течение

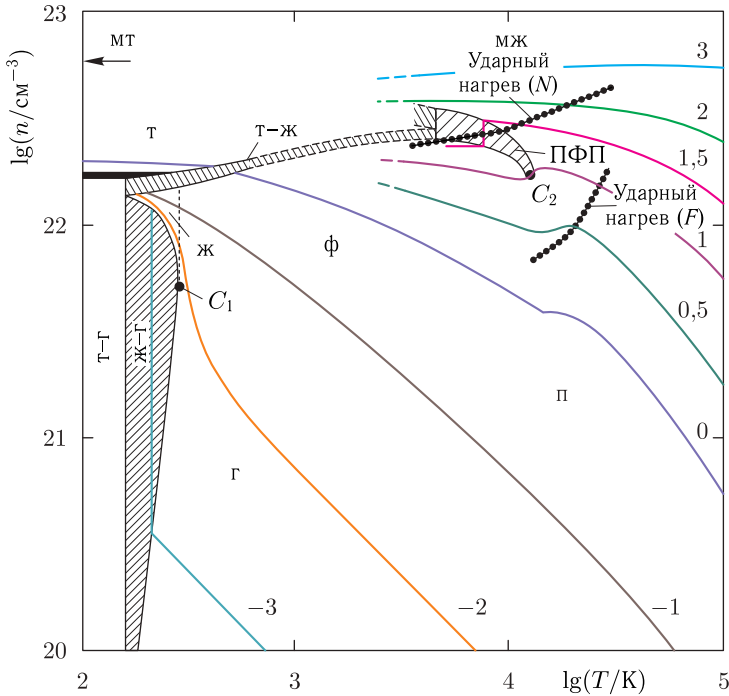


Рис. 62. Фазовая диаграмма ксенона в плоскости плотность–температура, полученная по модели водородоподобной плазмы. Различают следующие области: т–г — область испарения твердого вещества, ж–г — область сосуществования жидкости и газа, т–ж — область плавления, т — твердое тело, ж — жидкость, г — газ, ф — флюид, п — плазма, ПФП — область сосуществования при плазменном фазовом переходе, мж — металлическая жидкость, мт — металлическое твердое тело. Тонкими линиями показаны изобары, пересекающие область сосуществования. Цифры около кривых — $\lg(p/\text{ГПа})$. Стрелкой показана плотность при переходе к металлическому состоянию при $T = 0 \text{ K}$ [23]. Точечный пунктир соответствует ударно-волновым экспериментам

без малого 250 лет. Краткая хронология основных этапов исследования водорода приведена в табл. 4.

Активные исследования уравнения состояния и электропроводности стимулируются важностью плазмы водорода для астрофизики и физики планет-гигантов, а также поиском высокотемпературной сверхпроводимости его металлической фазы. Это является постоянным прагматическим стимулом исследований за последние 50 лет [253]. Опыты по изучению ионизации давлением плазмы водорода и благородных газов были

Таблица 4. Хронология исследований водорода [2, 22]

1766	Кавендиш — открытие «горючего газа» — водорода
1898	Дьюар — жидкий и твердый (H_2) водород—щелочной металл
1925	Фаулер — H_2 в звездах — плазма
1927	Герцфельд, Клаузиус–Моссотти — «диэлектрическая катастрофа» при $0,6 \text{ г/см}^3$
1935	Вигнер–Хантингтон — металлизация при 2,5 Мбар, $T = 0 \text{ К}$
1968	Ашкрофт — (теория БКШ) высокотемпературная сверхпроводимость металлического водорода
1972	Кормер и др. — многократное взрывное сферическое сжатие до 4 Мбар
1978	Хоук и др. — взрывное магнитное сжатие до 2 Мбар, 4000 К
1980	Мао, Хемли, Сильвера — статическое сжатие до 1 Мбар
1987	Павловский и др. — взрывное магнитное сжатие до 1 Мбар, 3000 К
1990	Ашкрофт — диссоциация и металлизация при 3 Мбар
1993	Неллис и др. — реверберация ударных волн — «металлизация»
1997	Фортов, Терновой — взрывное квазиadiaбатическое сжатие — неидеальная плазма
1997	Да Сильва, Клауб и др. — лазерные ударные волны — неидеальная плазма
2001	Трунин, Фортов и др. — взрывные сферические ударные волны — неидеальная плазма
2001	Асей, Кнудсон — электродинамическое ударно-волновое сжатие, 1 Мбар
2005	Жерноклетов, Мочалов, Фортов и др. — взрывное цилиндрическое сжатие, плазменный фазовый переход
2007	Фортов, Мочалов, Ильяев — плазменный переход I рода

выполнены с использованием техники многократного ударного сжатия, позволяющей осуществить квазиadiaбатическое сжатие, существенно (примерно в 10–1000 раз) увеличив тем самым степень сжатия и снизив (до $4\text{--}5 \cdot 10^3 \text{ К}$) температуру вещества [196, 254–257]. Опыты проводились в плоской и цилиндрической геометрии на легкогазовых пушках и взрывных метательных устройствах, а также с помощью цилиндрических взрывных маг-

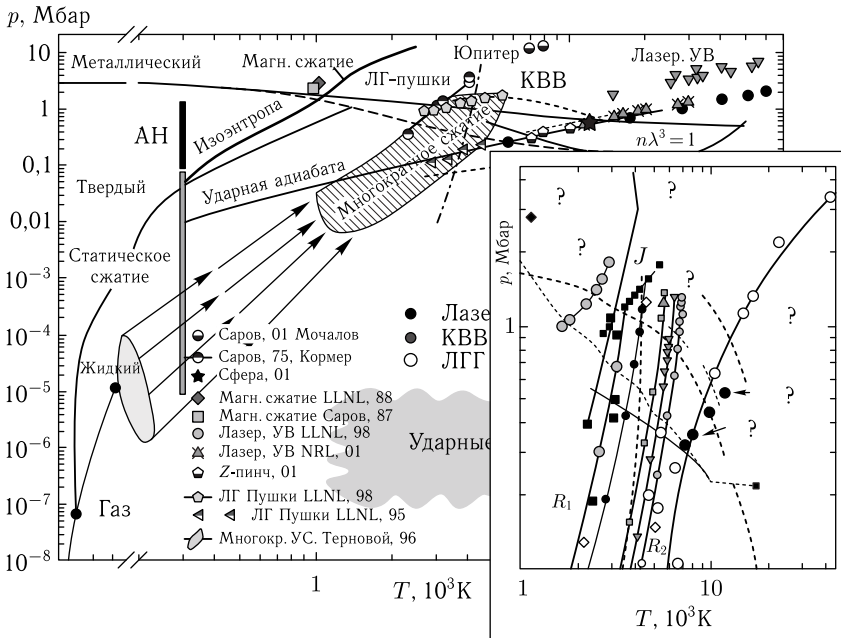


Рис. 63. Фазовая диаграмма водорода. Границы плазменных фазовых переходов отмечены пунктиром [2, 22, 260]

нитокумулятивных генераторов [258, 259], использующих мощное магнитное поле для «изоэнтропизации» процесса сжатия (см. рис. 63–64).

Выполненные в значительном количестве эксперименты показали (рис. 64) резкое (до 5–6 порядков) возрастание статической электропроводности водорода в узком диапазоне конденсированных плотностей при мегабарных давлениях (рис. 65). При этом максимально достигнутый уровень электропроводности в этих условиях составляет несколько сотен $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что близко к проводимости щелочных металлов и недалеко от «минимальной металлической» проводимости Иоффе–Регеля [2, 22, 133]. Поэтому обсуждаемый здесь эффект часто называют «металлизацией», что, конечно, не вполне корректно, так как [7, 22, 133] разделить понятия «металл» и «диэлектрик» можно только при $T = 0 \text{ К}$. Нам представляется, что в обсуждаемом случае речь идет об «ионизации давлением» [2, 22, 232, 260]. В работах приведены [2, 22] геометрические характеристики молекулы водорода в изолированном состоянии по сравнению с приходившимся на одну молекулу объемом доступного пространства

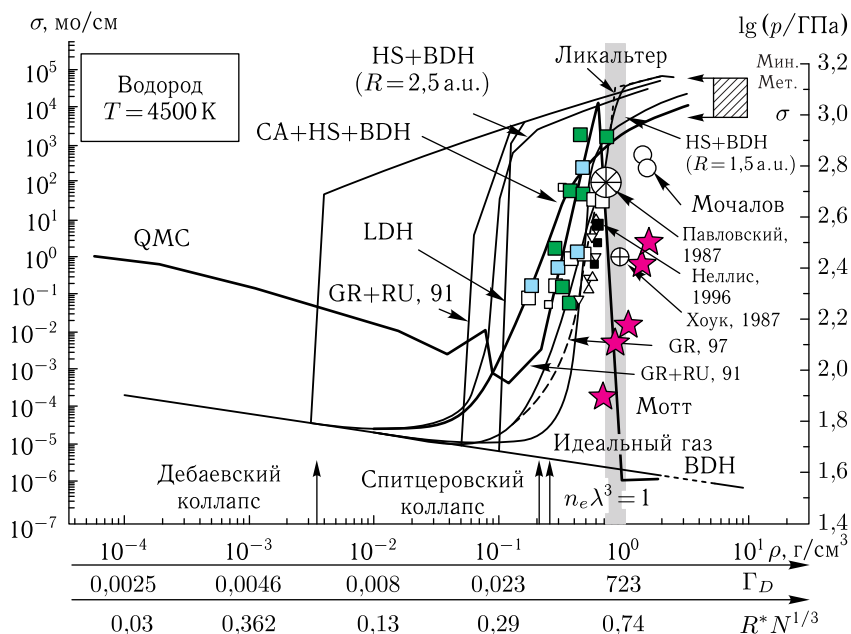


Рис. 64. Ионизация давлением неидеальной плазмы водорода [254–259]. Серым выделена область термодинамического фазового перехода, звездочками — результаты измерения плотности методом импульсной рентгенографии [257], QMC — расчеты квантовым методом Монте-Карло [261–264]

(радиус ячейки Вигнера–Зейтца) при выбранной плотности ρ . Видно, что при плотности $\rho > 0,3 \text{ г/см}^3$ молекулы водорода становятся сравнимыми, а затем меньше сферы Вигнера–Зейтца.

Физически это соответствует сильному перекрытию волновых функций электронов соседних атомов даже в основном энергетическом состоянии. Такое перекрытие соответствует условиям для делокализации [133] электронов и, следовательно, для возможности их квазисвободного движения в плазме. Энергетический спектр и эффективный потенциал ионизации водорода ΔE в зависимости от размера сферы Вигнера–Зейтца представлены в работе [22]. Показано [201, 253], что в процессе сжатия, при уменьшении r_c в условиях эксперимента, происходит уширение энергетических уровней, их трансформация в энергетические зоны с последующим перекрытием этих зон и, как следствие, к уменьшению эффективного потенциала ионизации вещества ΔE .

Полученная таким образом величина ΔE находится в разумном соответствии с соответствующим значением, следующим из экспериментальных измерений температурной зависимости проводимости [23].

Аналогичные данные по измерению проводимости квазиadiaбатически сжатой плазмы были получены для ряда других элементов — He (рис. 65), D_2 , Ar, Xe и смеси водорода с гелием — плазмы атмосферы Юпитера [2, 3, 22, 260].

Для дополнительного изучения эффекта перекрытия электронных оболочек были выполнены эксперименты [266] по квазиadiaбатическому сжатию фуллерена C_{60} , имеющего характерный размер молекулы, значительно превосходящий размер атома водорода (7 Å против 1 Å). Как и ожидалось, давление «металлизации» фуллерена C_{60} оказалось (рис. 66) приблизительно на порядок меньшим, чем у водорода.

Отметим, что модели перехода вещества в проводящее состояние Мотта, Андерсона, Лифшица, Герцфельда, Ликальтера (см. подробнее [133, 237] также предсказывают переходы в близком эксперименту диапазоне параметров.

Как мы уже отмечали, характерной чертой большинства физических моделей неидеальной плазмы является их термодинамическая неустойчивость в области высоких неидеальностей, $\Gamma > 1$ [9, 194, 195, 232, 261–264, 270–273] там, где были запланированы и проведены опыты по динамическому сжатию плазмы [2, 3, 22, 196, 254–257, 274–278, 268, 269]. Эта неустойчивость сильносжатых кулоновских систем соответствует «плазменному» фазовому переходу, предсказанному на упрощенных моделях Вигнером [6], Ландау и Зельдовичем [7], Норманом и Старостиным [9], Эбелингом и др. [23, 133–232], Сомоном и Шабрие [194, 271] и воспроизведенному беспараметрическими методами молекулярной динамики [273] и квантовым методом Монте-Карло [10, 261–267]. Соответствующая область плазменной неустойчивости («дебаевский коллапс»), предсказанная «кольцевым» дебаевским приближением, отмечена на рис. 64 левой вертикальной стрелкой. На рис. 67 приведены расчеты структуры неидеальной водородной плазмы методом Монте-Карло, использующим для учета квантовых эффектов технику интегралов по траекториям [261–264]. Хорошо видно фазовое расслоение плазмы с последующим формированием упорядоченной плазменной структуры в неидеальной плазме.

С целью поиска фазового перехода в реальной электрон-ионной плазме были выполнены эксперименты [257] по взрывному

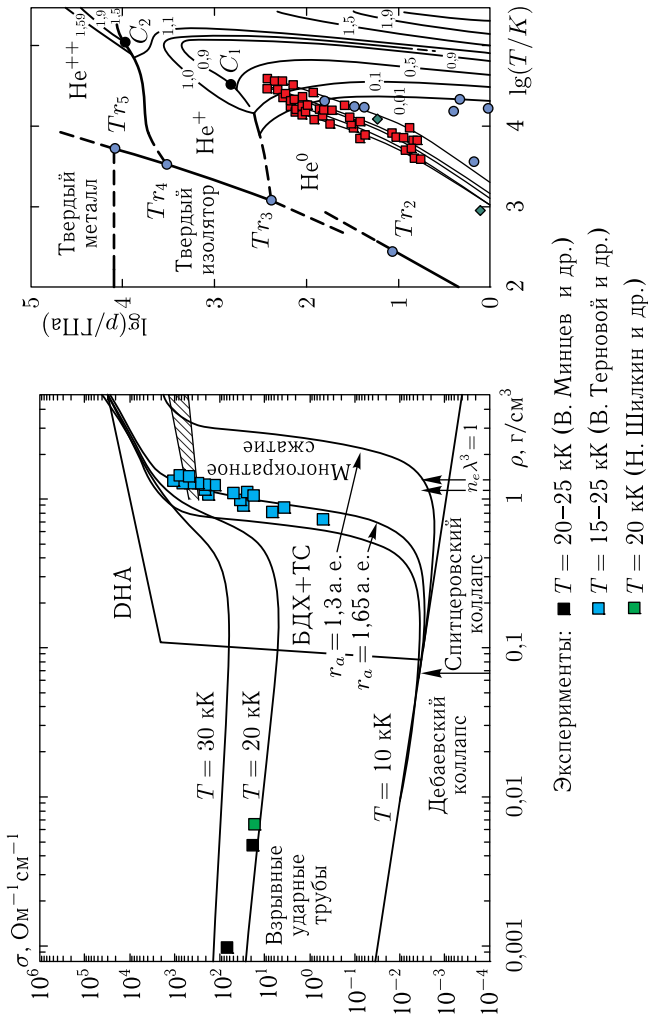


Рис. 65. Фазовая диаграмма и ионизация давлением плазмы гелия [22]

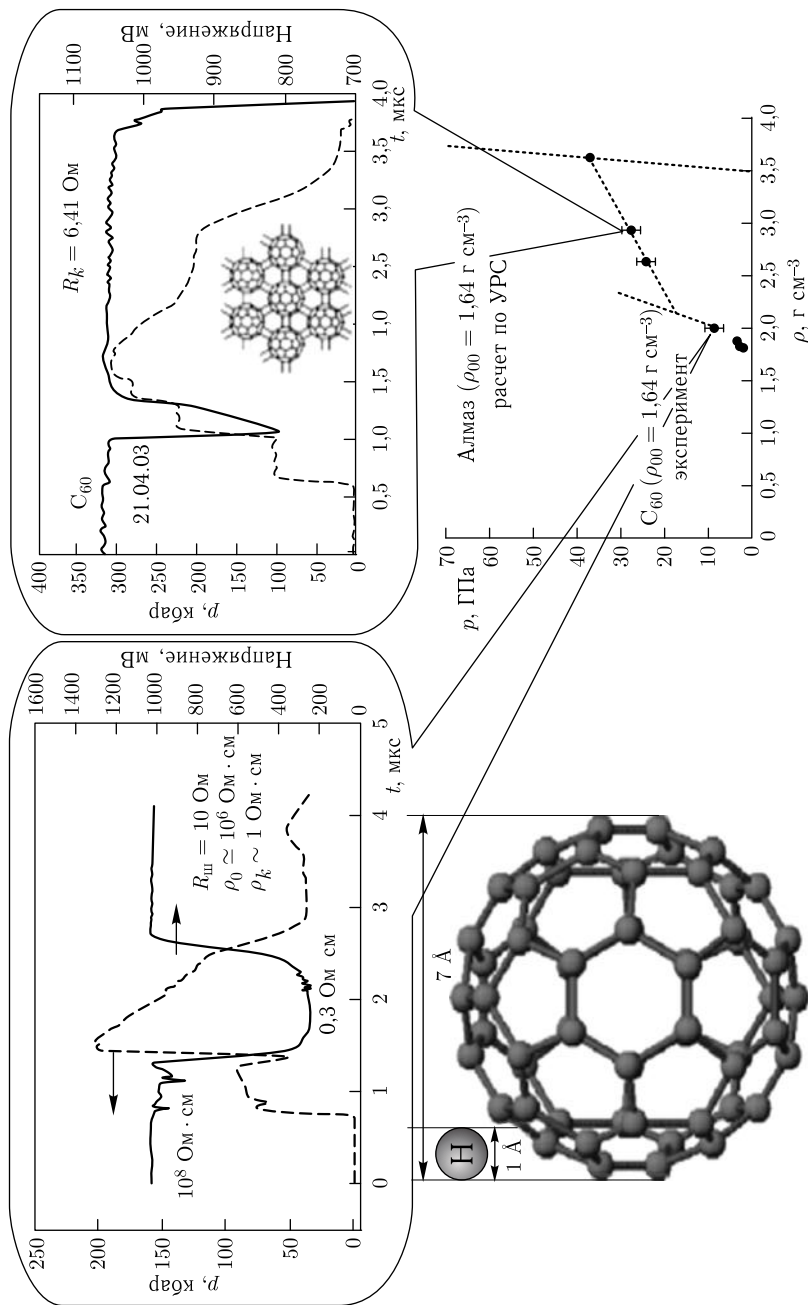


Рис. 66. «Металлизация» фуллерена C₆₀ при высоких динамических давлениях [266]

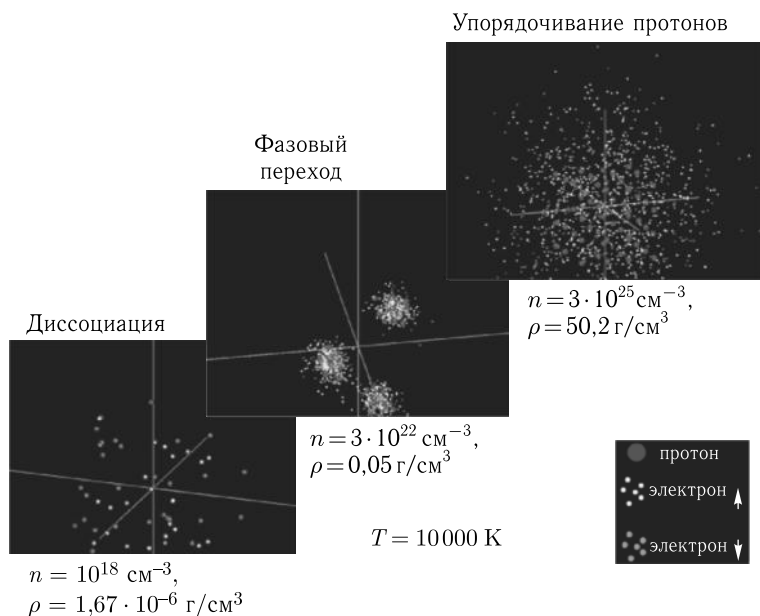


Рис. 67. Упорядоченные структуры неидеальной плазмы водорода в области плазменного фазового перехода. Расчет квантовым методом Монте-Карло [10, 253, 262–264, 267]

квазиизоэнтропическому сжатию дейтериевой плазмы в цилиндрической геометрии с измерением плотности плазмы методом импульсной рентгенографии. Результаты экспериментов показали резкий ($\approx 25\%$) скачок плотности плазмы при давлении $p \approx 1,2$ Мбар как раз в области плотностей, где электрофизические измерения [196, 254–259] уверенно демонстрируют резкий (5–6 порядков) рост электропроводности (см. данные по проводимости на рис. 68) и где расчеты квантовым методом Монте-Карло [10, 261–264] теряют свою устойчивость. Оцененные для этих условий значения параметра неидеальности составляют $\Gamma \approx 150\text{--}200$ при частичном вырождении плазмы, $n\lambda^3 \approx 1$.

Представляется, что полученные термодинамические и электрофизические измерения свидетельствуют об экспериментальной фиксации фазового перехода в неидеальной плазме при ее квазиизоэнтропическом сжатии [15].

Эти экспериментальные данные получили подтверждение в изящных опытах по лазерному нагреву водородной плазмы в алмазных наковальнях [16]. Схема эксперимента по лазерному нагреву плазмы в алмазных наковальнях приведена на рис. 69.

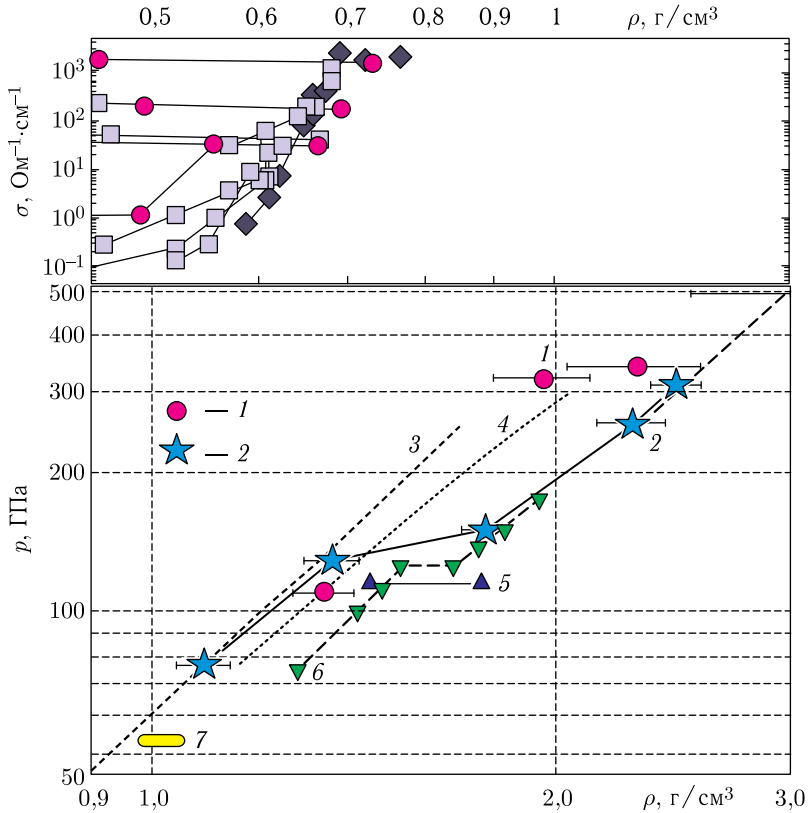


Рис. 68. Изоэнтропическое сжатие дейтерия [15, 280]. Сравнение экспериментальных данных и предсказаний теории. Вверху приведены данные по измерению электропроводности. Обозначения: 1, 2 — эксперименты, 1 — 1972 г. [206]; 2 — 2005 г. [2, 22, 270]; 3–4 — расчеты изоэнтропы дейтерия, 3 — химическая модель плазмы (код SANA-D [22, 270]); 4 — модель «сжимаемого коволюма» [245, 246]; 5–7 — предсказания «плазменного» фазового перехода, 5 — химическая модель плазмы ($T = 2000\text{--}10\,000\text{ K}$) [22, 234]; 6 — метод «волновых пакетов» [WP/MD] (изотерма $T = 1500\text{ K}$) [243, 244]; 7 — метод функционала плотности [DFT/MD] (аномалии УРС при $T \approx 3000\text{ K}$) [240–242]

Результаты эксперимента [16] представлены на рис. 70, где хорошо видно температурное «плато», свидетельствующее о наличии плазменного фазового перехода в том же диапазоне параметров, что и в ударно-волновых опытах [15].

В работе [17] использовался сильноточный импульсный z -пинч для генерации дейтериевой плазмы в мегабарном

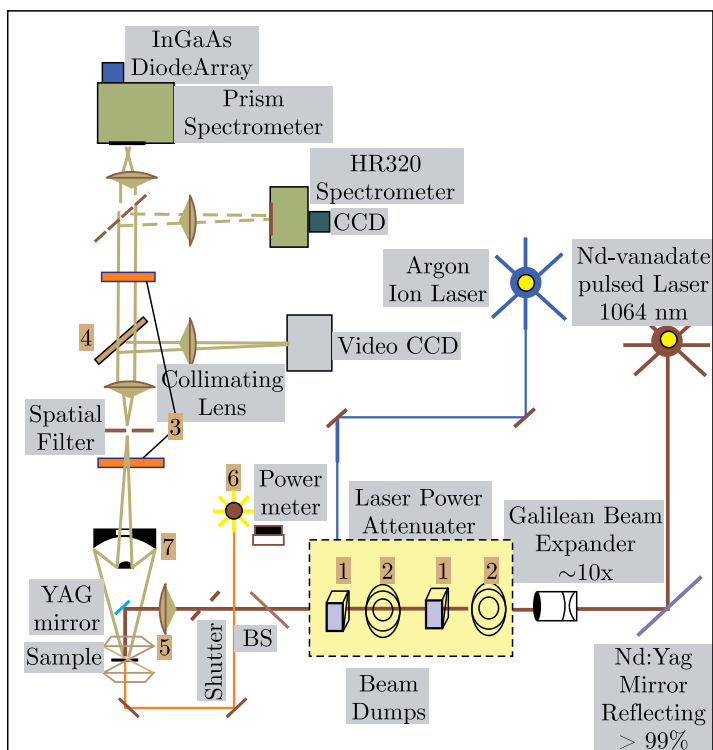


Рис. 69. Плазменный фазовый переход. Нагрев плазмы в алмазных наковальнях [16]

диапазоне давлений. На основе фиксации отражения лазерного излучения от ударно-сжатой плазмы сделан вывод о ее металлизации при динамических давлениях 2,8–3,05 Мбар. Современный вид фазовой диаграммы водорода [16] приведен на рис. 71. Показаны кривые плавления, область плазменного фазового перехода. Даны результаты экспериментов и теоретических расчетов [16], а также положение критических точек.

Эксперимент [15–17] свидетельствует, что в процессе фазового перехода происходит уплотнение плазмы, так, что $\Delta V = V_I - V_{II} > 0$, а фаза II более упорядочена, чем фаза I, $\Delta S = S_{II} - S_I > 0$. В этом случае по уравнению Клапейрона (3):

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} > 0.$$

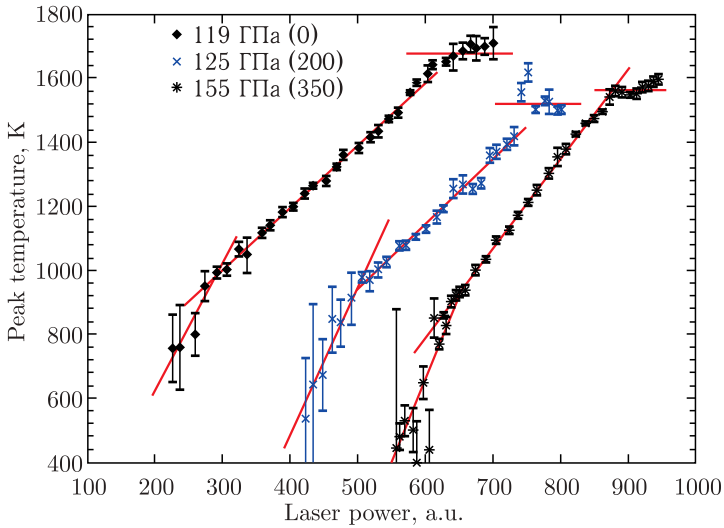


Рис. 70. Результаты измерения температуры плазмы, сжатой в алмазных наковальнях [16]

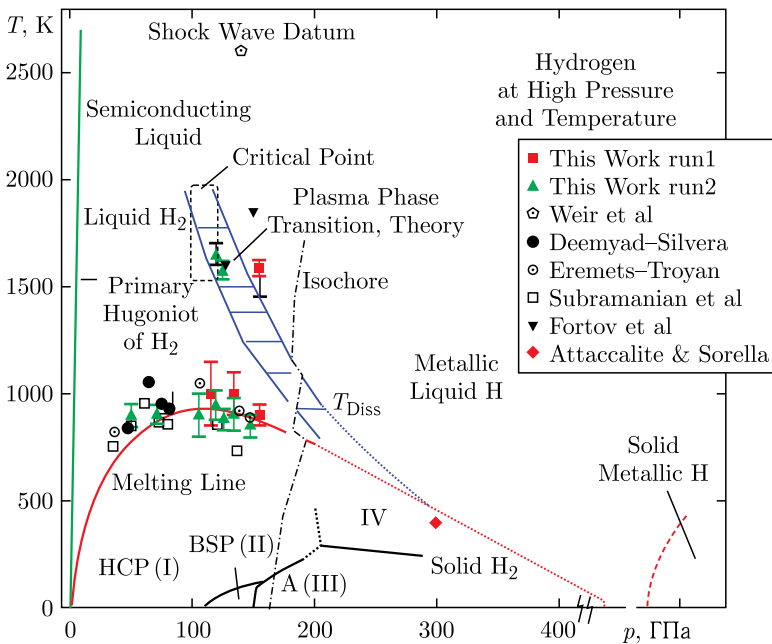


Рис. 71. Фазовая диаграмма водорода. Указаны границы плавления и границы плазменных фазовых переходов [16]

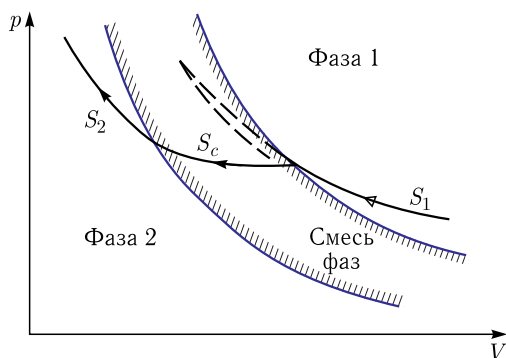


Рис. 72. Термодинамическая схема плазменного перехода в дейтерии [15, 16]

При этом реализация экспериментальной ситуации (рис. 72) приводит к $(\partial V/\partial T)_p < 0$. В соответствии с гл. 2 положение плазменного фазового перехода в p - V -плоскости изображено на рис. 72.

НЕКОНГРУЭНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Рассмотренные выше фазовые превращения относятся к моделям, развитым для описания однокомпонентных систем: водорода, гелия или инертных газов. Очень часто переход к термодинамике смесей осуществляется в рамках упрощенного «приближения аддитивности» (например, [22, 209, 233] и др.).

В этом приближении удельный объем и энтальпия смеси заменяются суммой удельных объемов и энтальпий составляющих при одинаковых давлениях и температуре:

$$V_{\text{H+He}}(p, T) = (1 - Y) V_{\text{H}}(p, T) + Y V_{\text{He}}(p, T),$$

Y — весовая доля He в смеси.

У этой аппроксимации есть важная особенность с точки зрения трансформации фазовых границ [280]. Координаты p - T спинодалей, бинодалей и критической точки ФП из чистых веществ без изменений переносятся на их смесь. То есть итоговая фазовая диаграмма смеси в p - T координатах (а также μ - T и μ - p) является прямой суперпозицией фазовых диаграмм составляющих [268]. Это означает, что все фазовые границы (в смеси $\text{H}_2 + \text{He}$) продолжают оставаться, как в простом веществе, одномерными кривыми p_s - T_s , заканчивающимися традиционного типа критическими точками, $(\partial p / \partial V)_T = 0$; $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ [227, 228, 284]. В общем случае это является неверным и возможно только как исключение [224–230]. На рис. 73 в качестве примера приведена даваемая указанным приближением гипотетическая фазовая диаграмма смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ как суперпозиция из четырех отдельных ФП: двух водородоподобных — плазменного [10, 213] и диссоциативного [239, 329] фазовых переходов и двух ПФП в гелии (по одному на каждую степень ионизации) [10, 22, 232].

Следует отметить, что такая картина является слишком схематичной, так как, по крайней мере, для «плазменных» ФП известно [209], что в реальности присутствие гелия ослабляет

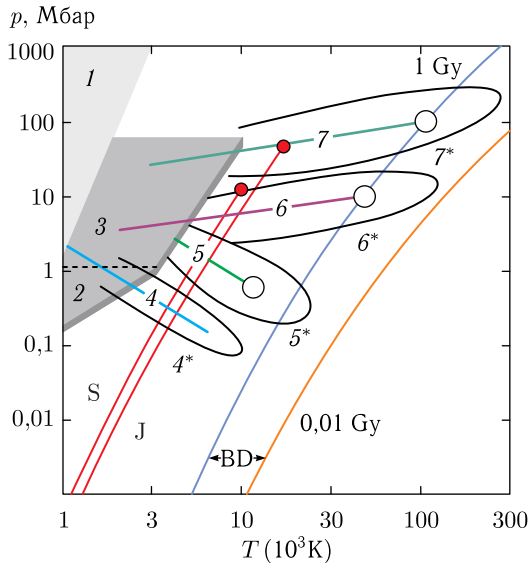


Рис. 73. Фазовая диаграмма смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ в условиях недр астрофизических объектов: J — Юпитер, S — Сатурн, BD — молодые (0,01 Gy) и старые (1 Gy) коричневые карлики (1 и 0,01 млрд лет); 1 — твердый водород, 2, 3 — зоны водород-гелиевой несмесимости (2 — нейтральная жидкость [284]; 3 — плазма [285]); 4, 5, 6, 7 — границы фазовых переходов в смеси в приближении аддитивности $(N + 1)$ (4, 5 — водородоподобные ФП, диссоциативный [329, 239, 241, 242] и плазменный [285]); 6, 7 — гелиеподобные [232] (6 — 1-я ионизация, 7 — 2-я ионизация); \circ — критические точки; \circ^* , 6^* , 7^* — гипотетическое размывание межфазных границ в зоны из-за неконгруэнтности ФП в смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ [286]

склонность к ПФП у водорода (по ДФП нет таких данных), и напротив, присутствие водорода ослабляет склонность к ПФП у гелия. Но следует подчеркнуть, что даже в случаях модельных расчетов смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ [209] фазовые границы смеси по традиции находят спрямлением «петель Ван-дер-Ваальса» по правилу «равных площадей» Максвелла или же по правилу «двойной касательной» [27] и рисуют для различных пропорций He/H_2 как одномерные p - T кривые перехода обычного типа со стандартной критической точкой (точками) [209].

В общем случае свойства фазовых переходов в системах из двух и более химических элементов существенно отличаются от свойств ФП для одного элемента (см. [311]). Главным отличием таких ФП является их неконгруэнтный характер, т. е. расслоение

на фазы с различающейся стехиометрией. При этом наличие многих сортов в описании процесса диссоциации и ионизации не имеет значения. Указанные особенности мы подробно рассмотрим чуть ниже на примере неконгруэнтного испарения в высокотемпературной системе уран–кислород — продукте экстремального (аварийного) нагрева диоксида урана (UO_2), топлива ядерных реакторов [286–288]. Рассмотрим наиболее важные в контексте настоящего обсуждения положения.

В работе [286] подчеркнуто, что указанные особенности неконгруэнтных ФП помимо испарения в системе уран–кислород присущи, в принципе, любым переходам в смесях химических элементов и, в частности, плазменному и диссоциативному ФП в гелий–водородной смеси в недрах планет-гигантов. Выяснение масштаба этого явления и его влияния на эволюцию планет требует проведения систематических расчетов указанного эффекта по методике, описанной в работах [286–288]. Целесообразность таких расчетов обусловлена результатом оценки степени неконгруэнтности одного из вариантов плазменного ФП [233] в смеси $\text{H}_2 + \text{He}$, о чем сообщалось в работе [291]. Полученное отклонение стехиометрии сосуществующих фаз оказалось совпадающим по знаку и сравнимым по величине с наблюдаемой величиной гелиевого обеднения атмосфер Юпитера и Сатурна [229]. Полученный результат оправдывает изучение неконгруэнтности помимо [16, 233] для всех других гипотетических фазовых переходов, предсказанных в водороде и гелии, перенесенных на условия смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ (см. рис. 56–60, 72). Качественный эффект обсуждаемой неконгруэнтности гипотетических фазовых переходов в недрах планет-гигантов показан на рис. 73. Главное предсказываемое изменение — расщепление одномерных в аддитивном приближении водородоподобных и гелиеподобных межфазных границ в двумерные зоны 4*–7*. Вместе с тем следует подчеркнуть, что, помимо неконгруэнтности, переход от чистых H_2 и He к их смеси подавляет масштаб исходных фазовых переходов, т. е. присутствие гелия ослабляет склонность к ПФП у водорода (по ДФП нет таких данных), и напротив, присутствие водорода ослабляет склонность к ПФП у гелия [209]. Это позволяет предположить достаточно сложную структуру финальной фазовой диаграммы смеси в сравнении с простыми схемами, приведенными на рис. 73.

Эффект неконгруэнтности в смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ для условий Юпитера и Сатурна в рамках модели плазменного перехода [233] рассмотрен в работе [289]. Опираясь на табличные результаты

работы [233], восстановлен [289] ряд термодинамических величин водородно-гелиевой плазмы недр Юпитера и Сатурна в диапазоне параметров, соответствующих условиям вблизи границ сосуществования ПФП [233]. С использованием общих термодинамических соотношений, восстановлены характеристики кулоновских и плотностных поправок (так называемые «поправки на неидеальность»). Это дало возможность оценить для этой версии ПФП две неизвестные ранее характеристики:

а) величину скачка электростатического потенциала межфазной границы «плазменного» фазового перехода, в общем случае присущего любому фазовому переходу в равновесных кулоновских системах [290], и

б) характерный масштаб неконгруэнтности ПФП (т. е. различия в стехиометрии сосуществующих фаз) в водород-гелиевой плазме недр Юпитера и Сатурна.

В то время как первая величина — потенциал межфазной границы ПФП оказался в пределах характерного масштаба контактных электрохимических потенциалов [290], т. е. $\Delta\varphi \approx 1\text{--}2$ В (рис. 74), вторая восстановленная величина — неконгруэнтность ПФП [233], применительно к условиям Сатурна и Юпитера, оказалась значительной (рис. 75) и, что важно, совпадающей по знаку и сравнимой по величине с размером экспериментально наблюдаемого «дефицита» гелия в атмосфере планет-гигантов. Согласно данным [229], доля гелия в атмосфере планет-гигантов составляет $Y(\text{He})_{\text{Jupiter}} \approx 0,231$, $Y(\text{He})_{\text{Saturn}} \approx 0,215$. Интересно подчеркнуть, что находившийся (2004–2007 гг.) на орбите Сатурна земной аппарат Кассини имел задачу проверки и уточнения

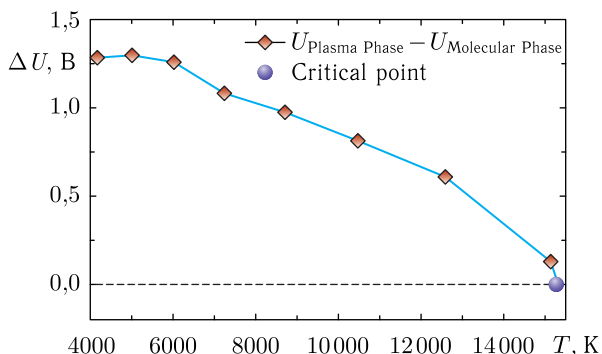


Рис. 74. Потенциал межфазной границы ΔU гипотетического «плазменного» фазового перехода (ПФП) в версии [233] (рис. из [289])

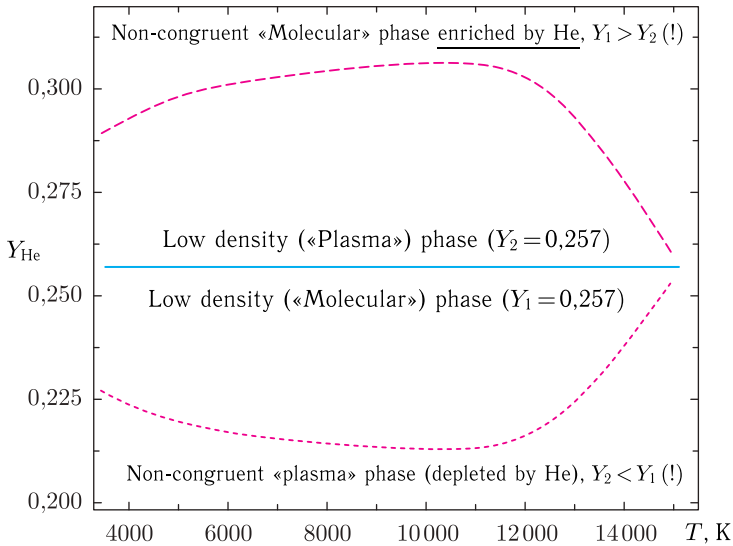


Рис. 75. Неконгруэнтность гипотетического ПФП (в версии [241]) в водород-гелиевой смеси в условиях недр Юпитера и Сатурна ($Y_{\text{He}} \approx 0,257$). Зависимость доли гелия $Y_{\text{He}}(T)$ от температуры для сосуществующих «плазменной» и «молекулярной» фаз [289]

величины вышеупомянутого «дефицита» гелия в атмосфере Сатурна.

Рассмотрим фазовые превращения при высокотемпературном испарении многокомпонентных смесей на примере диоксида урана — основного топлива современной ядерной энергетики [291] (см. также [286–288, 292, 304]).

Знание уравнения состояния (УРС) продуктов нагрева UO_2 необходимо для анализа возможных последствий крупной ядерной аварии на существующих и разрабатываемых на перспективу типах ядерных реакторов. Согласно существующим сценариям такой аварии, реально достижимыми в ее процессе могут быть температуры в несколько тысяч градусов, что соответствует оцениваемым давлениям паров во многие сотни атмосфер. Принципиальной особенностью процесса испарения диоксида урана является его неконгруэнтный характер [304], выражающийся в возможности сосуществования фаз с разной стехиометрией. Следствие этого — возможность резкого кислородного обогащения продуктов испарения диоксида урана, что представляет дополнительную угрозу в ряду гипотетических последствий ядерных аварий.

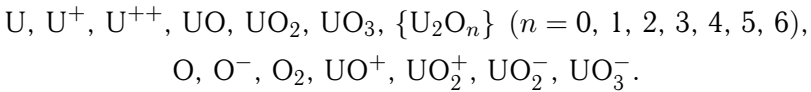
Неконгруэнтный характер испарения является отличительной чертой фазового равновесия в высокотемпературной химически активной неидеальной плазме [286–288]. Неконгруэнтность резко усложняет структуру и свойства высокотемпературной части фазовой диаграммы широкого класса веществ, представляющих собой химические соединения. Проблемы, вытекающие из этого обстоятельства, являются особенно актуальными для теплофизики фазового равновесия во многих объектах ядерной энергетики, таких как диоксид урана, UO_2 , — для действующих реакторов, в особенности для реакторов-размножителей на быстрых нейтронах [288]. Это также важно и для многих разрабатываемых на перспективу ядерных энергоустройств, и прежде всего, для семейства газофазных ядерных реакторов (так называемой схемы «В» [293–296, 333]), в различных вариантах которого в качестве рабочих сред широко представлены смеси урана с различными металлами, водородом и другими веществами [293, 294]. Указанная неконгруэнтность имеет принципиальное значение и для схемы газофазного реактора на гексафториде урана, UF_6 [295, 296]. Согласно принятой сегодня практике, как эксплуатация и модернизация действующих реакторов, так и разработка реакторов перспективных схем должны сопровождаться, помимо расчетно-теоретического и экспериментального исследований штатных режимов, еще и обязательным расчетно-теоретическим (и по возможности экспериментальным) исследованием возможных последствий гипотетических внештатных ситуаций (аварий), включая и их крайние варианты, так называемые «запредельные» ядерные аварии [287].

Рассчитанное в работах [286–292] уравнение состояния предназначено для описания испарения в уран-кислородной смеси как гипо-, так и гиперстехиометрического состава. Разработанная модель, в отличие от моделей [298–301], впервые корректно учитывает указанную выше неконгруэнтность испарения во всем диапазоне температур и, как следствие этого, впервые корректно воспроизводит общую структуру всей фазовой границы, включая области так называемой «ретроградной» конденсации, точки экстремального давления и температуры фазовой границы и, наконец, истинную критическую точку неконгруэнтного испарения. Новое уравнение состояния системы уран-кислород описывает известные свойства жидкого диоксида урана вблизи его температуры плавления и используется далее для экстраполяции термодинамического описания свойств $\text{UO}_{2\pm x}$ в области высоких

температур, включая параметры перехода газ–жидкость в районе его критической точки.

Обе сосуществующие фазы, жидкая и газо-плазменная, описываются в едином представлении как многокомпонентная, сильно взаимодействующая («неидеальная») смесь химически реагирующих атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов.

В непосредственных расчетах термодинамически равновесной системы уран–кислород использовался следующий набор компонентов:



Принципиальным моментом развитого подхода было то, что использование этих же идеально-газовых индивидуальных термодинамических функции компонентов системы уран–кислород экстраполировалось и для расчета химического и ионизационного равновесия в сильно неидеальной системе уран–кислород, соответствующей жидкому диоксиду урана. В реальных расчетах фазового равновесия указанные выше идеально-газовые характеристики дополнялись целым комплексом так называемых «поправок на неидеальность», самосогласованно учитывающих эффекты всего спектра интенсивных межчастичных взаимодействий в системе [293]. Многочисленные и неизвестные заранее параметры межчастичного взаимодействия всех заряженных и нейтральных компонентов системы предварительно оценивались теоретически и затем окончательно корректировались («калибровались») с целью воспроизвести набор известных термодинамических свойств жидкого диоксида урана (плотность, давление паров и др.) в точке плавления ($T = 3120$ К).

Наиболее интересным результатом подхода [286–292] является необычная структура предсказываемой фазовой границы процесса испарения диоксида урана (рис. 76). Результаты расчета демонстрируют принципиальное отличие этой структуры от известных аналогов высокотемпературной фазовой границы в «простых» веществах, например в металлах (см. гл. 5). Это отличие является прямым следствием указанного выше неконгруэнтного характера испарения в неидеальной химически реагирующей плазме, и в частности, в плазме диоксида урана. Главная отличительная особенность этого испарения — резкая зависимость его параметров, как давления паров, так и степени

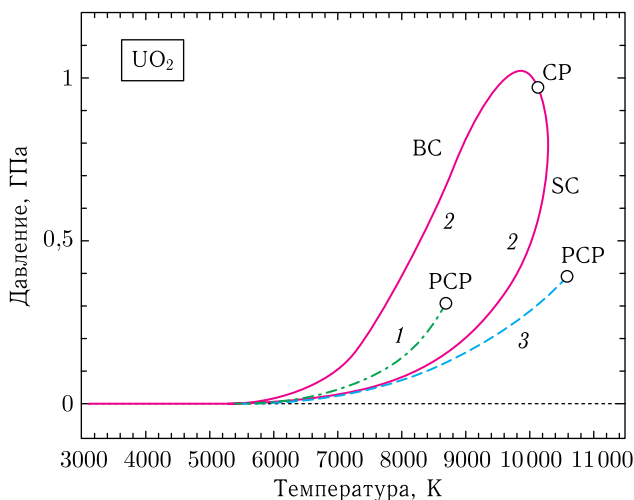


Рис. 76. Фазовая p - T -диаграмма испарения диоксида урана ($\text{UO}_{2,0}$). 1 — кривая принудительно-конгруэнтного равновесия, построенная по стандартному правилу «двойной касательной» ($\text{BC} = \text{SC}$), с псевдокритической точкой (PCP); 2 — истинная граница двухфазной области полностью равновесного неконгруэнтного испарения с кривой кипения (BC), насыщения (SC) и истинной критической точкой (CP) [304, 286, 287]; 3 — полное давление пара на кривой кипения и псевдокритическая точка (PCP) по данным [299–301] (расчет по теории «значимых структур»)

их кислородного обогащения, от скорости испарения [302]. На языке термодинамики это эквивалентно расщеплению единой прежде зависимости давления насыщенных паров от температуры, $p_{\text{sat}}(T)$, на две различающиеся границы: кривая кипения (boiling curve — BC) и кривая насыщения (saturation curve — SC) (рис. 76).

Первая граница (BC) соответствует равновесию (химическому, ионизационному и фазовому) жидкого диоксида урана стехиометрического состава, $\text{UO}_{2,0}$, с нестехиометрической (обогащенной кислородом) паровой фазой, UO_{2+X} ($X \geq 0$). Динамически это соответствует режиму медленного, полностью термодинамически равновесного испарения $\text{UO}_{2,0}$, наиболее близкому к режиму, который действительно должен реализовываться в процессе гипотетической аварии на ядерном реакторе. Вторая граница (SC), напротив, соответствует равновесию паровой фазы стехиометрического состава, $\text{UO}_{2,0}$, с нестехиометрическим (кислородно-обедненным) жидким UO_{2+X} ($X \leq 0$).

Динамически это соответствует режиму сверхбыстрого принудительно-конгруэнтного режима лишь частично равновесного испарения, при котором стехиометрия испаряемого материала не успевает измениться («Forced Congruent Mode» — FCM) [237].

Непосредственным следствием неконгруэнтного характера испарения в диоксиде урана является примечательно высокий уровень максимального давления паров (рис. 76).

Другим важным следствием, предсказываемым настоящей теорией, является чрезвычайно высокая степень максимального кислородного обогащения паровой фазы, находящейся в равновесии с кипящим диоксидом урана стехиометрического состава, $\text{UO}_{2,0} \{ \max (\text{O/U})_{\text{BC}} \approx 7 \text{ при } T \approx 8000 \text{ K} \}$.

Еще одно важное следствие, предсказываемое настоящей теорией, — необычная форма фазовой диаграммы неконгруэнтного испарения в координатах энтальпия–температура, опять-таки существенно отличной от аналогичной H – T -диаграммы испарения «обычных веществ». Наиболее яркой особенностью здесь является немонотонная зависимость от температуры для аналога теплоты испарения, $Q_{\text{vap}} \equiv H(T)_{\text{vap}} - H(T)_{\text{liquid}}$. Все перечисленные выше особенности крайне важны для приложений, связанных с проблемой ядерной безопасности [297].

Достоинством данного теоретического подхода является возможность единого и самосогласованного описания УРС сильно взаимодействующей системы уран–кислород в окрестности истинной критической точки неконгруэнтного фазового перехода. Свойства этой критической точки, как и весь фазовый переход в целом, принципиально отличаются от свойств критической точки «обычного» фазового перехода газ–жидкость, которой соответствует выполнение стандартных условий:

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0 \right].$$

В частности, изотермическая сжимаемость системы в критической точке неконгруэнтного фазового перехода не стремится к бесконечности, а оказывается близкой к идеально-газовому значению, $(\partial \ln p / \partial \ln V)_T \approx 1 \neq 0$. Определяющим же признаком критической точки неконгруэнтного фазового перехода является потеря положительной определенности матрицей $\| \partial \mu_i / \partial n_j \|$ (μ_i и n_i — химический потенциал и концентрация i -го сорта частиц).

Настоящая модель предсказывает следующие параметры этой критической точки:

$$\begin{aligned}
 T_{\text{кр}} &\approx 10\,120 \text{ К}, & p_{\text{кр}} &\approx 965 \text{ МПа}, & \rho_{\text{кр}} &\approx 2,61 \text{ г/см}^3, \\
 S_{\text{кр}} &\approx 1,64 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}, & \Gamma_{\text{D}} &\equiv e^2/kTR_{\text{D}} \approx 1,2, \\
 C_p &\approx 1,8 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}, \\
 \beta_T &\equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \approx 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ 1/бар}, \\
 \alpha_p &\equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_p \approx 5,15 \cdot 10^{-4} \text{ 1/К}.
 \end{aligned}$$

Методом импульсного нагрева были получены интересные результаты по измерению давления паров неконгруэнтно испаряющегося диоксида урана [309]. Детали экспериментальной техники и специальных приемов, использованных для проведения корректных измерений, подробно обсуждаются в работе [305]. Теоретический анализ [289] привел к выводу, что в свете существенной неконгруэнтности испарения диоксида урана давление пара, измеренное в эксперименте [149–254], соответствует условиям не полностью равновесного (квазистационарного) режима кипения, а, напротив, режиму быстрого «форсировано конгруэнтного» испарения. На языке термодинамических режимов неконгруэнтного испарения это соответствует режиму насыщения, т. е. равновесию кислородно-обедненной жидкости с паром диоксида урана строго стехиометрического состава ($O/U = 2,00$) (см. рис. 76). Сравнение результатов эксперимента [305] с результатами расчета по описанной выше теоретической модели [287] подтверждает этот вывод и служит дополнительным доводом в пользу адекватности построенного уравнения состояния высокотемпературной системы уран–кислород (диоксида урана). Это сравнение приведено на рис. 77.

Неконгруэнтный сценарий фазового перехода, описанный выше на примере неконгруэнтного испарения в системе уран–кислород [291], является общим правилом для всех фазовых переходов в системе из двух и более химических элементов [335, 336, 311]. Это справедливо, в частности, для гипотетического плазменного фазового перехода в гелий–водородной смеси планет-гигантов Юпитера и Сатурна [286, 280] (рис. 75). Это тем более справедливо [337, 311] и для двух активно изучаемых в последние десятилетия типов фазовых переходов в нейтронных звездах — перехода типа газ–жидкость в плотной адронной

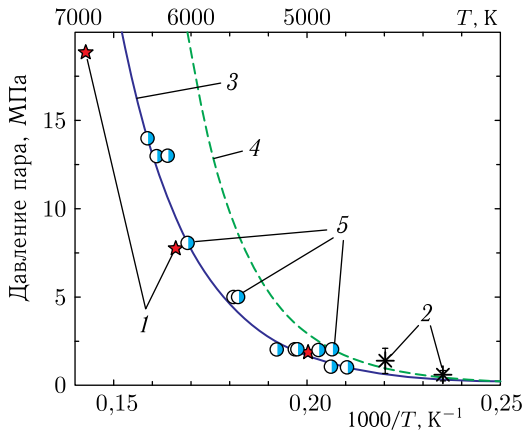


Рис. 77. Фазовая диаграмма давление–температура неконгруэнтного испарения диоксида урана ($\text{UO}_{2,0}$) [286]. Сравнение теоретических расчетов с результатами измерений: 1 — граница кипения в «ампульном» эксперименте [307–309]; 2 — граница кипения в эксперименте с лазерным нагревом [310]; 3 — расчетная граница неконгруэнтного кипения жидкой фазы $\text{UO}_{2,0}$ по результатам [286–288]; 4 — расчетная граница неконгруэнтного насыщения газовой фазы с $O/U = 2,0$ по результатам [286–288]; 5 — граница насыщения газовой фазы в эксперименте ИВТАН с лазерным нагревом [305, 306]

коре нейтронной звезды и кварк-адронного фазового перехода в так называемых «гибридных» звездах с кварковым ядром и адронной оболочкой (см., например, [22]). Кварк-адронный фазовый переход (деконфайнмент) также актуален при ультравысоких плотностях энергии, возникающих при столкновениях тяжелых ионов, разогнанных в коллайдерах до околосветовых скоростей (см. подробнее [2, 22] и содержащиеся там ссылки). Ряд черт, характерных для неконгруэнтных фазовых переходов, был изучен для перехода типа газ–жидкость в так называемой асимметричной ядерной материи еще в [340]. В работе [13] была впервые рассчитана характерная бананообразная форма p – T -границы этого фазового перехода (рис. 78) с практически идентичной структурой — границы неконгруэнтного перехода газ–жидкость в химически реагирующих продуктах разложения диоксида урана (сравни с рис. 76).

Универсальность неконгруэнтного сценария фазового перехода подчеркивалась и обсуждалась в работах [337] применительно к кварк-адронному фазовому переходу в нейтронных звездах и в работах [335, 336, 338] применительно к деконфайнменту

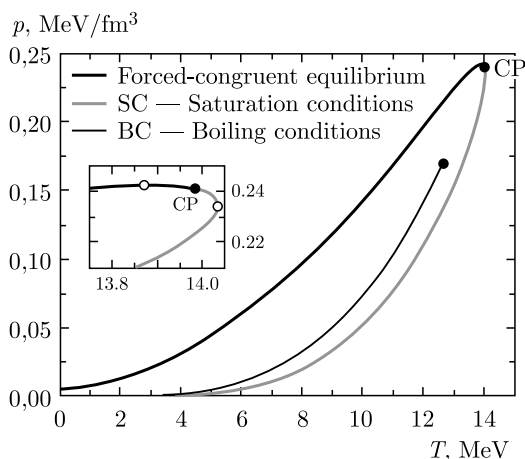


Рис. 78. p - T -граница неконгруэнтного перехода газ-жидкость в асимметричной ядерной материи в коре нейтронной звезды [13]. Тонкая линия — форсированно-конгруэнтное равновесие с псевдокритической точкой; BC, SC и CP — соответственно отдельные границы кипения жидкой фазы (BC), насыщения фазы (SC) и критическая точка неконгруэнтного равновесия; на вставке — структура границы двухфазной области в окрестности критической точки с точками максимума температуры («крикондентерм») и давления («криконденбар»)

в продуктах высокоэнергетических соударений релятивистских ионов в суперколлайдерах. На рис. 79 из [337] показана предсказанная двумерная структура границы неконгруэнтного кварк-адронного фазового перехода в переменных: температур-барионный химический потенциал.

Реальная неконгруэнтная структура границы двухфазной области кварк-адронного фазового перехода была рассчитана в работах [13, 341] с использованием модели единого уравнения состояния асимметричной кварк-адронной системы. Двумерная неконгруэнтная структура этой границы показана на рис. 80. Следует подчеркнуть аномальность падающей p - T -границы форсированно-конгруэнтного сценария перехода ($dT/dp < 0$) вместо растущей p - T -зависимости для стандартного (ван-дер-ваальсова) сценария. Характерные особенности этого аномального семейства фазовых переходов изучались в работах [339, 342], где для этого семейства был предложен термин «энтропийные» фазовые переходы в отличие от стандартных («энтальпийных») фазовых переходов. Важные последствия аномальности термодинамики в двухфазной области кварк-адронного фазового перехода

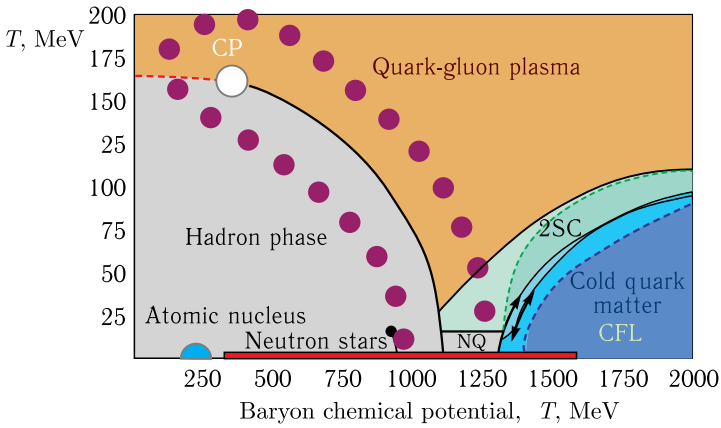


Рис. 79. Гипотетическая двумерная структура границы неконгруэнтного кварк-адронного фазового перехода (пунктир) в сравнении с общепринятой одномерной (форсированно-конгруэнтной) структурой этого перехода с граничной («концевой») псевдокритической точкой (CP) [337, 338]

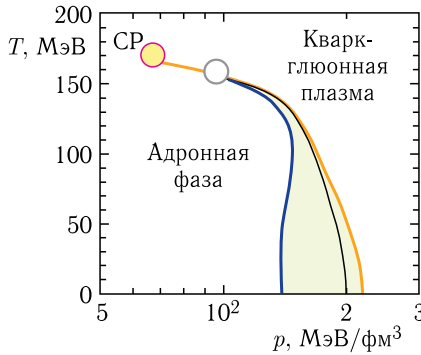


Рис. 80. Неконгруэнтная структура границы двухфазной области кварк-адронного фазового перехода, рассчитанная на основе уравнения кварк-адронной «смеси» [341]. Одномерная тонкая линия — граница кварк-адронного перехода и концевая (псевдокритическая) точка в форсированно-конгруэнтном сценарии; синяя и красная линии — соответственно начало деконфайнмента кварков в адронной фазе и граница начала адронизации кварк-глюонной плазмы, соединяющиеся в критической точке (CP) неконгруэнтного перехода [13]

изучались в приложении и к астрофизике компактных звезд в работе [343]. Аномальные свойства термодинамики вещества в зоне фазовых переходов с падающей p - T -зависимостью подробно рассмотрены в гл. 8.

Глава 8

НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ В p - V -ПЛОСКОСТИ

Возможности ударно-волнового и изоэнтروпического сжатия вещества определяются знаком и величиной термодинамических производных (см. гл. 2). При этом для большинства веществ коэффициент термического расширения $(\partial V/\partial T)_p > 0$, хотя возможен и иной знак этого коэффициента, $(\partial V/\partial T)_p < 0$.

Если же $(\partial V/\partial T)_p$ меняет знак в рассматриваемой области параметров, то возникают трудности, связанные с неоднозначностью представления термодинамических состояний в p - V -плоскости [22]. Это приводит для термодинамически равновесных систем к возможности пересечения изоэнтроп в p - V -плоскости (рис. 81) без нарушения второго начала термодинамики в формулировке Планка-Кельвина [312–315]. Для сред с переменным коэффициентом теплового расширения возможна неоднозначность представления состояний в p - V -плоскости, что заставляет здесь специально рассмотреть этот вопрос.

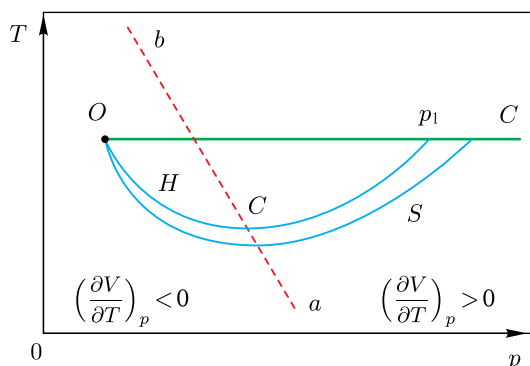


Рис. 81. Ударная волна с падением температуры: на ab $(dV/dT)_p = 0$; H — ударная адиабата; S — изоэнтропа [22, 23]

Равновесные состояния однокомпонентной системы представляются в пространстве трех переменных двумерной параметрической поверхностью (уравнение состояния), и различные равновесные термодинамические процессы изображаются на этой поверхности соответствующими кривыми (см. рис. 9–11). На такой поверхности изоэнтропы не могут пересекаться без нарушения второго начала термодинамики [27]. Это доказывается [312–315] с помощью пфаффовых дифференциальных уравнений для изоэнтропы [257]. Однако в проекции на p - V -плоскость пересечения изоэнтроп оказываются возможными, что связано с неудачным выбором этой пары переменных.

В работе [313] сформулированы достаточные условия выбора однозначных термодинамических координат: такими координатами являются пары (T, p) , (T, V) , (S, p) , (S, V) [27]. Неоднозначными являются (p, V) - и (T, S) -переменные, широко используемые для анализа термодинамических процессов [1, 22, 27] и доказательства теорем в термодинамике [1, 27].

Рассмотрение процессов в данных переменных приводит, как известно, к ряду парадоксов. Так, Зоммерфельдом был предложен цикл Карно для воды при температуре около 4°C ; в результате этого цикла производилась полезная работа с использованием тепла от одного источника [314]. Дело в том, что вода при атмосферном давлении имеет максимум плотности для температур около 4°C , что очевидным образом нарушает однозначность представлений термодинамических состояний в p - V -плоскости. Отметим, что в динамических экспериментах термодинамические состояния регистрируются вполне однозначно, так как, наряду с p, V , определяется и внутренняя энергия E . Также однозначно определяется по этим переменным и равновесная температура [22].

В средах, имеющих переменный знак $(\partial V/\partial T)_p$, возможно образование ударных волн с падением температуры [5, 22]. На рис. 81 схематически представлены изоэнтропа и адиабата Гюгонио для случая, когда в среде перед ударной волной $(\partial V/\partial T)_p < 0$. Если состояния за фронтом лежат в области $(\partial V/\partial T)_p > 0$, то возможные режимы ударных волн с понижением температуры соответствуют участку с p_1 на рис. 79. При этом давление, плотность и энтропия в ударной волне возрастают. Анализ данных режимов для воды (было использовано эмпирическое уравнение состояния) показывает [315, 316], что такая

ударная волна во всех отношениях (кроме скачка температуры) аналогична обычному ударному разрыву.

По-видимому, первое экспериментальное наблюдение ударных волн с падением температуры было представлено в работе [317], где измерения теплового излучения, выходящего из жидкого азота, сжатого падающей и отраженной ударными волнами, показали неубывание температуры отраженной ударной волны. В работах [316, 317] этот эффект связывается с закачкой значительного количества энергии во внутренние степени свободы в области высокотемпературной диссоциации азота.

Последующие измерения, к сожалению, не подтвердили этот интересный эффект [318].

На рис. 30–32 приведены участки адиабат Гюгонио в области фазовых переходов. Наблюдаемое падение температуры (рис. 30–32) связано с пересечением ударной адиабаты и фазовой границы и не связано с отрицательным термическим расширением. Результаты измерений яркостной температуры ударно-сжатого кварца (рис. 82 [319]) свидетельствуют о падении T в области плавления.

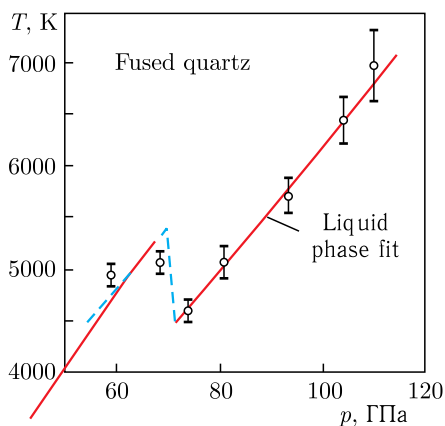


Рис. 82. Измеренная температура кварца в зависимости от давления [319]

Попытки поиска термодинамических аномалий на основе полупирических уравнений состояния были предприняты в работе [320], где были предсказаны режимы ударных волн с падением T (см. рис. 84). К сожалению, (рис. 83, 84) последующие эксперименты [321] не позволили пока что увидеть этот эффект при $(\partial V/\partial T)_p < 0$.

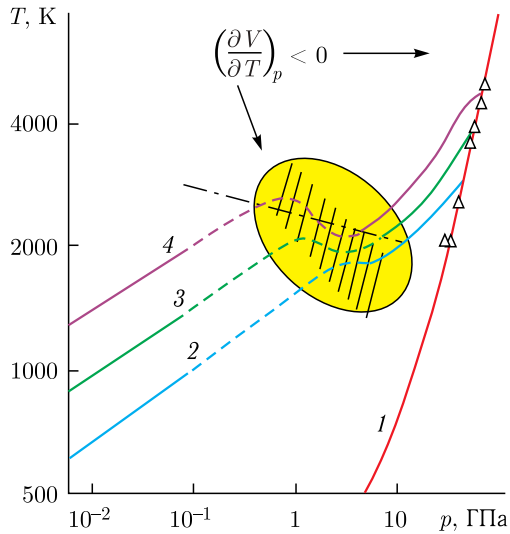


Рис. 83. Фазовая p - T -диаграмма воды. 1 — ударная адиабата; 2, 3, 4 — изоэнтропы с $S = 6, 7, 8$ Дж/(гК) соответственно; штриховка — область отрицательных значений x, y и α ; штрихпунктир — ориентировочная линия фазового перехода; Δ — экспериментальные значения температуры [320]

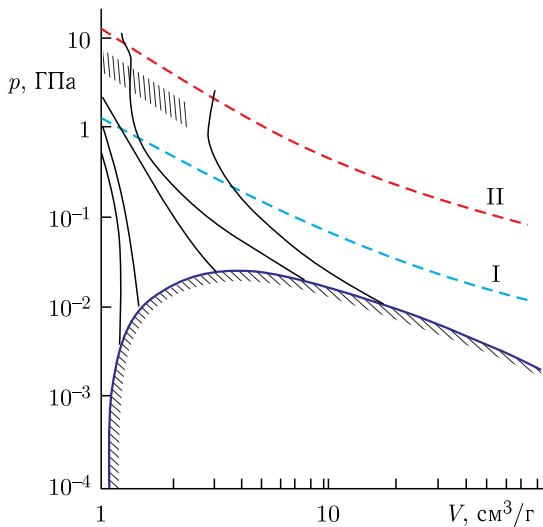


Рис. 84. Ударные адиабаты воды с начальными состояниями на линии равновесия жидкость–пар. I — изотерма, $T = 1300$ К; II — изотерма, $T = 6000$ К; штриховкой выделена область аномального сжатия [320]

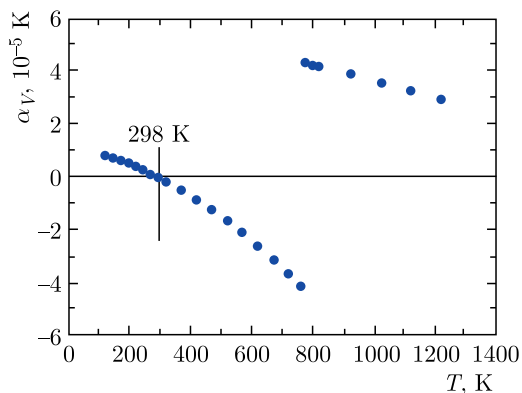


Рис. 85. Термическое расширение ферроэлектрика PbTiO_3 [324]

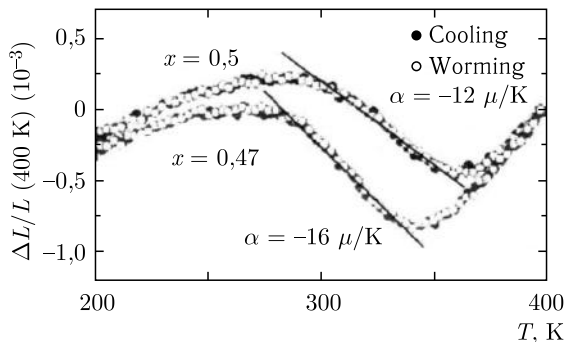


Рис. 86. Термическое расширение магнетика $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{W})$ [324]

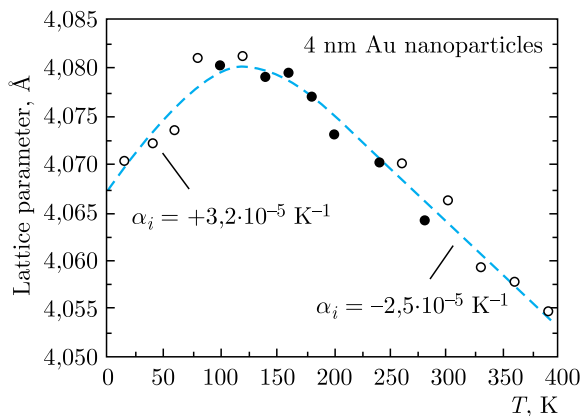


Рис. 87. Термическое расширение наночастиц золота [324]

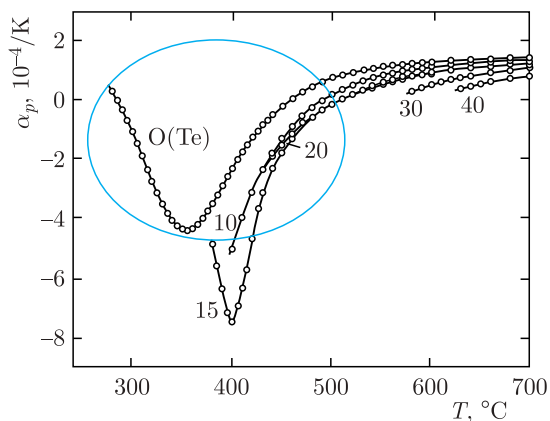


Рис. 88. Термическое расширение переохлажденного сплава GeTe [325]

Имея в виду продолжающиеся поиски аномальных ударных волн, отметим, что в последнее время средам с отрицательным значением коэффициента теплового расширения уделяется все больше внимания [322]. Это связано с их применением в композитных структурах, высокоточных зеркалах, волоконных световодах и лазерах, устройствах электроники и наполнителях в стоматологии и даже в газовых турбинах новых поколений. Толчок подобным исследованиям дала работа по ZrW_2O_8 (см. [323] и содержащиеся там ссылки). Сегодня сотни таких материалов уже открыты и используются на практике. Рассматриваются различные механизмы обсуждаемых здесь термодинамических аномалий: фазовые переходы, особенности фононных мод, магнитные переходы, наноструктурные особенности, переменные конфигурации зарядов и т. п. На рис. 85–87 приведены примеры сред с термическими аномалиями [322–325].

Наряду с приведенными на рис. 88 [325] особенностями сплава GeTe, следует обратить внимание на аномалии жидкости — H_2O (277–273 K), растворы кремния (1273–1823 K), жидкие сплавы $Ge_{15}Te_{85}$ (573–722 K).

Список сред — кандидатов на проявление термодинамических аномалий при ударном сжатии со временем будет только расти.

Заключение

Связь термодинамических свойств вещества с динамикой его ударного и изоэнтропического сжатия обширна, нетривиальна и многообразна. Зачастую она не сводится к «плавным» количественным трансформациям, а проявляется в новых качественных эффектах типа ударных волн разрежения, многоволновых структурах, неустойчивых режимах и иных явлениях, значительная часть которых далека сейчас от понимания и экспериментальной реализации.

Автор будет считать свою задачу выполненной, если книга заинтересует молодых людей нового поколения этой увлекательной тематикой — современной физикой высоких плотностей энергии.

Я буду искренне благодарен читателям за замечания по существу и форме изложения.

Я хочу выразить благодарность Игорю Львовичу Иосилевскому за стимулирующие дискуссии, без которых книга не появилась бы на свет. Также хочу поблагодарить Павла Ремировича Левашова, Игоря Владимировича Ломоносова, Льва Рувимовича Фокина за помощь в работе и Наталью Ивановну Соколову, взявшую на себя тяжелый труд по подготовке рукописи к печати.

Абрамцево, Московская область

Июнь 2018 г.

Список литературы

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. Форттов В.Е. Физика высоких плотностей энергии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 3 изд., испр., 2009.
Fortov V.E. Extreme states of Matter / 2nd Ed., Switzerland: Springer, 2016.
3. Мочалов М.А., Ильякаев Р.И., Форттов В.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107, С. 3173.
4. Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Симоненко В.А., Форттов В.Е. // УФН. 1993. Т. 163, № 5. С. 1–34.
5. Форттов В.Е. Ударные волны на земле и в космосе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1918.
6. *Wigner E.P., Huntington H.B. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 764–770.*
7. Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 32.
8. Абрикосов А.А. // *Astronomy Zh.* 1954. V. 31, № 34. P. 112.
9. Норман Г.Э., Старостин А.Н. // ТВТ. 1970. Т. 8, № 2. С. 413.
10. *Ebeling W., Fortov V., Filinov V. Quantum Statistics of Dense Gases and Nonideal Plasmas. Switzerland: Springer, 2017.*
11. *Minakov D.V., Levashev P.R. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 223512. DOI: 10.1063/1.482199.*
12. *Lorenzen W., Holst B., Redmer R. // Phys. Rev. Lett. B. 2010. V. 82. P. 195107.*
13. *Hempel M., Dexheimer V. et al. // Phys Rev. C. 2013. V. 88. P. 014906.*
14. *Gryaznov V., Iosilevskiy I. // J. Phys. A. 2009. V. 42. P. 214007.*
15. *Fortov V.E., Ilkaev R.I., Mochalov M.A. et al. // PRL. 2007. V. 99. P. 185001.*
16. *Dzyabura V., Zagho M., Silvera I.F. PNAS. 2013; <https://doi.org/10.1073/pnas.1300718110>.*
17. *Knudson M.D., Desjarlais M.P. et al. // Science. 2015. V. 348, № 242. P. 1455.*
18. Киржниц Д.А. Лекции по физике. М.: Наука, 2006.
19. *McWilliams Spaulding D.K. et al. // Science. 2012. V. 338. P. 1330–1333.*
20. Ломоносов И.В., Форттова С.В. // ТВТ. 2017. Т. 55, № 4. С. 596–626.

21. *Medvedev A.B.* // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2014. V. 50. № 4. P. 463.
22. *Фортвов В.Е.* Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012; *Fortov V.E.* Thermodynamics and Equations of State. New Jersey, London, Singapore: World Sci., 2016.
23. *Фортвов В.Е.* // ТВТ. 1972. Т. 10, вып. 1. С. 168–180.
24. *Horie Y.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1967. V. 28. P. 1569–1574.
25. *Davison L., Graham R.A.* // Phys. Rept. 1979. V. 55. P. 256–268.
26. *Bernier H.* Научный доклад в ФИХФ. Черноголовка, 1978.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 5-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
28. *Кормер С.Б.* // УФН. 1968. Т. 94, вып. 4. С. 641–689.
29. *Стишов С.М.* // УФН. 1968. Т. 96, вып. 3. С. 467–496.
30. *Урлин В.Д.* // ЖЭТФ. 1965. Т. 49, вып. 2. С. 485–492.
31. *Копуикхов А.В., Likhachev A.P., Oparin A.M., Anisimov S.I., Fortov V.E.* // J. Exp. Theor. Phys. 2004. V. 98, № 4. P. 811–819.
32. *Копуикхов А.В., Likhachev A.P., Fortov V.E.* // High Temperature. 2015. V. 53, № 5. P. 622–626.
33. *Kahl G.D., Mylin D.C.* // Phys. Fluids. 1969. V. 12. P. 2283–2294.
34. *Галин Г.Я.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119, № 3. С. 1106–1110; Т. 120, № 4. С. 730–733.
35. *Сидоренко А.Д.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178, № 4. С. 818–821.
36. *Разоренов С.В., Канель Г.И., Фортвов В.Е.* // УФН. 2007. Т. 177, № 8. С. 809–830.
37. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях М.: Наука, 1968.
38. *Забабахин Е.И., Симоненко В.А.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. С. 1317–1321.
39. *Курант З., Фридрихс К.* Сверхзвуковое течение и ударные волны. М.: ИЛ, 1950.
40. *Swan G.W., Fowles G.R.* // Phys. Fluids. 1975. V. 18. P. 28–32.
41. *Иванов А.Г., Новиков С.А., Гарасовер Ю.И.* Физика твердого тела. 1962. Т. 4, вып. 1. С. 249–256.
42. *Кутателадзе С.С., Борисов А.А., Накоряков В.Е.* // ДАН СССР. 1980. Т. 252, № 3. С. 595–597.
43. *Bennett G.D., Kahil & E.H. Wedemeyer,* Exploding Wires. V. 3 / Ed. W.C. Chase. New York: Plenum, 1964. P. 65; *ibid.* 1968. V. 4. P. 1.
44. *Raxton G.W.* // Phys. Fluids. 1967. V. 10. P. 2360–2378.
45. *Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
46. *Глузман В.Д., Канель Г.И., Лоскутов В.Ф., Фортвов В.Е., Хорев И.Е.* // Проблемы прочности. 1985. № 8. С. 52.

47. Дьяков С.П. // ЖЭТФ. 1954. Т. 27, вып. 1. С. 288–304.
48. Кузнецов Н.М. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88, вып. 2. С. 470–493.
49. Кузнецов Н.М. // УФН. 159. С. 493, 1989
50. Иорданский С.В. // Прикладная математика и механика. 1957. Т. 21, вып. 1. С. 465–476.
51. Freeman N.S. // Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 228. P. 341–357.
52. Конторович В.М. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33, вып. 5. С. 1525–1528.
53. Erpenbek J.J. // Phys. Fluids. 1962. V. 5. P. 1181.
54. Swan G.W., Fowles G.R. // Phys. Fluids. 1975. V. 18. P. 28–32.
55. Fowles G.R. // Phys. Fluids. 1976. V. 19. № 1. P. 227–233.
56. Сахаров А.Д., Зайдель Р.М., Минеев В.Н. и др. // ДАН СССР. 1964. Т. 159, № 5. С. 1019–1022.
57. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Гидродинамика. Т. 6. М.: Наука, 1986. 6-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2015.
58. Konyukhov A.V., Likhachev A.P., Fortov V.E., Anisimov S.I., Oprarin A.M. // JETP Lett. 2009. V. 90, № 1. P. 25–31.
59. Плешанов А.С. // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4. С. 95–102.
60. Минеев В.Н., Савинов Е.В. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52, вып. 3. С. 629–636.
61. Фортвов В.Е. // ЖТФ. 1972. Т. 42, вып. 2. С. 333–335.
62. Griffith R.W., Sanderman R.J., Horhung H.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1976. V. 9. P. 1681–1687.
63. Тукамаев Г.К. // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6, вып. 20. С. 1239–1244.
64. Fortov V.E., Ni A.L., Sugak S.A. // 8th Intern. Colloq. on Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems. Minsk, 1981. P. 138–140.
65. Ни А.Л., Сугак С.Г., Фортвов В.Е. // ТВТ. 1986. Т. 24, вып. 3. С. 564–569.
66. Konyukhov A.V., Likhachev A.P., Fortov V.E. // High Temperature. 2015. V. 53, № 5. P. 622–626.
67. SESAME Report on the Los Alamos Equation of States Library. 1983. Report LASL-83-4.
68. Конюхов А.В., Лихачев А.П., Фортвов В.Е. // ТВТ. 2015. Т. 53, № 5, С. 658–663.
69. Lomonosov I.V., Tahir N.A. Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 10195.
70. Фортвов В.Е. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества // УФН. 2007. Т. 177, № 4.
71. Белоцерковский О.М., Конюхов А.В. // ЖВМ и МФ. 2002. Т. 42. P. 235.
72. Fortov V., Yakubov I., Khrapak A. Physics of Strongly Coupled Plasma. Oxford: Clarendon Press, 2006.
73. Максимов Е.Г., Магницкая М.В., Фортвов В.Е. // УФН. 2005. Т. 175, № 8. С. 793.

74. *Фортов В.Е.* // УФН. 2009. Т. 179, № 6. С. 563.
75. *Макаренко И.Н., Николаенко А.М., Стишов С.М.* // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 2175
76. *Mirwald P.W.* High Pressure Science and Technology / Ed. by K.D. Timmerhaus, M.S. Barber. N.Y.: Plenum Press, 1979. V. 1. P. 361.
77. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Мир, 1958.
78. *Ващенко В.Г., Зубарев В.Н.* // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 886.
79. *Urtiew P.A., Grover R.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 1122.
80. *Ross M.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 1. P. 233.
81. *Ree F.H.* Physical Chemistry — An Advanced Treatise: Liquid State / Eds. by H. Eyring, D. Henderson, W. Yost. N.Y.: Academic Press, 1971. V. 8A.
82. *Palciauskas V.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1976. V. 37, № 6. P. 571.
83. *Palciauskas V.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1979. V. 40, № 10. P. 787.
84. *Богуславский Ю.А., Воронов Ф.Ф., Ильина М.А., Стальгорова О.В.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. С. 946.
85. *Zha C.-S., Boehler R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 3199.
86. *Gregoryanz E., Degryareva O., Somayazulu M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 185502.
87. *Gregoryanz E., Goncharov A.F., Matsuishi K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 175701.
88. *Datchi F., Loubeyre P., Le Toullec R.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 6535.
89. *Молодец А.М., Фортов В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, № 3. С. 196.
90. *Фортов В.Е., Молодец А.М., Постнов В.И. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79, № 7. С. 425.
91. *Yağaraman A., Klement W., Kennedy G.C.* // Phys. Rev. 1963. V. 132. P. 1620.
92. *Errandonea D., Schwager B., Boehler R., Ross M.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 214110.
93. *Olijnyk H., Holzapfel W.* // Phys. Lett. A. 1984. V. 100, № 4. P. 191.
94. *Winzenick N., Holzapfel W.B.* High Pressure Science and Technology / Ed. by W. Trzeciakowski. Singapore: World Sci., 1996.
95. *Molodets A.M., Molodets M.A., Nabatov S.S.* // AIP Conf. Proc. 1998. V. 429. No. 1. P. 91.
96. *Averin A.B., Dremov V.V., Samarin S.I., Sapazhnikov A.T.* // AIP Conf. Proc. 1996. V. 370, № 1. P. 65.

97. *Bundy F.P.* // Phys. A: Statistical Mechanics and Its Appl. 1989. V. 156, No. 1. P. 169.
98. *Togaya M.* Thermophysical Properties of Carbon at High Pressure // Presented at the 3rd NIRIM ISAM'96, Tsukuba, Yapan, 1996, March.
99. *Knudson M.D., Desjarlais M.P., Dolan D.H.* // Science. 2008. V. 322, No. 5909. P. 1822.
100. *Correa A.A., Bonev S.A., Galli G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103, №5. P. 1204.
101. *Grumbach M.P., Martin R.M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 15730.
102. *Wang X., Scandolo S., Car R.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 185701.
103. *Hubbard W.B., Podolak M., Stevenson D.J.* The Interior of Neptune // Neptune and Triton / Ed. by D.P. Cruikshank. Tucson, AZ: Univ. of Arizona Press, 1995. P. 109.
104. *Young D.A., Zha C.-S., Boehler R. et al.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 5353.
105. *Bailey A.E., Poon W.C.K., Christianson R.J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 205701.
106. *Goncharov A.F., Crowhurst J.C., Struzhkin V.V., Hemley R.J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 095502.
107. *Eremets M.I., Gavriljuk A.G., Trojan I.A. et al.* // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 558.
108. *Goncharov A.F., Gregoryanz E., Mao H.K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1262.
109. *Gregoryanz E., Goncharov A.F., Hemley R.J., Mao H.K.* // Phys. Rev. B. 2001 V. 64. P. 052103.
110. *Lipp M.J., Klepeis J.P., Baer B.J. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 014113.
111. *Boates B., Bonev S.A.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 015701.
112. *Eremets M.I., Trojan I.A.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. V. 89, №4. P. 198.
113. *Bonev S.A., Schwegler E., Ogitsu T., Galli G.* // Nature. 2004. V. 431. P. 669.
114. *Rapoport E.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46, №8. P. 2891.
115. *Rapoport E.* // J. Chem. Phys. 1968. V.48, №4. P. 1433.
116. *Carter W., Fritz J., Marsh S., McQueen R.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1975. V. 36, №7–8. P. 741.
117. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1967.
118. *Gust W.H., Royce E.B.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 8, №8. P. 3595
119. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А.* // УФН. 1968. Т. 96, №2. С. 193.
120. *Grover R., Alder B.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1974. V. 35, №6. P. 753.

121. *McMahan A.K., Skriver H.L., Johansson B.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 23, № 10. P. 5016.
122. *Glotzel D.* // J. Phys. Ser. F. 1978. V. 8. P. L163.
123. *Mao H.K., Hazen R.M., Bell P.M., Willig J.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4572.
124. *Киржниц Д.* // УФН. 1971. Т. 104, № 7. С. 489.
125. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Д. Роулинсона, Д. Рашбрука. М.: Мир, 1971.
126. *Utsumi K., Ichimaru S.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24, № 6. P. 3220.
127. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
128. *McQueen R., March S.P., Taylor J.W. et al.* // High Velocity Impact Phenomena / Ed. by R. Kinslow. N.Y.: Academic Press, 1970. P. 293.
129. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолодов И.П. и др.* // ПМТФ. 1981. № 2. С. 3.
130. Shock Waves and Extreme States of Matter / Ed. V. Fortov, L.V. Altshuler et al. // High Pressure Shock Compression of Solids III / Ed. R. Graham. N.Y.: Springer, 2004.
131. *Fortov V.E., Yakushev V.V., Kagan K.L. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14, № 44. P. 10809.
132. *Neaton J.B., Ashcroft N.W.* // Nature. 1999. V. 400. P. 141.
133. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в разупорядоченных средах (курс лекций). М.: Наука, 2005.
134. *Фортвов В.Е., Якушев В.В., Каган К.Л. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70, № 9. С. 620.
135. *Young D.A., Alder D.J.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70, № 1. P. 473.
136. *Young D.A., Alder B.J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 73, № 5. P. 2430.
137. *Pettifor D.G.* // J. Phys. Ser. C. 1970. V. 3. P. 367.
138. *Moriarty J.A., McMahan A.K.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 809.
139. *Duthie J.C., Pettifor D.G.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38, № 10. P. 564.
140. *Vohra Y.K., Olijnik H., Grosshans W., Holzapfel W.B.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47, № 15. P. 1065.
141. *Vohra Y.K., Grosshans W., Holzapfel W.B.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25, № 9. P. 6019.
142. *Syassen K., Wortmann G., Feldhaus J. et al.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26, № 8. P. 4745.
143. *Хомский Д.И.* // УФН. 1979. Т. 129, № 11. С. 443.
144. *Grosshans W.A., Vohra Y.K., Holzapfel W.B.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49, № 21. P. 1572.
145. *Johansson B.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1978. V. 39, № 5. P. 467.

146. *Stager R.A., Drickamer H.G.* // Phys. Rev. 1964. V. 133, № 3A. P. A830.
147. *Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г.* // УФН. 1970. Т. 100, № 2. С. 193.
148. *Альтшулер Л.В., Воропинов А.И., Гандельман Г.М. и др.* // ФММ. 1981. Т. 51. С. 76.
149. *Skriver H.L., Jan J.P.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21, № 4. P. 1489.
150. *Jan J.P., Skriver H.L.* // J. Phys. Ser. F. 1981. V. 11. P. 805.
151. *Perrot F.* // Phys. Stat. Sol. Ser. B. 1980. V. 101. P. 741
152. *Glotzel D., McMahon A.K.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20, № 8. P. 3210.
153. *Poulsen U.K., Kollar J., Andersen O.K.* // J. Phys. Ser. F. 1976. V. 6. P. L241.
154. *Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41, № 1. P. 42.
155. *Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44, № 18. P. 1230.
156. *Лифишиц И.М.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 1569.
157. *Glotzel D.T.* Physics of Solids under High Pressure / Ed. by J. Schilling, R. Shelton. Amsterdam: North Holland, 1981. P. 263.
158. *Roof R.B., Haire R.G., Schiferl D. et al.* // Science. 1981. V. 207. P. 1353.
159. *Vohra Y.K., Holzapfel W.B.* // Phys. Lett. Ser. A. 1982. V. 89. P. 149.
160. *Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 2082.
161. *Фортов В.А., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* // ТВТ. 1975. Т. 13. С. 1072.
162. *Ohse R.W., Tippelskirch H.* // High Temp. High Press. 1977. V. 9. P. 376.
163. *Альтшулер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В. и др.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 741.
164. *Gathers G.R., Shaner J.W., Young D.A.* // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33, № 2. P. 70.
165. *Young D.A.* Report UCRL-52352. Livermore: Univ. of California, 1977.
166. *Gathers G.R., Shaner J.W., Hixson R.S., Young D.A.* // High Temp. High Press. 1978. V. 11. P. 653.
167. *Фортов В.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. Т. 1–15.
168. *Копикхов А.В. et al.* Phys. Conf. Ser. 2018. 946012084.
169. *Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д.* Теория связанных состояний и поляризационного равновесия в плазме и твердом теле. М.: Мир, 1979.

170. *Gitterman M., Steinberg V.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35, № 23. P. 1588.
171. *Dubin Daniel H.E., O'Neil T.M.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 87.
172. *Ликальтер А.И.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 831–854.
173. *Lomonosov I., Tahir N.A.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 101905.
174. *Фортов В.Е., Леонтьев А.А.* // ТВТ. 1976. Т. 14, № 4. С. 711.
175. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1970.
176. *Роулинсон Д., Раишбрук Дж.* Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973.
177. *Зельдович Я.Б., Тодес О.М.* // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 1441.
178. *ДасГупта Н., Гош С.* Камера Вильсона и ее применения в физике. 1947.
179. *Каган Ю.М.* // Журнал физ. химии. Т. 34, № 92. С. 160.
180. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
181. *Doring W.* // Z. Phys. Chem. 1937. Т. 36. С. 371; *Volmer M.* Kinetik der Phasendildung. Dresden, 1939.
182. *Ichimaru S., Iyetomi H., Ogata S.* // Astrophys. J. 1988. P. L17.
183. Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by S. Ichimaru. Amsterdam: North-Holand Publ. Co., 1990.
184. Complex (Dusty) Plasmas: Current Status, Open Issues, Perspectives / Fortov V.E., Ivlev A.V., Khrapac S.A. et al. // Phys. Report. 2005. V. 421. P. 1.
185. *Jin W., Reno J. et al.* Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by H. Van Horn, S. Ichimaru. University Rochester Press, 1993. P. 357.
186. *Dejarlais M.P.* // Phys. Rev. B. 2003V. 68. №. 6. P. 064204.
187. *Schramm U., Schatz T. et al.* // Nature. 2001. V. 412. P. 717.
188. *Шашкин А.А.* // УФН. 2005. Т. 175, № 2. С. 139–161.
189. *Эбелинг В., Ферстер А., Фортов В. и др.* Теплофизические свойства горячей плотной плазмы. М., Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007.
190. *Иосилевский И.Л., Старостин А.Н.* Проблема термодинамическо устойчивости в низкотемпературной плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. III-1 / Под. ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. С. 327.
191. *Ichimaru S., Iyetomi H., Ogata S.* // Astrophys. J. 1988. P. L17.
192. *Haronska P., Kremp D., Schlanges V., Wise X. W.-P.* // Univ. Rostock, N-Reihe, 1987. V. 36. P. 98.
193. *Saumon D., Chabrier G.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44, № 8. P. 5122.
194. *Saumon D., Chabrier G.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 46, № 4. P. 2084.
195. *Ebeling W., Richert W.* // Phys. Lett. A. 1985. V. 108. P. 80.
196. *Weir S.T., Mitchell A.C., Nellis W.J.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76, № 11. P. 1860.

197. Григорьев Ф.В., Кормер С.Б., Михайлова О.Л. и др. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 1683.
198. Robnik M., Kundt W. // Astron. Astrophys. 1983. V. 120, № 2. P. 227.
199. Kerley G.I. // Phys. Earth Planet Inter. 1972. V. 6. P. 78.
200. Franck S.H. // Ann. Physik (Leipzig). 1980. V. 492. P. 349.
201. Ebeling W., Sandig R. // Ann. Physik (Leipzig). 1973. V. 483. P. 289.
202. Marley M.S., Hubbard W.B. // Icarus. 1988. V. 73, № 3. P. 536.
203. Ebeling W., Forster A., Richert W., Hess // Phys. A. 1988. V. 150. P. 159.
204. Григорьев Ф.В., Кормер С.Б., Михайлова О.Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. С. 286.
205. Григорьев Ф.В., Кормер С.Б., Михайлова О.Л. и др. // ЖЭТФ. 1975. Т. 66. С. 743.
206. Mon K.K., Chester G.V., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21, № 6. P. 2641.
207. Mao H.K., Hemley R.J. // Science. 1989. V. 244, № 4911. P. 1462.
208. Mostovych A.N., Chan Y., Lehecha T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, № 18. P. 3870.
209. Schlanges M., Bonitz M., Tschetschjan A. // Contrib. Plasma Phys. 1995. V. 35. P. 109.
210. Reinholz H., Redmer R., Nagel S. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. P. 5368.
211. Magro W.R., Ceperley D.M., Pierleoni C., Bernu B. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1240.
212. Kitamura H., Ichimaru S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1998. V. 67. P. 950.
213. Beule D., Ebeling W., Forster A. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, № 22. P. 14177.
214. Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Фортов В.Е. Термодинамика плотного водорода в рамках химической модели // Физика экстремального состояния вещества / Под ред. В. Фортова. Черноголовка: ИХПФ, 2001. С. 114.
215. Forster A., Kahlbaum T., Ebeling W. // High Press. Res. 1991. V. 7, № 1–6. P. 375.
216. Forster A., Kahlbaum T., Rickert A. // Zeitschrift fur Physik D-atoms molecules and clusters. 1991. V. 21, P. S171.
217. Kahlbaum T., Forster A. // Laser Part. Beams. 1990. V. 8, № 4. P. 753.
218. Seldam C.A. // Proc. Phys. Soc. A. 1957. V. 70. P. 97.
219. Трубицын В.П. Улинич Ф.П. // ДАН СССР. 1962. Т. 142, № 3. С. 578.
220. Young D.A., McMaham A.K., Ross M. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24, № 9. P. 5119

221. *Meyer-ter Vehn J., Zittel W.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37, № 15. P. 8674.
222. *Ebeling W., Richert W.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 128. P. 467.
223. *Ebeling W., Forster A.* // High Press. Res. 1990. V. 4. P. 484.
224. *Юнтер.* Сб. статей / Под ред. Т.Б. Герелса. Мир, 1978.
225. *Van Horn H.* // Strongly Coupled Plasma Physics. Elsevier, 1990. P. 3.
226. *Hubbard W.B.* // Strongly Coupled Plasma Physics. Elsevier, 1990. P. 21.
227. *Chabrier G., Saumon D., Hubbard W. et al.* // Astrophys. J. 1992. V. 391. P. 817.
228. *Chabrier G., Saumon D., Hubbard W. et al.* // Astrophys. J. 1992. V. 391. P. 827.
229. *Fortney J., Hubbard W.* // Icarus. 2003. V. 164, № 1. P. 228
230. *Burrows A., Hubbard W.B., Lunine J.I., Liebert J.* // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73, № 3. P. 719.
231. *Gudkova T., Zharkov V.* // Planetary and Space Sci. 1999. V. 47, № 10, 11. P. 1201.
232. *Ebeling W., Forster A., Fortov V. et al.* Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas. Stuttgart–Leipzig: Teubner, 1991.
233. *Saumon D., Chabrier G., Van Horn H.M.* II Astrophys. J. (Suppl). 1995 V. 99. P. 713.
234. *Winisdooffer C., Chabrier G.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 026402.
235. *Redmer R., Holst B., Juranek H. et al.* // J. Phys. A: Math. Gen. 2006. V. 39, № 17. P. 4479.
236. *Филинов В.С., Фортвов В.Е., Бониц М., Левашов П.Р.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74, № 7, 8. С. 384.
237. *Filinov V.S., Bonitz M., Levashov P. et al.* // J. Phys. A: Math. Gen. 2003. V. 36, № 22. P. 6069.
238. *Bezkravnyi V., Filinov V.S., Kremp D. et al.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70, № 5. P. 057401.
239. *Bonev S.A., Militzer B., Galli G.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, № 1. P. 014101.
240. *Bonev S., Schwegler E., Ogitsu T., Galli G.* // Nature. 2004. V. 431. P. 669.
241. *Jakob B.* Die Beschreibung von dichtem Wasserstoff mit der Methode der Wellenpaket–Molekulardynamik: Ph.D. thesis / Erlangen University. 2006.
242. *Jakob B., Reinhard P.G., Topffer C., Zwicknagel G.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 76, № 3. P. 036406.
243. *Копышев В.П., Хрусталева В.В.* // ПМТФ. 1980. Т. 1. С. 122

244. *Копышев В.П., Урлин В.Д.* Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альшулера, Р.Ф. Трунина, А.И. Фунтикова. М.: Наука, 2000. С. 297.
245. *Mulenko I., Olejnikova E., Khomkin A. et al.* // Phys. Lett. A. 2001. V. 289, № 3. P. 141.
246. *Förster A., Ebeling W., Richert W.* // High Pressure Geosciences and Material Synthesis / Ed. by H. Vollstadt. Berlin: Akademie-Verlag, 1988. P. 84.
247. *Ross M., McMahan A.K.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21, № 4. P. 1658.
248. *Keeler R.K., van Thiel M., Alder B.J.* // Physica. 1965. V. 31. P. 1437.
249. *Nellis W.J., van Thiel M., Mitchell A.C.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48, № 12. P. 816.
250. *Минцев В.Б., Фортов В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 401.
251. *Запорожец Ю.Б., Минцев В.Б., Фортов В.Е., Батовский О.М.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, № 21. С. 133.
252. *Верховцев В.Н., Фортов В.Е.* Физика ядерного взрыва / Под ред. В.Н. Верховцева. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014.
253. *Максимов Е.Г., Шилов Ю.И.* // УФН. 1999. Т. 149, № 11. С. 1223.
254. *Ternovoi V.Y., Fortov V.E. et al.* // Physica B: Condens. Matter. 1999. V. 265, № 1/4. P. 6.
255. *Nellis W.J.* // Rep. Progr. Phys. 2006. V. 69, № 5. P. 1195.
256. *Гришечкин С.К., Груздев С.К., Грязнов В.К. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, № 6. С. 452.
257. *Mochalov M.A., Zhernokletov M.V. et al.* Study of Thermodynamical and Optic Properties of Deuterium under Shock and Adiabatic Compression // Theses Intern. Conf. on Strongly Coupled Coulomb Systems. P. 35. Moscow, 2005.
258. *Hawke P.S., Burgess T.J., Duerre D.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41, № 14. P. 994.
259. *Pavlovski A.I., Boriskov G.V. et al.* Isentropic Solid Hydrogen Compression by Ultrahigh Magnetic Field Pressure in Megabar Range // Megagauss Technology and Pulsed Power Applications / Ed. by C.M. Fowler et al. N.Y.; London Plenum, 1987. P. 255.
260. *Фортов В., Терновой В., Жерноклетов М. и др.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 124, № 2. С. 288.
261. *Filinov V.S., Fortov V.E., Bonitz M., Levashov P.R.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. V. 74, № 7. P. 422.
262. *Filinov V., Levashov P., Bonitz M., Fortov V.* // Plasma Phys. Rep. 2005. V. 31. P. 700.
263. *Filinov V.S., Bonitz M., Levashov P. et al.* // J. Phys. A: Math. Gen. 2003. V. 36, № 22. P. 6069.

264. *Bezkrainiy V., Filinov V.S., Kremp D. et al.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P.057401.
265. *Mitshel A.C., Nellis W.J.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, № 5. P. 3363–3374.
266. *Осипьян Ю.А., Авдонин Б.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81, № 9, С. 587.
267. *Аюков С., Батулин В., Грязнов В. К. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80, № 3. С. 163.
268. *Fortov V.E., Gryaznov V.K., Mintsev V.B. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2001. V. 41, № 2–3. P. 215.
269. *Fortov V., Mintsev V.B., Ternovoi V.Y. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2004. V. 8, № 3. P. 447.
270. *Wigner E.* // Phys. Rev. 1934. V. 46, № 11. P. 1002.
271. *Saumon D., Chabrier G.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62, № 20. P. 2397.
272. *Vonitz M., Mullenko I.A. et al.* // Phys. Rep. 2001. V. 27. P. 1025.
273. *Vaus M., Hansen J.* // Phys Rep. 1980. V. 59, № 1. P. 1.
274. *Забабахин Е.И., Забабахин И.Е.* Явления неограниченной кумуляции. М: Наука, 1988.
275. *Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Крупников К.К., Панов Н.В.* // УФН. 1996. Т. 166, № 5. С. 575.
276. *Альтшулер Л. В., Крупников К.К., Фортвов В.Е., Фунтиков А.И.* // Вестник РАН. 2004. Т. 74, № 11. С. 1011.
277. *Базанов О., Беспалов В. и др.* // ТВТ. 1985. Т. 23, № 5. С. 976.
278. *Минцев В.Б., Фортвов В.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30, № 7. С. 401.
279. *Григорьев Ф.В., Кормер С.Б. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16, № 5. С. 286.
280. *Иосилевский И.Л.* Особенности фазовых превращений в недрах астрофизических объектов // Физика экстремальных состояний вещества / Под ред. В.Е. Фортвова. Черноголовка: ИХПФ, 2007. С. 241243.
281. *Stevenson D., Salpeter E.* // Astrophys. J. 1977. V. 35. P. 221.
282. *Гришечкин С., Грязнов В.К., Жерноклетов М.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 452.
283. *Knudson M.D., Hanson D.L., Bailey J. E. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, № 14 P. 144209.
284. *Loubeyre P., Le Toullec R., Pinceaux J.P.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36, № 7. P. 3723.
285. *Pfaffenzeller O., Hohl D., Ballone P.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74, № 13. P. 2599.
286. *Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2003. V. 43, № 5–6. P. 316.

287. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. 2003. Т. 61, № 1. С. 3.
288. *Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E.* Equation of State of Uranium Dioxide. Berlin: Springer, 2004.
289. *Украинец А.В., Иосилевский И.Л.* Особенности реализации гипотетического; плазменного фазового перехода в недрах Сатурна и Юпитера // Физика экстремальных состояний вещества. Чернооголовка: ИПХФ РАН, 2005.
290. *Iosilevski I., Chigvintsev A.* // J. Physique. 2000. V. 4, № 10. P. 451.
291. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М. и др.* // Известия РАН. Серия «Энергетика». 2011. № 5. С. 115.
292. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Семенов А.М. и др.* // Известия РАН. Серия физическая. 1999. Т. 63, № 11, С. 2258.
293. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др.* Теплофизические свойства рабочих сред газозазадного ядерного реактора / Под ред. В.М. Иевлева. М.: Атомиздат, 1980.
294. *Иосилевский И.Л., Кузнецова Н.И.* // Ракетная и космическая техника. 1975. № 25, 26. С. 341.
295. *Демянко Ю.Г., Конюхов Г.В., Коротеев А.С. и др.* Ядерные ракетные двигатели. М.: Норма-Информ, 2001.
296. *Коротеев А.С., Пришлецов А.Б., Мартишин В.М. и др.* Ракетные двигатели и энергетические установки на основе ядерного реактора. М.: Машиностроение, 2002.
297. *Иосилевский И.Л.* Неконгруэнтные фазовые переходы в плазме астрофизических объектов // IX Харитоновские тематические научные чтения, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров. 2007.
298. *Ohse R.W., Babelot J.-F. et al.* // J. Nucl. Mat. 1985. V. 130. P. 165.
299. *Fischer E.A.* Reports KfK 4084. Karlsruhe, 1987.
300. *Fischer E.A.* Reports KfK 4889. Karlsruhe, 1992.
301. *Fischer E.A.* // Nucl. Sci. Eng. 1989. V. 101. P. 97.
302. *Bober M., Breitung W. et al.* // J. Nucl. Mat. 1976. V. 60. P. 20.
303. *Green D., Leibovitz L.I.* // J. Nucl. Mat. 1982. V. 105. P. 184.
304. *Iosilevskiy I.L., Hyland G.J., Ronchi C., Yakub E.S.* // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1999. V. 81. P. 122; Int. J. Thermophys. 2001. V. 22. С. 1253.
305. *Башарин А.Ю.* Исследование неконгруэнтного испарения диоксида урана // Тезисы конференции ТСВ-2002. Казань, 2002. С. 172.
306. *Башарин А.Ю., Брыкин М.В. и др.* // ТВТ. 2004. Т. 42, № 1. С. 64.
307. *Breitung W., Reil K.O.* Report KfK 3939: Tech. rep. Karlsruhe: KfK, 1985.
308. *Breitung W., Reil K.O.* // Nucl. Sci. Eng. 1989. V. 101. P. 26.
309. *Breitung W., Reil K.O.* // Nucl. Sci. Eng. 1990. V. 105. P. 205.
310. *Bober M., Singer J.* // Nucl. Sci. Eng. 1987. V. 97. P. 344.

311. *Иосилевский И.Л.* Физика неидеальных кулоновских систем. Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2011. С. 235.
312. *Thomson J.S.* // Amer. J. Phys. 1970. V. 38. P. 560–587.
313. *Kestin J.* // Amer. J. Phys. 1961. V. 29. P. 329–341.
314. *Thomsen J.S., Hartka I.J.* // Amer. J. Phys. 1962. V. 30. P. 26–29; *Curry S.M., Henrey G.K.* // Amer. J. Phys. 1968. V. 36. P. 838–843.
315. *Thomsen J.S.* // Phys. Fluids. 1968. V. 11. P. 1338–1360.
316. *Ross M.* Shock waves in Condensed Matter. 1987 / Eds. S.C. Schmidt, N.C. Holmes. Amsterdam: North Holland, 1988. P. 87.
317. *Nellis W.I.* Shock Waves in Condensed Matter 1987 / Ed. S.C. Schmidt, N.C. Halmes, North Holland, 1988. P. 43.
318. *Pyalling A.A.* // Conf. Proc. 2002. V. 620. P. 95; Chem. Phys. // 1991. V. 94. P. 224.
319. *Lyzenda G.A. et al.* // Science. 1980. V. 207. P. 2442.
320. *Шарипджанов И.И. и др.* // Физика горения и взрыва. 1983. № 5. С. 149.
321. *Бражников М.А., Гоголя М.Ф.* // ФГВ. 2004. Т. 40, № 1.
322. *Levashov P.R., Minakov D.V., Fokin L.R.* // XXXIII Intern. Conf. on Equations of State of Matter. March 1–6, 2018. Elbrus.
323. *Mary T.A. et al.* // Science. 1996. V. 72. P. 90.
324. *Chen J. et al.* // Chem Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 3522.
325. *Tsuchiya Y.J.* // Phys Soc. Jap. 1991. V. 60. P. 227.
326. *Bundy F.P.* // Phys. A: Statistical Mechanics and Its Applications. 1989. V. 156, № 1. P. 169.
327. *Фортов В.Е.* Экстремальные состояния вещества. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
328. *Фортов В.Е.* // УФН. 2009. Т. 179, № 6. С. 653.
329. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* // ТВТ. 1968. Т. 6. С. 410.
330. *Scandolo S.* // Proc. Nat. Ac. Sci. 2003. V. 100. P. 3051.
331. *Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
332. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под. ред. В. Фортова. М.: Наука, 2000.
333. *Fortov V.E., Ilkaev R.I., Arinin V.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99, № 18. P. 185001.
334. *Ивлев В.М.* // Известия АН СССР. Серия «Энергетика и транспорт». 1977. Т. 6, № 6. С. 24.
335. *Iosilevskiy I.* // XXVI Max Born Symp., Wrocław, Poland, 2009; Acta Phys. Polonica B (Proc. Suppl.). 2010. V. 3. P. 589; arXiv:1005.4186.
336. *Iosilevskiy I.* Non-Congruent Phase Transitions in Equilibrium Coulomb Systems. Intern. Congress on Plasma Phys., Fukuoka, Japan, 2008.

-
337. *Iosilevskiy I.* // Intern. conf. «Physics of Neutron Stars», St. Petersburg, Russia, 2008. Abstracts: <http://www.ioffe.ru/astro/NS2008>.
 338. *Iosilevskiy I.* // Intern. conf. Critical Point and Onset of Deconfinement / Dubna, 23–27 August 2010.
 339. *Iosilevskiy I.* Enthalpic and entropic phase transitions in high energy density nuclear matter // Physics of Extreme States of Matter / Eds. V. Fortov et al. Chernogolovka: IPCP RAS, Russia, 2013. P. 136; arXiv:1403.8053v3.
 340. *Muller H., Serot B.* // Phys. Rev. C. 1995. V. 52. P. 2072-91.
 341. *Dexheimer V., Hempel M., Iosilevskiy I., Schramm S.* // Nucl. Phys. A 2017. V. 967. P. 780-3.
 342. *Iosilevskiy I.* Intern. conf. «Physics of Extreme States of Matter» / Ed. V. Fortov // J. Phys.: Conf. Series 2015. V. 653. P. 012077.
 343. *Hempel M., Heinemann O., Yudin A., Iosilevskiy I., Liebendoerfer M., Thielemann F.-K.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 861. P. 012023.

Научное издание

ФОРТОВ Владимир Евгеньевич

**ТЕРМОДИНАМИКА
ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВЕЩЕСТВО**

Редактор *М.Б. Козинцова*
Корректор *В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *И.Г. Андреева*
Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 26.11.2019. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 9. Уч.-изд. л. 10,9. Тираж 100 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117342, г. Москва, ул. Бултерова, д. 17 Б
E-mail: porsova@fml.ru, sale@fml.ru
Сайт: <http://www.fml.ru>
Интернет-магазин: <http://www.fmlib.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ООО «Типография «Перфектум»,
428000, г. Чебоксары, ул. Карла Маркса, 52

ISBN 978-5-9221-1840-8



9 785922 118408