

Холодная кривая и уравнение состояния европия в широком диапазоне плотностей и давлений

К. В. Хищенко

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2,
Москва 125412, Россия

E-mail: konst@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 27 декабря 2025 г.

Аннотация. Предложены соотношения, оптимальным образом обобщающие имеющуюся информацию о термодинамических свойствах редкоземельного металла европия в широком диапазоне изменения плотностей, давлений и внутренних энергий. В отличие от известных ранее подходов применено новое выражение для внутренней энергии на холодной кривой (изотерме абсолютного нуля температуры) при предельно малых удельных объемах (в области вырожденного ферми-газа свободных электронов в нерелятивистском случае). Предложенное уравнение состояния хорошо согласуется с данными из экспериментов по ударному и изотермическому сжатию европия при высоких давлениях и может быть эффективно использовано в численном моделировании адиабатических процессов при интенсивных импульсных воздействиях на вещество.

1. ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния вещества необходимо для численного моделирования динамики нестационарных физических процессов, протекающих в условиях высокой концентрации энергии [1]. В качестве примеров таких процессов можно упомянуть высокоскоростное соударение тел [2, 3], взаимодействие интенсивных потоков лазерного излучения [4] или высокоэнергетических частиц [5] с мишенями из различных материалов, нагрев проводников мощными импульсами тока [6].

Европий является редкоземельным металлом. Изучение термодинамических характеристик этого материала представляет интерес в связи с его применением в разнообразных устройствах, подвергаемых интенсивным импульсным воздействиям (например, [7]). Уравнение состояния этого вещества востребовано при гидродинамическом моделировании режимов работы элементов таких устройств под действием высоких силовых и тепловых нагрузок.

В настоящем сообщении предложена новая модель для описания термодинамики конденсированных состояний европия в широком диапазоне плотностей при высоких давлениях. В отличие от известных ранее подходов [8–10] представленная зависимость давления от удельного объема и удельной внутренней энергии основывается на выражениях для термодинамических параметров на холодной кривой (изотерме нулевой абсолютной температуры) [11], которые при предельно высоких степенях сжатия соответствуют уравнению состояния вырожденного ферми-газа свободных электронов в нерелятивистском случае [12]. Результаты расчетов термодинамических характеристик европия в конденсированном состоянии приведены в сопоставлении с имеющимися для этого металла данными из экспериментов по ударной и изотермической сжимаемости в области высоких плотностей энергии.

2. МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Общая форма выражения для функциональной зависимости давления (P) от выбранных переменных: удельного объема ($V = \rho^{-1}$, где ρ — плотность) и удельной внутренней энергии (E), — включает в себя два слагаемых, которые соответствуют давлению на холод-

ной кривой (P_c) и суммарному тепловому вкладу атомов (ионов) и свободных электронов:

$$P(V, E) = P_c(V) + \frac{\Gamma(V, E)}{V} [E - E_c(V)], \quad (1)$$

где E_c — удельная внутренняя энергия при абсолютной температуре $T = 0$; $P_c = -dE_c/dV$; Γ — коэффициент, задающий отношение тепловой части давления к тепловой части плотности внутренней энергии.

Удельная внутренняя энергия на холодной кривой при сжатии (в области удельных объемов меньше значения V_{0c} , которое соответствует состоянию при $T = 0$ и $P = 0$) задается функцией [11]:

$$E_c(V) = B_{0c} V_{0c} \left[3 \sum_{i=1}^2 \beta_i \frac{\zeta^{i/3} - 1}{i} + \alpha_0 \ln \zeta - 3 \sum_{i=1}^4 \alpha_i \frac{\zeta^{-i/3} - 1}{i} \right], \quad (2)$$

где $\zeta = V_{0c}/V$; B_{0c} — модуль объемного сжатия холодного вещества на изотерме $T = 0$ ($B_c = -V dP_c/dV$) при $\zeta = 1$; α_i и β_i — безразмерные константы.

Константа β_2 в функции (2) задается согласно модели вырожденного идеального газа Ферми–Дирака, состоящего из свободных электронов [12]:

$$\beta_2 = (3\pi^2)^{2/3} Z^{5/3} (a_B)^2 E_H [A_u m_u V_{0c}]^{-5/3} [5B_{0c}]^{-1}, \quad (3)$$

где Z — атомный номер; A_u — относительная атомная масса элемента; m_u — атомная единица массы; a_B — радиус Бора; E_H — энергия Хартри.

Константа β_1 в выражении (2) выбирается исходя из асимптотики давления на холодной кривой в пределе высоких плотностей в рамках модели Томаса–Ферми с поправками [13] (рисунок 1):

$$\beta_1 = -2^{-2} (3^5 \pi)^{-1/3} [6^{5/3} (3\pi)^{2/3} Z^2 + 55^1 Z^{4/3}] \times a_B E_H [A_u m_u V_{0c}]^{-4/3} [5B_{0c}]^{-1}. \quad (4)$$

Следует отметить, что выражение для давления на кривой холодного сжатия $P_c = -dE_c/dV$, соответству-

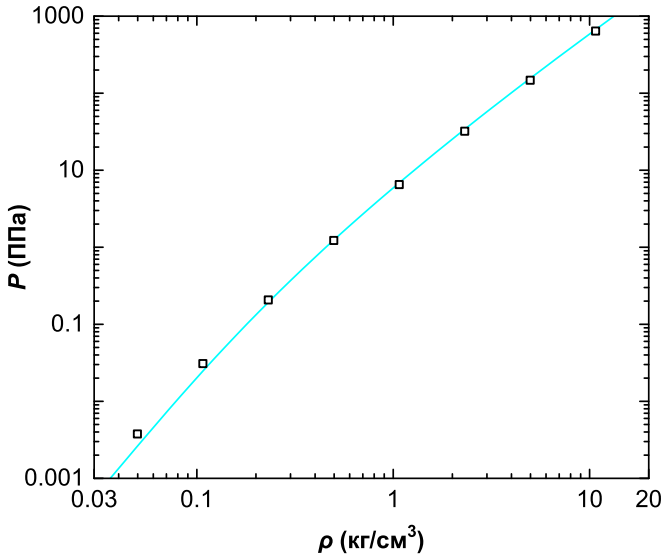


Рисунок 1. Кривая холодного сжатия европия при высоких плотностях и давлениях: линия — результат расчетов по представленному уравнению состояния; маркеры — результаты расчетов по квантово-статистической модели Томаса-Ферми с поправками [13].

ющее внутренней энергии (2), получается аналогичным предложенной ранее интерполяционной формуле [14].

Для нахождения констант α_i требуется выполнение следующих условий при $\zeta = 1$:

$$P_c(V_{0c}) = 0, \quad (5)$$

$$B_c(V_{0c}) = B_{0c}, \quad (6)$$

$$B'_c(V_{0c}) = B'_{0c}, \quad (7)$$

где $B'_c = -V dB_c/dV$. Применение условия (5) к зависимости (2) позволяет получить соотношение для константы α_0 :

$$\alpha_0 = -\left[\sum_{i=1}^2 \beta_i + \sum_{i=1}^4 \alpha_i \right]. \quad (8)$$

Требование (6) с учетом (8) приводит к выражению для параметра α_1 :

$$\alpha_1 = \sum_{i=1}^2 i\beta_i - \sum_{i=2}^4 i\alpha_i - 3. \quad (9)$$

Условия (7), (8) и (9) совместно дают возможность найти также константу α_2 для функции (2):

$$\alpha_2 = \frac{9B'_{0c} - 15B_{0c}}{2B_{0c}} - \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^2 i(i+1)\beta_i + \sum_{i=3}^4 i(i-1)\alpha_i \right]. \quad (10)$$

Значения констант α_3 , α_4 , B_{0c} и B'_{0c} находятся из условия хорошего согласия расчетных термодинамических параметров с экспериментальными данными для рассматриваемого материала при высоких давлениях.

Удельная внутренняя энергия на холодной кривой при $V \geq V_{0c}$ задается функцией

$$E_c(V) = B_{0c}V_{0c} \left[\alpha_l \frac{\zeta^l}{l} + \alpha_m \frac{\zeta^m}{m} + \alpha_n \frac{\zeta^n}{n} \right] + E_s, \quad (11)$$

где E_s — удельная энергия сублимации; α_l , α_m , α_n , l , m и n — безразмерные константы.

Для нахождения констант в выражении (11) в точке $\zeta = 1$ требуется выполнение условий (5), (6) и (7), а также условия

$$E_c(V_{0c}) = 0, \quad (12)$$

которому функция (2) удовлетворяет исходно. Из условия (5) для выражения (11) следует, что

$$\alpha_l = -[\alpha_m + \alpha_n]. \quad (13)$$

Применение условий (6) и (13) к соотношению (11) позволяет получить выражение для другой константы:

$$\alpha_m = \frac{1 + (l - n)\alpha_n}{m - l}. \quad (14)$$

Требование (12) совместно с условиями (13) и (14) определяет еще одну константу для функции (11):

$$\alpha_n = \frac{nB_{0c}V_{0c} - lmnE_s}{(n - l)(n - m)B_{0c}V_{0c}}. \quad (15)$$

Условия (7) и (13)–(15) вместе устанавливают соотношение между показателями степени в выражении (11), из которого можно найти, например, показатель l :

$$l = \frac{B'_{0c}V_{0c} - (2 + m + n)B_{0c}V_{0c}}{B_{0c}V_{0c} - mnE_s}. \quad (16)$$

Безразмерная функция Γ от V и E определяется в следующей форме:

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + (\theta_a E_a)^{-1} [E - E_c(V)]}. \quad (17)$$

где γ_c и θ_a — безразмерные функции удельного объема, $\theta_a = \theta_c^2 \theta_i^{-1}$,

$$\theta_c(V) = \sigma^{2/3} \exp \left[(\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\delta_n + \ln^2 \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} \right] \times \left(\arctg \frac{\ln \sigma - \ln \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} + \arctg \frac{\ln \sigma_m}{\sqrt{\delta_n}} \right), \quad (18)$$

$\theta_i = \sigma^{\gamma_i}$, $\gamma_c = d \ln \theta_c / d \ln \sigma$. Здесь $\sigma = V_0/V$; V_0 — удельный объем при нормальных условиях (при $E = E_0$ и $P = P_0$); δ_n , σ_m , γ_{0c} и γ_i — безразмерные константы.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕВРОПИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Кривая холодного сжатия, рассчитанная для европия по представленным выше соотношениям, показана на рисунке 1 в сопоставлении с результатами расчетов по квантово-статистической модели Томаса-Ферми с поправками [13]. Нетрудно видеть, что расчетная холодная кривая хорошо согласуется с результатами [13] в области

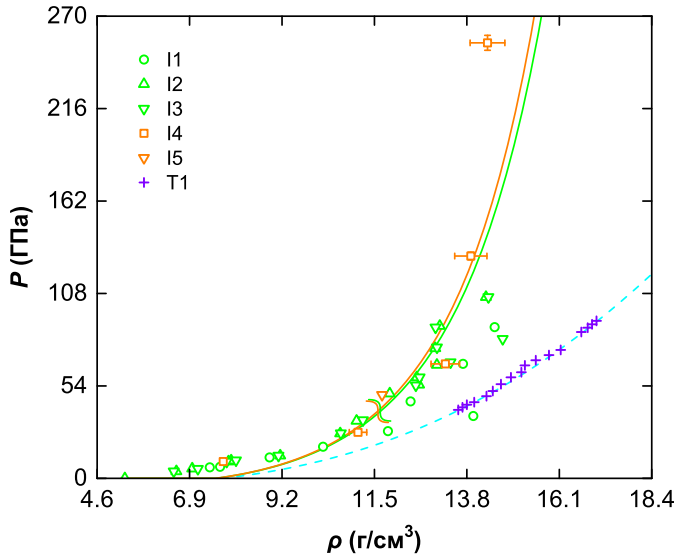


Рисунок 2. Диаграмма состояний европия в области плотностей и давлений, изученной в ударно-волновых экспериментах: линии — результаты расчетов по представленному уравнению состояния для холодной кривой (штриховая линия) и ударных адиабат образцов с начальными плотностями $\rho_{00} = 5.28$ и 5.19 г/см³ (сплошные линии справа налево); маркеры — данные из экспериментов по ударной (I1 — [8]; I2 — [9]; I3, I5 — [15]; I4 — [16]) и изотермической сжимаемости (T1 — [17]); для ударных адиабат линии и маркеры одного цвета соответствуют одной и той же начальной плотности образцов; волнистые линии показывают примерное положение нижней границы описываемой области состояний при высоких давлениях на ударных адиабатах.

плотностей в тысячу раз больших нормальной плотности металла.

Расчетные ударные адиабаты для образцов европия с начальными плотностями $\rho_{00} = 5.28$ и 5.19 г/см³ показаны на рисунке 2 вместе с имеющимися данными из экспериментов по ударной [8, 9, 15, 16] и изотермической сжимаемости [17]. Анализ представленных на этой диаграмме состояний результатов позволяет сделать вывод о хорошем согласии с расчетных кривых с экспериментальными точками [8, 9, 15–17] в исследованном диапазоне давлений выше 40 ГПа.

Следует отметить, что данные измерений [17], показанные на рисунке 2, относятся к твердой фазе с орторомбической структурой. Имеются также экспериментальные свидетельства об образовании в этой области давлений (выше 40 ГПа) фаз европия с другими структурами [18, 19].

Полученные значения параметров уравнения состояния, которое оптимальным образом обобщает в рамках предложенных соотношений (1)–(18) данные экспериментов [8, 9, 15–17] для европия в области давлений выше 40 ГПа, приведены далее: $V_0 = 0.1324$ см³/г, $V_{0c} = 0.12981$ см³/г, $B_{0c} = 19.864$ ГПа, $B'_{0c} = 87.402$ ГПа, $\alpha_3 = -3197.9$, $\alpha_4 = 589.7$, $\beta_1 = -2210.6$, $\beta_2 = 349.9$, $m = 12$, $n = 1$, $E_s = 1.178$ кДж/г, $\sigma_m = 0.8$, $\delta_n = 1$, $\gamma_{0c} = 1$, $\gamma_i = 0.45$, $E_a = 60$ кДж/г.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель уравнения состояния позволяет описать термодинамические характеристики вещества в широком диапазоне плотностей и давлений. Результаты расчетов по построенному калорическому уравнению состояния европия холодной кривой и ударных адиабат для образцов различной начальной плотности хорошо согласуются с имеющейся информацией из квантово-статистических расчетов при нулевой температуре и из ударно-волновых экспериментов при высоких давлениях. Представленное уравнение состояния может быть использовано в численном моделировании адиабатических процессов под действием интенсивных импульсных силовых и тепловых нагрузок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-00269-25-00 от 26 декабря 2024 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я Б и Райзер Ю П 1966 *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука)
2. Радченко П А, Батуев С П и Радченко А В 2025 *Вычислительная механика сплошных сред* **18** 32–44
3. Ким В В, Мартыненко С И, Острик А В, Хищенко К В и Ломоносов И В 2025 *Докл. РАН. Физика, технические науки* **522** 71–73
4. Ромашевский С А, Ашитков С И, Хохлов В А и Иногамов Н А 2024 *ТВТ* **62** 906–912
5. Казаков Е Д, Орлов М Ю, Смирнова А Р, Стрижаков М Г, Сунчугашев К А, Юсупова Л М и Ткаченко С И 2025 *Прикладная физика* **2** 55–61
6. Онуфриев С В и Савватимский А И 2025 *ТВТ* **63** 47–51
7. Leinweber G et al 2012 *Trans. Am. Nucl. Soc.* **107** 1007–1011
8. Gust W H and Royce E B 1973 *Phys. Rev. B* **8** 3595–3609
9. Carter W J, Fritz J N, Marsh S P and McQueen R G 1975 *J. Phys. Chem. Solids* **36** 741–752
10. Kumar P, Bhatta N K, Vyas P R and Gohel V B 2018 *Int. J. Mod. Phys. B* **32** 1850065
11. Хищенко К В 2004 *Письма в ЖТФ* **30**(19) 65–71
12. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 2002 *Статистическая физика. Ч. I (Теоретическая физика т. V)* (М.: ФИЗМАТЛИТ)
13. Калиткин Н Н и Кузьмина Л В 1975 *Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии Препринт 35* (М.: ИПМ АН СССР)
14. Калиткин Н Н и Говорухина И А 1965 *ФТТ* **7** 355–362
15. Marsh S P (ed) 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley, CA, USA: University of California Press)
16. Баканова А А, Дудолодов И П и Сутулов Ю Н 1969 *ФТТ* **11** 1881–1884
17. Bi W, Meng Y, Kumar R S, Cornelius A L, Tipton W W, Hennig R G, Zhang Y, Chen C and Schilling J S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 104106
18. Husband R J, Loa I, Munro K A, McBride E E, Evans S R, Liermann H P and McMahon M I 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214105
19. Chen B et al 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 016401