

01;03;05

Динамическая сжимаемость, адиабаты разгрузки и уравнение состояния стибьбена при высоких плотностях энергии

© К.В. Хищенко,¹ М.В. Жерноклетов,² И.В. Ломоносов,¹ Ю.Н. Сутулов²¹ Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия² Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, 607200 Саров, Нижегородская область, Россия
e-mail: konst@ihed.ras.ru

(Поступило в Редакцию 6 апреля 2004 г. В окончательной редакции 6 июля 2004 г.)

Экспериментально исследованы ударная адиабата пористых образцов стибьбена (1,2-дифенилэтилен) до давлений $P \approx 41$ GPa и динамическая сжимаемость этого материала в отраженных ударных волнах до $P \approx 77$ GPa. Также определен ход изоэнтроп расширения стибьбена до $P \approx 0.1$ GPa. Все полученные опытные данные использованы для построения полуэмпирического уравнения состояния вещества в широкой области высокоэнергетических состояний.

Введение

Уравнение состояния вещества в условиях интенсивного импульсного энерговыклада представляет большой интерес для физики высоких плотностей энергии [1–4]. Исследование материалов в волнах ударного сжатия и адиабатического расширения определяет важную информацию для проверки адекватности теоретических моделей или полуэмпирического описания термодинамики экстремальных состояний в широкой области фазовой диаграммы [1,3,4].

В настоящей работе получены данные по сжимаемости пористых образцов стибьбена $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ (1,2-дифенилэтилен) в ударных волнах интенсивностью до $P \approx 41$ GPa, а также осуществлены регистрации состояний этого вещества при повторном динамическом нагружении до $P \approx 77$ GPa и в волнах адиабатической разгрузки до $P \approx 0.1$ GPa. Проведено обобщение имевшихся ранее [5] и вновь полученных экспериментальных данных в форме полуэмпирического уравнения состояния.

Экспериментальные методы и результаты исследования

Исследуемые пористые образцы (цилиндрические таблетки) изготавливались прессованием из чешуек. Нормальная плотность кристаллов стибьбена $\rho_0 = 1.16$ g/cm³, эксперименты проводились с образцами начальной плотности $\rho_{00} = 1.13$ и 0.85 g/cm³. Ударные волны в образцах генерировались через медные, алюминиевые или железные экраны стальными ударниками различной толщины, разогнанными продуктами детонации конденсированных взрывчатых веществ вплоть до 5–6 km/s. При фиксированных амплитудах волн в экранах регистрация (с погрешностью $\sim 1.5\%$) волновой

скорости D в образцах дает возможность по известной динамической адиабате экрана определить методом отражения [4] значения массовой скорости U и давления P . Измерения выполнялись электроконтактным базисным способом с фиксацией сигналов от датчиков на скоростном осциллографе, в этих опытах диаметр образцов составлял 12, а толщина — 3 mm. Полученные данные по динамической сжимаемости стибьбена с $\rho_{00} = 0.85$ g/cm³, усредненные по 6–8 независимым регистрациям, представлены в табл. 1, а соответствующие экспериментальные точки изображены в координатах $D-U$ на рис. 1.

В экспериментах с отраженными ударными волнами и волнами адиабатического расширения были исследованы образцы стибьбена с начальной плотностью $\rho_{00} = 1.13$ g/cm³. Измерялись скорости ударных волн D_* в расположенных после образцов преградах с различными динамическими импедансами, исходя из чего были определены параметры конечных состояний. Точки на повторных ударных адиабатах получены при отражении от более жестких, чем исследуемый материал, преград с известными динамическими адиабатами (алюминий, тефлон). Область пониженных давлений и значительных

Таблица 1. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости стибьбена

U , km/s	D , km/s	P , GPa	ρ , g/cm ³
0.98	2.64	2.199	1.3518
1.85	4.29	6.746	1.4945
2.34	4.97	9.885	1.6063
3.24	6.06	16.689	1.8266
4.44	7.24	27.324	2.1979
4.95	7.89	33.197	2.2811
5.47	8.79	40.869	2.2505

Примечание. $\rho_{00} = 0.85$ g/cm³, $m_p = 1.365$.

Таблица 2. Экспериментальные данные по повторному ударному сжатию и адиабатическому расширению стиблена

Материал преграды	Адиабаты R_1 и S_1			Адиабаты R_2 и S_2			Адиабаты R_3 и S_3		
	D_* , km/s	U , km/s	P , GPa	D_* , km/s	U , km/s	P , GPa	D_* , km/s	U , km/s	P , GPa
Алюминий	8.97	2.68	65.147	9.22	2.87	71.710	9.42	3.01	76.840
Тефлон	6.82	2.91	43.463	7.41	3.26	52.903	8.22	3.75	67.507
Стиблен	7.394	3.83	32.0	7.878	4.10	36.5	8.598	4.58	44.5
Полиэтилен	—	—	—	8.95	4.12	33.924	—	—	—
Пенопласт 0.74	7.11	4.31	22.677	—	—	—	8.26	5.12	31.295
Пенопласт 0.39	6.91	5.04	13.582	7.23	5.29	14.916	8.02	5.88	1.840
Пенопласт 0.16	—	—	—	8.02	6.29	8.071	—	—	—
Аргон	—	—	—	9.04	8.05	0.130	—	—	—
Воздух	—	—	—	8.64	8.23	0.092	—	—	—

Примечание. Цифры у пенопластовых преград соответствуют плотности, g/cm^3 . $\rho_{00} = 1.13 \text{ g/cm}^3$, $m_p = 1.027$.

разрежений исследована с применением мягких динамических преград (полиэтилен, полистирольный пенопласт различной плотности и находящиеся при атмосферном давлении аргон и воздух), ударные адиабаты которых также известны (см., например, [6]). Для контроля параметров исходных состояний в большинстве опытов на исследуемые образцы диаметром 38 и толщиной 2 мм наряду с таблетками из материалов преград с размерами соответственно 12 и 3 мм устанавливались также таблетки из самого исследуемого материала. Измерения параметров начального и конечного состояний в конденсированных преградах проводились методом отражения с регистрацией скорости ударных волн электроконтактными датчиками. В случае аргона применялась оптическая методика регистрации светового излучения, выходящего с фронта ударной волны. При разгрузке

в воздух проводилось измерение скорости свободной поверхности образца U после прохождения по нему первой ударной волны с помощью электроконтактных датчиков. В этом случае скорость волнового фронта в воздушной преграде D_* и давление за ним P находились по известной ударной адиабате воздуха. Подробное описание методики и деталей выполненных экспериментов содержится в работе по изэнтропическому расширению ударно-сжатых металлов [6]. Сводка полученных опытных данных по повторному ударному сжатию и адиабатическому расширению стиблена представлена в табл. 2; экспериментальные точки, каждая из которых является усреднением 6–8 независимых регистраций, нанесены на $P-U$ -диаграмму (рис. 2).

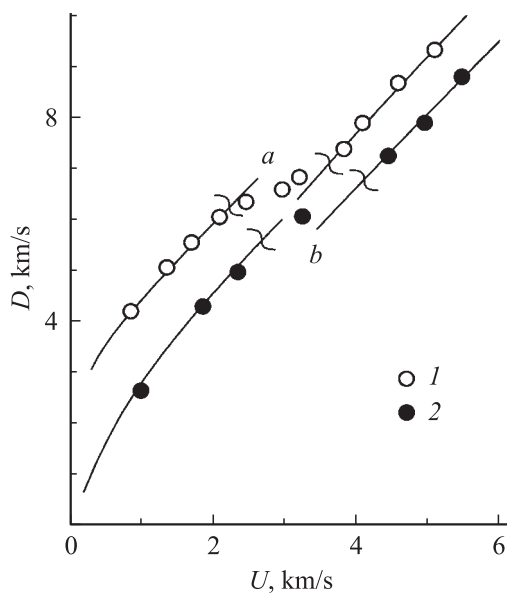


Рис. 1. Ударные адиабаты образцов стиблена с исходной пористостью $m_p = \rho_0/\rho_{00} = 1.027$ (a) и 1.365 (b). Волнистые линии — положение границ области физико-химического превращения. Эксперимент: 1 — [5], 2 — данная работа.

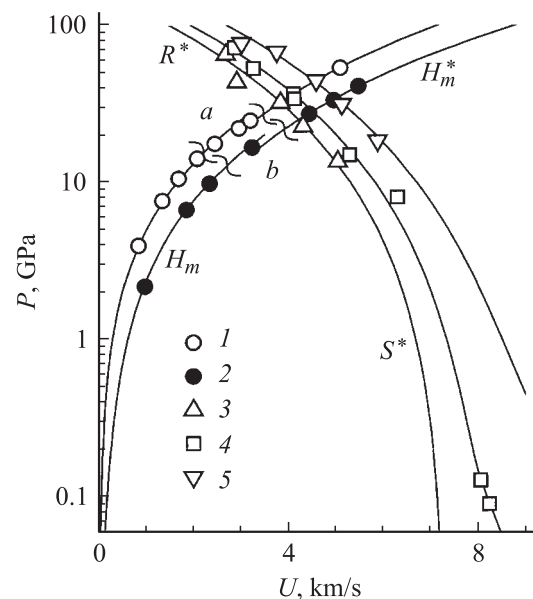


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) ударные адиабаты (H_m), кривые повторного сжатия (R) и изэнтропы расширения (S) стиблена. Звездочкой отмечены кривые, соответствующие продуктам превращения. 3–5 — данная работа: 3 — адиабаты R_1 и S_1 , 4 — R_2 и S_2 , 5 — R_3 и S_3 . Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

Модель уравнения состояния

На энергетической поверхности давление—объем—энергия имевшиеся ранее [5] и вновь полученные ударно-волновые данные для стилибена фиксируют ход лишь двух ударных адиабат (для образцов с $\rho_{00} = 1.13$ [5] и 0.85 g/cm^3). Существенным источником информации о поведении стилибена при высоких плотностях энергии являются приведенные в работе экспериментальные данные по повторному ударному сжатию и изэнтропическому расширению. Такие опыты, выполненные ранее при построении уравнений состояния ряда металлов [3,6–9], плексигласа и тефлона [10], полистирола и фенилона [11,12], углерода [13,14], определяют надежность термодинамического описания нового, не исследованного другими экспериментальными методами диапазона плотностей и давлений. Тем не менее относительно небольшое количество опытных данных и малая определенность теоретических представлений о поведении органических веществ при высоких плотностях энергии накладывают существенные ограничения на вид полуэмпирического потенциала и приводят к необходимости использования упрощенной модели уравнения состояния с небольшим числом подгоночных параметров.

Калорическая модель уравнений состояния [11,15], принятая для описания термодинамических свойств стилибена, задается в обобщенной форме

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

где $E_c(V)$ и $P_c(V) = -dE_c/dV$ — упругие составляющие энергии и давления при $T = 0 \text{ K}$, а коэффициент $\Gamma(V, E)$ определяет вклад тепловых компонент в уравнение состояния.

В качестве объемной зависимости энергии упругого сжатия используется потенциал [7–9]

$$E_c(V) = \frac{B_{0c}V_{0c}}{m-n} (\sigma_c^m/m - \sigma_c^n/n) + E_d, \quad (2)$$

где $\sigma_c = V_{0c}/V$, V_{0c} — удельный объем при $P = 0$, $T = 0 \text{ K}$; B_{0c} — модуль объемного сжатия $B_c = -VdP_c/dV$ при $\sigma_c = 1$.

Величина E_d , имеющая смысл характерной энергии деструкции, определяется из условия нормировки $E_c(V_{0c}) = 0$, что приводит к соотношению $E_d = B_{0c}V_{0c}/mn$. Связь между коэффициентами m и n в виде $n = B'_{0c} - m - 2$ дает производная модуля упругого сжатия по давлению $B'_{0c} = dB_c/dP_c$ при $\sigma_c = 1$. Параметры V_{0c} , B_{0c} и B'_{0c} подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись табличная величина удельного объема $V = V_0$ и определенные по данным динамических измерений значения адиабатической скорости звука $C_S = C_{S0}$ и производной изэнтропического модуля сжатия $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = C_S^2/V$ по давлению, $B'_S = (\partial B_S/\partial P)_S = B'_{S0}$. Остающийся свободным степенной показатель m в формуле (2) находится

из условия наилучшего описания опытных данных, полученных в прямых и отраженных ударных волнах.

Зависимость коэффициента Γ от объема и энергии определяется подобно калорической модели [7,8] в виде

$$\Gamma(V, E) = \gamma_i + \frac{\gamma_c(V) - \gamma_i}{1 + \sigma^{-2/3}[E - E_c(V)]/E_a}, \quad (3)$$

при этом $\sigma = V_0/V$; выражение для $\gamma_c(V)$ соответствует случаю малых тепловых энергий, а значение γ_i характеризует область сильно разогретого конденсированного вещества. Энергия ангармонизма E_a задает тепловую энергию перехода от одного предельного случая к другому и находится из данных динамических экспериментов при высоких давлениях.

Объемная зависимость упругой компоненты коэффициента Γ задается согласно выражению [11,15]

$$\gamma_c(V) = 2/3 + (\gamma_{0c} - 2/3) \frac{\sigma_n^2 + \ln^2 \sigma_m}{\sigma_n^2 + \ln^2(\sigma/\sigma_m)}, \quad (4)$$

в котором

$$\gamma_{0c} = \gamma_i + (\gamma_0 - \gamma_i) \left[1 + \frac{E_0 - E_c(V_0)}{E_a} \right]^2,$$

E_0 и γ_0 — удельная внутренняя энергия и значение коэффициента Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ при нормальных условиях.

Нетрудно заметить, что принятая форма зависимости $\gamma_c(V)$ обеспечивает выполнение условия $\gamma(V_0, E_0) = \gamma_0$, а также асимптотику $\gamma_c = 2/3$ в предельных случаях малых и высоких степеней сжатия. Подгоночные параметры σ_n и σ_m в выражении (4) определяются из требования оптимального описания опытных данных по измерениям динамической сжимаемости пористых образцов и хода изэнтроп разгрузки исследуемого вещества.

Результаты расчета

Анализ экспериментальных данных, полученных для стилибена в настоящей работе и ранее [5], свидетельствует о наличии во фронте сильных ударных волн физико-химического превращения, которое на ударной адиабате сплошных образцов начинается при давлении $P \approx 15 \text{ GPa}$ и проходит со значительным изменением плотности (на $\sim 20\%$) и сжимаемости среды. Подобные превращения под действием интенсивного динамического нагружения, сопровождающиеся резким уплотнением вещества, характерны для всего класса ароматических систем [11,12,16–22] и традиционно объясняются разрушением химических связей исходного соединения и образованием малосжимаемой смеси алмазоподобной фазы углерода и разнообразных низкомолекулярных компонент [23]. В настоящей работе описание термодинамических свойств стилибена в рамках представленной калорической модели (1)–(4) проводилось отдельно для вещества до и после превращения. При этом такие существенные для построения уравнения состояния

Таблица 3. Коэффициенты уравнения состояния стильбена

V_0	V_{0c}	B_{0c}	m	n	σ_m	σ_n	γ_{0c}	γ_i	E_a
0.862	0.857	12.136	2.3	0.9	0.8	1	0.7	0.5	30
0.57*	0.568	28.7	3.95	1.05	0.575	1	0.75	0.5	70

Примечание. Коэффициенты в отмеченной знаком * строке относятся к продуктам физико-химического превращения стильбена при ударно-волновом нагружении. Единицы измерения коэффициентов соответствуют исходным единицам: $P = 1 \text{ GPa}$, $V = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $E = 1 \text{ kJ/g}$.

характеристики продуктов превращения, как плотность и модуль объемного сжатия при нормальных условиях, определялись по данным ударно-волновых экспериментов при давлениях выше области превращения. Найденные коэффициенты уравнений состояния, оптимально обобщающих имеющуюся термодинамическую информацию для стильбена и продуктов его превращения, приведены в табл. 3.

Полученные уравнения состояния адекватным образом описывают, как это видно из рис. 1, результаты измерений ударной сжимаемости сплошных и пористых образцов стильбена во всем реализованном интервале кинематических характеристик. В расчетах параметров ударных адиабат, соответствующих веществу после превращения, учитывалось наличие эффективной начальной пористости исходного соединения относительно нормальной плотности продуктов превращения. Следует отметить, что совместный анализ расчетных адиабат и опытных данных по сжимаемости пористых образцов стильбена дал возможность с высокой степенью надежности определить параметры состояния продуктов превращения при нормальных условиях.

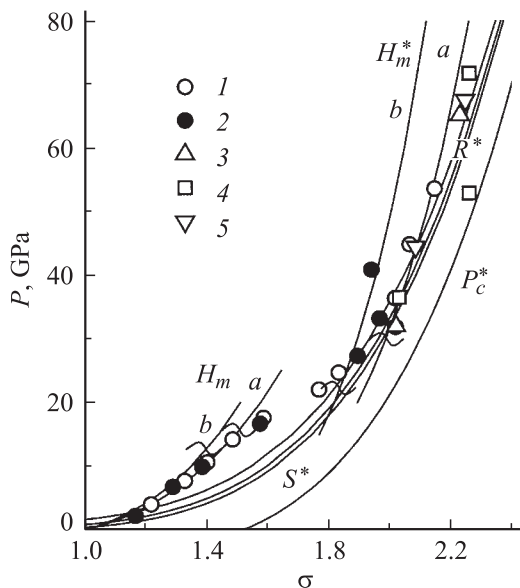


Рис. 3. Диаграмма состояний стильбена при высоких плотностях и давлениях. Обозначения аналогичны рис. 2; P_c — кривая упругого сжатия при $T = 0 \text{ K}$.

На рис. 2 для стильбена приведены расчетные ударные адиабаты, а также кривые повторного нагружения и изоэнтропы расширения продуктов превращения. Сравнение результатов расчета с полученными в работе экспериментальными данными показывает, что разработанные уравнения состояния обеспечивают надежность описания параметров веществ в областях повышенного относительно ударной адиабаты сжатия и разреженных состояний. Аналогичный вывод для всего диапазона плотностей и давлений, исследованного при сжатии, следует из приведенного на рис. 3 сопоставления расчетных адиабат и экспериментальных точек, зафиксированных в прямых и отраженных ударных волнах.

Представленная на рис. 3 P – σ -диаграмма демонстрирует область высокоэнергетических состояний, которые реализуются в отраженных волнах сжатия и разгрузки, в сравнении с регистрацией параметров ударных адиабат образцов различной начальной пористости. Расширение исследованной области осуществлено как в сторону холодной кривой P_c (повторные адиабаты R), так и в область разреженной газовой фазы (изоэнтропы S). Следует отметить, что полученные изоэнтропы разгрузки в качестве исходных имеют состояния диссоциированного вещества, возникающие под действием интенсивного динамического нагружения образцов, и продолжаются до разреженных газовых состояний с давлением $P \approx 0.1 \text{ GPa}$ и плотностями $\rho \approx 0.3\rho_0$. При этом эксперименты показали отсутствие в данной области параметров заметных скачков термодинамических функций или каких-либо гидродинамических аномалий (рис. 2), которые можно было бы связать с фазовыми изменениями продуктов превращения стильбена в волне разгрузки.

Таким образом, экспериментальные результаты настоящей работы охватывают не изученный ранее диапазон плотностей и давлений. Разработанные уравнения состояния стильбена и продуктов его превращения с высокой надежностью описывают комплекс имеющихся данных при высоких плотностях энергии. Это позволяет эффективно применять построенные широкодиапазонные уравнения состояния при проведении численного моделирования процессов воздействия интенсивных потоков энергии на вещество.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-16687).

Авторам также приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
- [2] Physics of High Energy Density / Ed. P. Caldirola, H. Knoepfel. New York: Academic Press, 1971.

- [3] Бушман А.В., Канель Г.И., Ни А.Л., Фортвов В.Е. Теплофизика и динамика интенсивных импульсных воздействий. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1988.
- [4] Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортвова и др. М.: Наука, 2000.
- [5] Хищенко К.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 2. С. 29–32.
- [6] Альтшуллер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Леонтьев А.А., Фортвов В.Е. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. Вып. 2. С. 741–760.
- [7] Бушман А.В., Ломоносов И.В. // Исследование свойств вещества в экстремальных условиях / Под ред. В.Е. Фортвова, Е.А. Кузьменкова. М.: ИВТАН, 1990. С. 34–40.
- [8] *Bushman A.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V.* // High Pressure Equations of State: Theory and Applications / Ed. by Eliezer S., Ricci R.A. Amsterdam: North Holland, 1991. P. 249–262.
- [9] Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. Черногоровка: ИХФЧ РАН, 1992.
- [10] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В. // ДАН. 1993. Т. 329. № 5. С. 581–584.
- [11] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. Вып. 5. С. 1662–1670.
- [12] Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е., Жерноклетов М.В., Сутулов Ю.Н. // Тр. Международной конф. V Забыхинские научные чтения. Снежинск: РФЯЦ–ВНИИТФ, 1999. С. 714–720.
- [13] Павловский М.Н., Хищенко К.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Симаков Г.В., Фортвов В.Е. // Физика экстремальных состояний вещества — 2001 / Под ред. В.Е. Фортвова и др. Черногоровка: ИПХФ РАН, 2001. С. 96–97.
- [14] *Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V., Pavlovskii M.N., Simakov G.V., Zhernokletov M.V.* // Shock Compression of Condensed Matter — 2001 / Ed. M.D. Furnish, N.N. Thadhani, Y. Horie. New York: AIP, 2002. P. 759–762.
- [15] Ломоносов И.В., Фортвов В.Е., Хищенко К.В. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 47–52.
- [16] *Dick R.D.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 12. P. 6021–6032.
- [17] *Warnes R.H.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. N 3. P. 1088–1094.
- [18] Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Сутулов Ю.Н. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 4. С. 539–545.
- [19] Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Дорохин В.В., Сычевская Н.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 4. С. 557–562.
- [20] *Bushman A.V., Efremov V.P., Fortov V.E., Kanel' G.I., Lomonosov I.V., Ternovoi V.Ya., Utkin A.V.* // Shock Compression of Condensed Matter — 1991 / Ed. S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, D.G. Tasker. Amsterdam: North Holland, 1992. P. 79–82.
- [21] Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Ломоносов И.В., Сутулов Ю.Н., Фортвов В.Е., Хищенко К.В. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 58. Вып. 8. С. 640–644.
- [22] *Krupnikov K.K., Krupnikova V.P.* // Shock Waves @ Marseille III / Ed. R. Brun, L.Z. Dumitrescu. Berlin: Springer Verlag, 1995. P. 301–306.
- [23] *Ree F.H.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. N 2. P. 974–983.