



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 219 за 2018 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

**Белов А.А., Голованов Р.В.,
Калиткин Н.Н., Козлитин И.А.,
Корякин П.В., Кузьмина Л.В.**

База данных ТЕФИС.
Термодинамические
свойства веществ

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: База данных ТЕФИС.
Термодинамические свойства веществ / А.А.Белов [и др.] // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша.
2018. № 219. 20 с. doi:[10.20948/prepr-2018-219](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-219)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-219>

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
ИМ. М.В. КЕЛДЫША

А. А. Белов, Р. В. Голованов, Н. Н. Калиткин,
И. А. Козлитин, П. В. Корякин, Л. В. Кузьмина

БАЗА ДАННЫХ ТЕФИС.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ВЕЩЕСТВ

Москва, 2018

А. А. Белов, Р. В. Голованов, Н. Н. Калиткин, И. А. Козлитин, П. В. Корякин, Л. В. Кузьмина. База данных ТЕФИС. Термодинамические функции веществ

ТЕФИС – база данных по теплофизическим свойствам веществ при экстремальных условиях (высокие температуры и огромный диапазон плотностей). Она основана на оригинальных моделях, развивавшихся в Институте прикладной математики им. М. В. Келдыша с 1960-х годов. Первая часть базы содержит таблицы термодинамических функций всех элементов периодической системы. Они построены на основе всего двух моделей – обобщенной модели Саха и модели Томаса-Ферми с квантовой и обменной поправками. В настоящей работе кратко изложены модели, проведена их апробация и дано описание таблиц, выложенных на сервере Института.

Ключевые слова: плазма, широкодиапазонное уравнение состояния, модель Саха, объем ионных остовов, модель Томаса-Ферми с квантовой и обменной поправками

A. A. Belov, R. V. Golovanov, N. N. Kalitkin, I. A. Kozlitin, P. V. Koriakin, L. V. Kuzmina. TEFIS database. Thermodynamic functions of substances.

The TEFIS database includes data on thermo physical properties of substances under extreme conditions (high temperatures and enormous range of densities). It is based on original physical models which have been developed in M.V. Keldysh Institute of Applied Mathematics since 1960's. The first part of the database includes tables of thermodynamic functions for all elements of the periodic system. They are constructed via only two models: the generalized Saha model and the Tomas-Fermi model with quantum and exchange corrections. In this work, we briefly discuss the models, present their verification and describe the tables uploaded at the Institute server.

Keywords: plasma, wide-range equation of state, the Saha model, ion core volume, the Tomas-Fermi model with quantum and exchange corrections

Работа поддержана грантом РФФ №16-11-10001

1 Введение

Существует много актуальных физических задач, в которых достигаются очень высокие температуры и давления. Такие условия принято называть экстремальными. Это падение мощных лазерных пучков на мишени, задачи управляемого термоядерного синтеза, сильные взрывы и ударные волны, мегаамперные электрические разряды, соударение небесных тел, внутренняя структура планет и звезд и др.

Для математического моделирования подобных задач надо знать термодинамические свойства веществ в экстремальных условиях. В нескольких ведущих научных центрах мира (Ливермор, Лос-Аламос, Саров и др.) созданы и пополняются базы данных по термодинамическим свойствам веществ в экстремальных условиях. Эти базы частично имеются в открытом доступе и широко используются исследователями и конструкторами всего мира.

Однако эти базы не вполне удовлетворяют вычислителей: при использовании этих данных в расчетах иногда появляются нефизичные эффекты. Предположительно, они связаны с несоблюдением термодинамических соотношений между производными давления P , энергии E и энтропии S по температуре T удельному объему V .

С 1960 года в Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша разрабатывается база ТЕФИС, обеспечивающая строгую термодинамическую согласованность данных. В разные годы в этой работе принимали участие Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина, В. С. Рогов, П. Д. Ширков, И. А. Соколова, В. С. Волокитин, А. С. Павлов, И. А. Козлитин, Е. С. Иванченко, И. А. Панин, К. И. Луцкий, Р. В. Голованов, А. А. Белов, П. В. Корякин. Эта база представлена в данной работе.

2 Широкодиапазонное уравнение состояния

В разных практических приложениях требуются различные диапазоны температур и плотностей веществ. Сумма этих областей включает диапазон плотностей ρ от 10^{-6} г/см³ (что соответствует атмосфере на высоте $\sim 40\div 45$ км) до 10^6 г/см³ (недра некоторых типов звезд). Температуры варьируются от 1 эВ = 11604 К (электрические разряды в открытых трубках) до 40 кэВ (интенсивное горение термоядерных мишеней). Меньшие температуры уже нельзя относить к экстремальным условиям, и они требуют более сложных теоретических подходов. Практически невозможно построить единую модель, которая обеспечивала бы разумное описание свойств вещества в таком широком диапазоне.

В мировых базах данных для такого широкого диапазона T и ρ таб-

лицы обычно строят методом «лоскутного одеяла». Подбирают несколько физических моделей, каждая из которых удовлетворительно описывает некоторую область таблицы. На границах этих областей соседние модели несколько различаются. Их искусственно «сшивают», то есть вручную подправляют термодинамические величины вблизи границ. Такой метод имеет ряд недостатков.

Во-первых, число используемых моделей обычно довольно велико: 5-10. Во-вторых, сшивание моделей обычно удается сделать лишь непрерывным, но не гладким. В-третьих, на «швах» нарушаются известные термодинамические соотношения между производными различных термодинамических величин.

В базе ТЕФИС удалось устранить эти недостатки. В ней используется только две модели. Одна – обобщенная модель Саха с учетом вырождения электронов и объема ионных остовов [1] – [6]. Она хорошо описывает плазму с газовыми плотностями, а также сверхплотную очень горячую плазму. Другая – статистическая модель атома Томаса-Ферми с квантовой и обменной поправками (ТФП) [7] – [9]. Она не учитывает оболочечную структуру атома, но, несмотря на это, удовлетворительно описывает область конденсированного вещества выше кривой плавления вплоть до перехода в газовую плазму.

Во-вторых, вместо «сшивания» применено «склеивание» моделей [10]. Оно основано на том, что обе используемые нами модели дают разумные результаты во всем диапазоне таблиц даже далеко за пределами границ своей применимости. Это позволяет провести расчет по каждой модели во всем требуемом диапазоне и представить результат в виде таблиц, узлы которых совпадают. Затем выполняется интерполяция этих двух моделей в каждом узле таблицы, что обеспечивает не только непрерывность, но и гладкость получаемых величин.

В-третьих, такая прямая интерполяция применяется не к любым термодинамическим функциям, а к термодинамическому потенциалу – свободной энергии F . Величины P , E , S вычисляются дифференцированием интерполированной таблиц F по T и ρ . Это обеспечивает термодинамическую согласованность полученных таблиц P , E , S между собой.

3 Модель Саха

В модели Саха термодинамический потенциал – свободную энергию F – мы строим как сумму термодинамических потенциалов отдельных компонент

$$F = F_e + \sum_k x_k F_k + F_q + F_{mf}. \quad (1)$$

Здесь электроны считаются частично вырожденными

$$F_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} V \left[\frac{\mu}{T} I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right], \quad (2)$$

где μ – химический потенциал и I_m – функции Ферми-Дирака. Ионы ранее считались классическими и точечными; для них

$$F_k = \sum_{j=0}^k \varphi_j - T \ln \left[\frac{eV G_k}{x_k} \left(\frac{MT}{2\pi} \right)^{3/2} \right], \quad e = 2.71828 \dots, \quad (3)$$

где G_k – статистические веса, φ_j – потенциалы ионизаций.

В (1) – (3) свободная энергия записана для одного элемента, однако она легко обобщается на смеси элементов. Задачу о смесях рассмотрим ниже. Наличие молекул мы не учитываем, так как при $T \geq 1$ эВ они полностью диссоциируют на атомы.

3.1 Микрополевая компенсация

Слагаемое F_q описывает кулоновское взаимодействие зарядов. Поскольку плазма в целом электронейтральна, то величина $F_q < 0$. Различными авторами предлагались модельные выражения для F_q , предсказывавшие так называемый плазменный фазовый переход: скачкообразную конденсацию газообразной плазмы в жидкость при газовых плотностях [11]. Однако ни в одном эксперименте этот фазовый переход не был обнаружен, хотя в экспериментах были достигнуты огромные значения классического параметра неидеальности $\Gamma = Z/R^2 \approx 100$, где R – радиус атомной ячейки объема V , Z – средний заряд ионов.

В [4] – [6] было замечено, что в свободную энергию нужно вводить энергию плазменного микрополя. Это электрическое поле, создаваемое хаотическим тепловым движением свободных зарядов (ионов и электронов). Его энергия пропорциональна квадрату средней напряженности и положительна: $F_{mf} > 0$. Эта энергия должна в точности компенсировать величину F_q . Поясним причину такой компенсации. Во-первых, плазменное микрополе существует только вместе с плазмой и неотделимо от нее. Оно не может «вытечь» из плазмы, в отличие от, например, излучения. Тем самым, система плазма-микрополе является замкнутой. Энергия замкнутой системы не меняется. Поэтому энергии кулоновского взаимодействия и плазменного микрополя должны точно компенсироваться.

Во-вторых, любое взаимодействие частиц можно рассматривать через создаваемые ими поля. Поэтому плазменное микрополе есть самосогласованное поле взаимодействия зарядов. Следовательно, энергии микрополя и непосредственного кулоновского взаимодействия должны совпадать по

модулю. Таким образом, энергия плазменного микрополя F_q в точности компенсирует кулоновское слагаемое $F_q + F_{mf} = 0$. Это объясняет, почему плазменный фазовый переход так и не был обнаружен.

3.2 Объем ионных остовов

Учтем объем ионных остовов v_k [4] – [6]. Из соображений размерности их радиусы $r_k = c(k + 1)/\varphi_{k+1}$, где c – безразмерный коэффициент. Тогда в (1)–(3) надо вместо V подставить $V - v$, где

$$v = \sum_k x_k v_k, \quad v_k = \frac{4\pi}{3} r_k^3, \quad r_k = c \frac{k+1}{\varphi_{k+1}}. \quad (4)$$

Минимизируя F по всем концентрациям с учетом законов сохранения частиц и зарядов, получим обобщенные уравнения Саха:

$$\mu + T \ln \left(\frac{G_{k-1} x_k}{G_k x_{k-1}} \right) + \varphi_k + \Delta\varphi_k = 0. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\varphi_k = (v_k - v_{k-1})P$ являются уменьшениями потенциалов ионизации, вызванными конечностью ионных объемов. Все термодинамические функции получаются дифференцированием F по T и V ; например

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{T}{V - v}. \quad (6)$$

Такие термодинамические выражения являются строго согласованными.

Заметим, что учет объема ионных остовов предпринимался и ранее (см., например, [12]). Однако в этих работах объемы ионов учитывались в рамках модели Перкуса-Йевики, а здесь он сделан по аналогии с моделью Ван-дер-Ваальса, что более естественно. Коэффициент c является безразмерным параметром. Наилучшим образом описывает все элементы периодической системы значение $c = 0.6$.

3.3 Смеси элементов

Выше было показано, что плазму можно считать идеальной. Ограничимся случаем точечных ионов, когда можно построить очень простой и экономичный алгоритм решения получающихся уравнений. Пусть плазма состоит из j -х элементов с относительными концентрациями x_j , относительные концентрации электронов равны x_e , а k -кратных ионов – x_{kj} ($k = 0, 1, \dots, Z_j$, где Z_j – порядковый номер элемента, а $k = 0$ соответствует нейтральному атому). В этом случае в (1) вместо F_k появляются

F_{kj} , а уравнения баланса частиц и зарядов принимают следующий вид:

$$\sum_j x_j = 1, \quad \sum_{k=0}^{Z_j} x_{kj} = x_j, \quad \sum_j \sum_k kx_{kj} = x_e. \quad (7)$$

Минимизируя F по концентрациям всех частиц, получаем уравнения Саха для смеси элементов

$$\frac{x_e x_{kj}}{x_{k-1,j}} = a_{kj}(T, V) \exp(-\varphi_{kj}/T), \quad (8)$$

$$a_{kj}(T, V) = \frac{2VG_{kj}}{G_{k-1,j}} \left(\frac{T}{2\pi}\right)^{3/2}, \quad 1 \leq k \leq Z_j. \quad (9)$$

Здесь G_{kj} – статистическая сумма соответствующего иона.

Для плазмы одного элемента Ю. П. Райзер предложил несложный алгоритм расчета детального состава [13], [1]. В работе [14] было предложено усовершенствование метода Райзера, которое повышает его точность и обобщается на смеси любого числа элементов. Опишем это усовершенствование для смеси элементов.

Алгоритм. Наряду с полной концентрацией электронов x_e введем парциальные концентрации электронов x_{ej} ; это те концентрации электронов, которые были бы, если бы j -й элемент занимал все пространство. Для них выполняется уравнение баланса

$$f(x_e) \equiv x_e - \sum_j x_j x_{ej}(x_e) = 0. \quad (10)$$

При заданных T, V концентрации ионов x_{kj} с увеличением кратности k сначала монотонно возрастают, затем монотонно убывают. Для неплотных газов эти изменения быстрые, так что распределение по k имеет острый максимум. Особенно проста ситуация, когда на максимуме два иона соседней кратности имеют одинаковые концентрации: $x_{k-1,j} \approx x_{kj} \approx x_j/2$. В этом случае концентрациями остальных ионов j -го элемента можно пренебречь. Тогда уравнение (8) принимает вид

$$x_e \approx a_{kj}(T, V) \exp(-\varphi_{kj}/T). \quad (11)$$

Фактически оно описывает зависимость потенциала ионизации от x_e .

Далее сделаем два упрощения. Во-первых, предположим, что ионизация слабо зависит от статистических сумм, поэтому $G_{kj}/G_{k-1,j} \approx 1$. Во-вторых, уравнение (11) необходимо обобщить на нецелые k , так как экспериментальные значения φ_{kj} известны только для целочисленных k . Для этого построим интерполяцию $\varphi(x_e)$ так, чтобы совпадали значения x_e , полученные решением уравнений (8) и (11). В [14] была предложена следующая

интерполяция:

$$\varphi_j(x_{ej}) = \varphi_{kj} + T \frac{x_{ej} + 1 - k + \varepsilon_{kj}}{k - x_{ej} + \varepsilon_{kj}}, \quad \varepsilon_{kj} = \left[\exp \frac{\varphi_{k+1,j} - \varphi_{kj}}{T} - 1 \right]^{-1}. \quad (12)$$

Эта формула справедлива при $k - 0.5 \leq x_{ej} \leq k$. Для $k - 1 \leq x_{ej} \leq k - 0.5$ строится аналогичное выражение с использованием $\varphi_{k-1,j}$ вместо $\varphi_{k+1,j}$. Этими соотношениями целесообразно пользоваться при $0.5 \leq x_{ej} \leq Z_j - 0.5$. Для крайних полуинтервалов $0 \leq x_{ej} \leq 0.5$ и $Z_j - 0.5 \leq x_{ej} \leq Z_j$ следует пользоваться экстраполяцией

$$\varphi_j(x_e) = \varphi_{kj} + T \ln \frac{x_{ej} + 1 - k}{k - x_{ej}}. \quad (13)$$

После сделанных упрощений уравнение Райзера (11) принимает вид

$$\varphi_j(x_{ej}) = T \ln \frac{a(T, V)}{x_e}, \quad a(T, V) = 2V \left(\frac{T}{2\pi} \right)^{3/2}. \quad (14)$$

Интерполяцию (12) можно обратить

$$x_{ej}(\varphi_j) = k - \frac{1 - [\gamma_{kj}(\varphi_j) - 1]\varepsilon_{kj}}{\gamma_{kj}(\varphi_j) + 1}, \quad \gamma_{kj}(\varphi_j) = \exp \left[\frac{\varphi_j - \varphi_{kj}}{T} \right], \quad (15)$$

$$\varepsilon_{kj} = \left\{ \exp \left[\frac{\varphi_{k+1,j} - \varphi_{kj}}{2T} \right] - 1 \right\}^{-1}, \quad \varphi_{kj} \leq \varphi_j \leq (\varphi_{kj} + \varphi_{k+1,j})/2.$$

Обратная интерполяция, как и прямая, является монотонной.

Алгоритм расчета следующий. Зададим произвольное x_e . Подставляя его в правую часть (14), вычислим φ_j (при таком вычислении оно оказывается одинаковым для всех элементов). Подставляя найденное φ_j в правую часть (15) поочередно для всех j , вычислим $x_{ej}(x_e)$. Подставляя последние значения в сумму (10), найдем $f(x_e)$. Можно показать, что уравнение (10) имеет единственный корень. Этот корень легко вычислить методом дихотомии. Трудоемкость вычислений такая же, как и для одного элемента.

Точность. Улучшенное приближение Райзера хорошо описывает такие средние величины, как степень ионизации и термодинамические функции. Рассмотрим, что дает это приближение для более тонкого аспекта – детального ионного состава. На рис. 1 для Ag при $\rho = 0.1$ г/см³ показаны концентрации ионов различной кратности в зависимости от температуры. Тонкими линиями изображены концентрации ионов в улучшенном приближении Райзера, а жирными – рассчитанные по полной модели Саха. Цифры около линий указывают кратности соответствующих ионов.

Видно, что улучшенное приближение Райзера описывает концентрации ионов довольно грубо: в нем при каждой температуре может присутствовать только два иона, причем сумма концентраций этих двух ионов равна единице, и максимальная концентрация каждого из этих ионов также

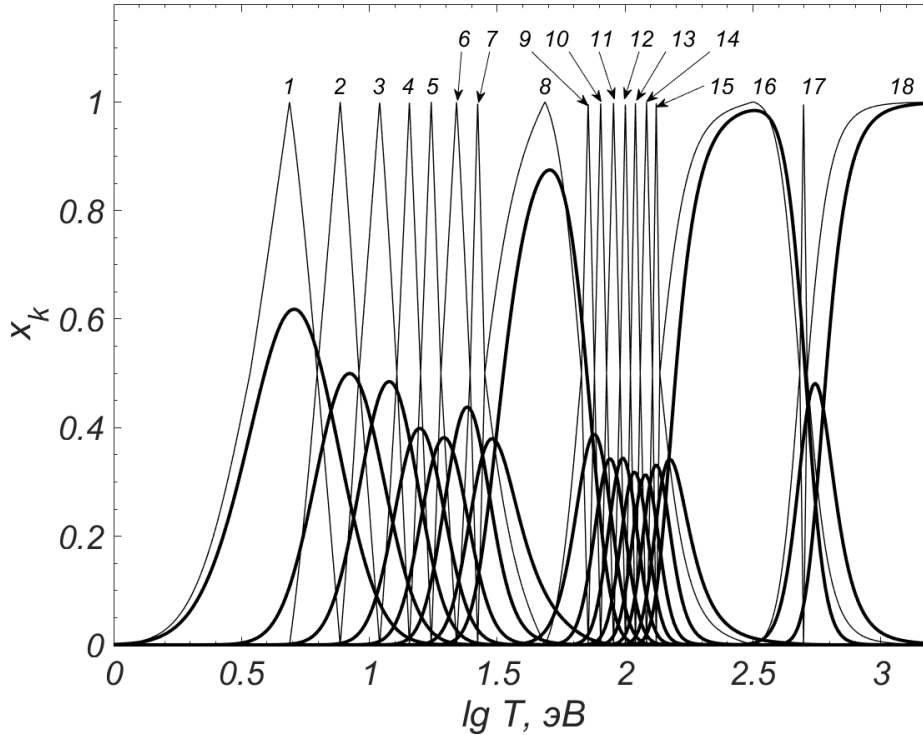


Рис. 1: Относительные концентрации ионов в моделях Саха (жирные линии) и Райзера (тонкие) в зависимости от температуры при $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. Цифры около линий – кратности ионов.

равна единице. Сами же линии в этой модели являются криволинейными треугольниками с острой вершиной. Истинные же концентрации ионов являются плавными кривыми. Их максимальные концентрации меньше единицы, и при заданной температуре заметную концентрацию могут иметь сразу несколько ионов (особенно если потенциалы ионизации близки).

Однако улучшенное приближение Райзера хорошо передает температуры, при которых достигается максимальная кратность ионов. Поэтому данное приближение может разумно применяться для учета светимости линий того или иного иона, а также для расчета эффективного заряда иона, входящего в выражения проводимости плазмы или в величины плазменного микрополя.

4 Модель ТФП

Эта модель строится из минимизации функционала свободной энергии, написанного в приближении Хартри-Фока. Такое построение обеспечивает термодинамическую согласованность всех получаемых величин. Дополнительно предполагается, что электронные оболочки «смяты» внешним давлением и электроны можно рассматривать в квазиклассическом при-

ближении. Простейший вариант этой модели для сжатого горячего атома построен в [7]. Однако эта модель не может описать нормальную плотность холодного вещества, что заметно ограничивает ее применимость.

Квантовая и обменная поправки первого порядка к этой модели были построены в [8], [9]. Их учет позволяет описать холодное несжатое вещество. Правда, его нормальная плотность монотонно зависит от Z , а зависимость ее экспериментальных значений от Z немонотонна в соответствии с периодами системы Менделеева.

Однако можно домножить квантовую и обменную поправки на полуэмпирический множитель α , подбираемый для каждого элемента по его нормальной плотности. Это улучшает согласие модели с экспериментами. Все дополнительные предположения вводятся так, что они не нарушают термодинамической согласованности модели ТФП.

Хотя эта модель рассчитана на описание конденсированного вещества (состояние которого можно называть жидкой плазмой), она дает разумные результаты даже в области неплотной газовой плазмы. Однако в этой области количественная погрешность давления может достигать 20%, поскольку модель не учитывает оболочечную структуру вещества.

Смеси. Простейший способ описания смеси элементов моделью ТФП состоит в следующем. Вводятся эффективный заряд Z и атомный вес A , определяемые усреднением по элементам:

$$Z = \sum_j x_j Z_j, \quad A = \sum_j x_j A_j. \quad (16)$$

Этот способ обеспечивает выполнение баланса всех сортов частиц и сохранение плотности. Он также обеспечивает выполнение всех термодинамических соотношений. Этот способ называют приближением среднего иона.

Можно использовать более сложные приближения, решая уравнение для объемов отдельных элементов, при которых давления на границе их электронных ячеек одинаковы. Однако это является попыткой учесть оболочечную структуру, а сама модель ТФП в принципе не учитывает структуру внешних оболочек. Поэтому ожидать заметного улучшения точности от такого усложнения не стоит.

5 Склеивание моделей

5.1 Принцип склеивания

Нельзя непосредственно склеивать отдельные термодинамические функции, так как при этом практически невозможно обеспечить согласованность различных термодинамических функций друг с другом. Надо сначала построить термодинамический потенциал «склеенной» модели. Для

этого возьмем термодинамические потенциалы свободной энергии F обобщенной модели Саха и модели ТФП во всей требуемой области. Каждая из используемых моделей дает хорошую точность в области своей применимости и пусть неточные, но физически осмысленные результаты во всем диапазоне T и ρ вне области применимости. Для склеивания моделей нужно обоснованно выбрать некоторый параметр интерполяции $0 < \varkappa(T, V) < +\infty$. Тогда можно интерполировать какой-либо термодинамический потенциал. Наиболее удобно выбрать в качестве такого потенциала свободную энергию:

$$F = \frac{1}{1 + \varkappa} F_{\text{Saha}} + \frac{\varkappa}{1 + \varkappa} F_{\text{TFC}}. \quad (17)$$

При $\varkappa \rightarrow 0$ происходит переход в модель Саха, а при $\varkappa \rightarrow +\infty$ – в модель ТФП.

Термодинамические функции P , E и S определяются дифференцированием полного F по T и V . При этом параметр интерполяции также дифференцируется. Это обеспечивает полную термодинамическую согласованность интерполяционной модели. Приведем соответствующие формулы

$$P = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_0 + \varkappa} P_{\text{Saha}} + \frac{\varkappa}{\varkappa_0 + \varkappa} P_{\text{TFC}} + \frac{\varkappa \varkappa_0}{(\varkappa_0 + \varkappa)^2} \frac{F_{\text{Saha}} - F_{\text{TFC}}}{V} \frac{\partial \lg \varkappa}{\partial \lg V}, \quad (18)$$

$$S = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_0 + \varkappa} S_{\text{Saha}} + \frac{\varkappa}{\varkappa_0 + \varkappa} S_{\text{TFC}} + \frac{\varkappa \varkappa_0}{(\varkappa_0 + \varkappa)^2} \frac{F_{\text{Saha}} - F_{\text{TFC}}}{T} \frac{\partial \lg \varkappa}{\partial \lg T}, \quad (19)$$

$$E = \frac{\varkappa_0}{\varkappa_0 + \varkappa} E_{\text{Saha}} + \frac{\varkappa}{\varkappa_0 + \varkappa} E_{\text{TFC}} + \frac{\varkappa \varkappa_0}{(\varkappa_0 + \varkappa)^2} (F_{\text{Saha}} - F_{\text{TFC}}) \frac{\partial \lg \varkappa}{\partial \lg T}. \quad (20)$$

Здесь $\varkappa_0 = 0.1$.

В формулах (18)–(20) появляется нетривиальное третье слагаемое, связанное с дифференцированием \varkappa . Во всех ранее предложенных способах интерполяции такого слагаемого не было; тем самым, они не обеспечивали термодинамической согласованности составных моделей. Таким образом, видно, что склеивание моделей принципиально лучше сшивания.

5.2 Выбор параметра

В [10] в качестве интерполяционного параметра бралось $\varkappa = v/V$. Этот параметр неплохо подходит при использовании модели Саха с точечными ионами. Однако для более точной модели Саха с неточечными ионами этот параметр ведет себя неплавно в области сильно сжатого вещества.

Исследования показали, что более хорошие результаты как для точечных, так и для неточечных ионов дает другой выбор параметра, связанный с плотностью свободных электронов:

$$\varkappa(T, V) = [I_{1/2}(\mu/T)]^{3/2}. \quad (21)$$

Здесь μ – химический потенциал. Линия перехода к высоким плотностям и малым температурам примерно совпадает с границей вырождения электронов. Выше этой линии химический потенциал μ отрицателен, а ниже – положителен. В области разреженной горячей плазмы $\kappa \rightarrow 0$, а в области холодной сверхплотной плазмы $\kappa \rightarrow \infty$. Характерное значение перехода от одной модели к другой есть $\kappa \sim 1$.

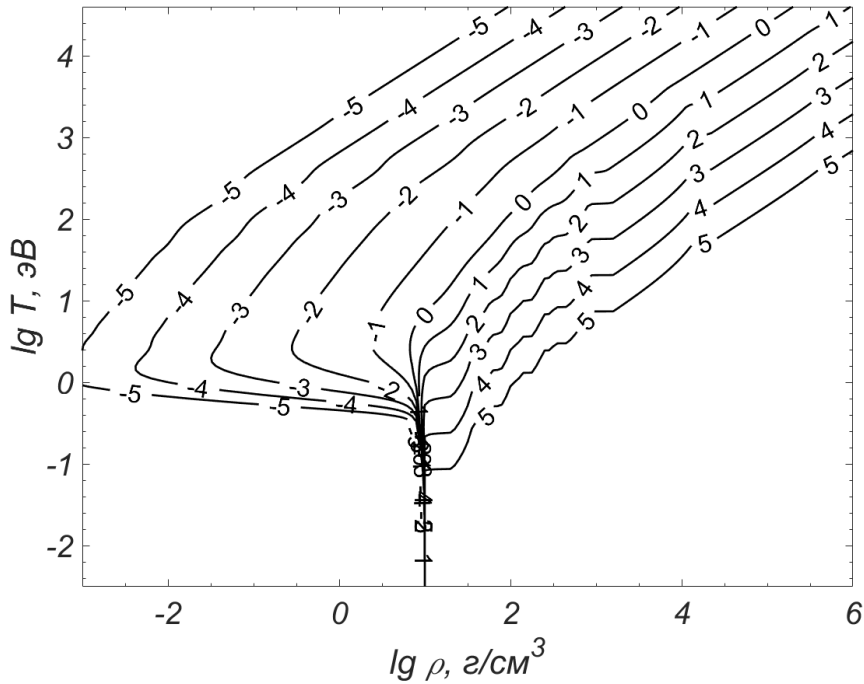


Рис. 2: Изолинии параметра интерполяции (21) для Cu, около линий указаны значения $\lg \kappa$.

Изолинии κ для Cu показаны на рис. 2. Видно, что поведение κ соответствует ожидаемому: $\kappa \gg 1$ для холодного высокоплотного вещества и $\kappa \ll 1$ для неплотной или достаточно горячей плазмы. Вблизи нормальной плотности вещества изолинии κ сильно сгущаются при невысоких температурах; при $\rho = \rho_0$ и $T = 0$ происходит скачок κ . Это имитация фазового перехода, напоминающего непосредственное испарение твердого тела. Перехода в неионизованную жидкость и в область смеси фаз жидкость-пар данная модель не содержит.

6 Верификация модели

6.1 Качественная проверка

Релятивистские эффекты. Необходимо выявить границы применимости данных моделей. Обе используемые модели построены в рамках нере-

лятивистской механики. При очень больших температурах или сверхвысоких плотностях энергия электрона становится сопоставима с его массой покоя. Последняя в атомных единицах равна α^{-2} , где α – постоянная тонкой структуры. Поэтому надо вычислить классическую энергию электрона

$$\varepsilon = T \frac{I_{3/2}(\mu/T)}{I_{1/2}(\mu/T)} \quad (22)$$

и аналогичную релятивистскую энергию

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{1 - 2\alpha^2\varepsilon}(1 + \sqrt{1 - 2\alpha^2\varepsilon})}. \quad (23)$$

Если отношение $\varepsilon/\tilde{\varepsilon}$ заметно отличается от 1, то наша модель теряет точность. Это происходит, если $T > 20$ кэВ или $\rho > 10^5$ г/см³.

Термодинамическая согласованность. Необходимо проверять термодинамическую согласованность таблиц, то есть выполнение следующих трех соотношений между таблицами P , E , S :

$$\frac{\partial E}{\partial V} = T \frac{\partial P}{\partial T} - P, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial V}. \quad (24)$$

При такой проверке приходится сравнивать производные от таблично заданных функций. Здесь может вносить нефизический вклад погрешность численного дифференцирования таблиц. Для второго и третьего соотношений она невелика, если таблицы достаточно подробны. Однако в первом соотношении на плоскости $T - V$ возникает линия, на которой правая и левая части обращаются в нуль. Вблизи этой линии погрешность численного дифференцирования может сильно повлиять на результат, и первое соотношение целесообразнее записывать в следующей форме:

$$P + \frac{\partial E}{\partial V} = T \frac{\partial P}{\partial T} \quad (25)$$

и сравнивать правую и левую части этого соотношения. В настоящей версии базы ТЕФИС на достаточно подробных сетках все термодинамические соотношения выполняются с точностью не хуже 3% во всей области за исключением границы фазового перехода жидкость-пар. Эта граница захватывает 1 интервал расчетной сетки по плотности и выглядит как вертикальный столбик до $T \sim 10$ эВ. Очевидно, этот столбик связан не с нарушением термодинамической согласованности, а с неправомерностью численного дифференцирования через границу фазового перехода.

Заметим, что не все общепризнанные уравнения состояния выдерживают такую проверку. Рассмотрим выполнение последнего соотношения для Cu в модели SESAME (Лос-Аламос) [15]. На рис. 3 на плоскости $T - \rho$ фонами показано отклонение отношения правой и левой частей (25) от единицы. Белый фон соответствует отклонению не более 1.03, светло-серый –

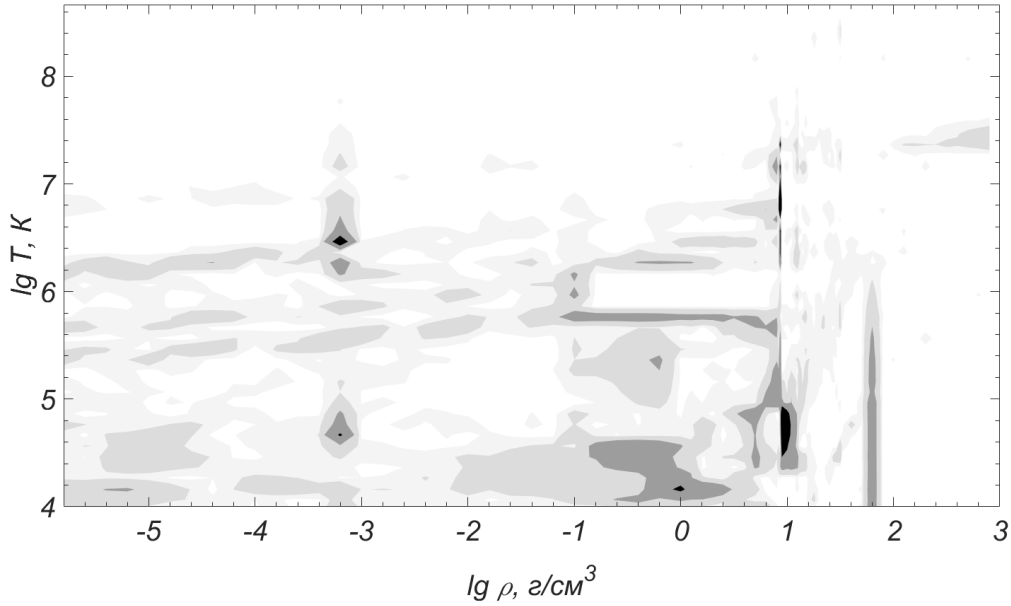


Рис. 3: Нарушение (25) в модели SESAME.

от 1.03 до 1.10, серый – от 1.10 до 1.30, темно-серый – от 1.30 до 2.00, черный – более 2.00.

Видно, что плоскость состоит из 3 частей, разделенных вертикальными линиями при $\rho \approx 10^{-3}$ г/см³ и $\rho \approx 10$ г/см³. По-видимому, в этих областях используются 3 различных модели. Сшивание этих моделей на границах ведет к сильному нарушению (25). Кроме того, каждая из моделей небезупречна: нарушение (25) занимает значительную часть диаграммы и нередко превосходит 1.30.

Поведение функций. Состояние вещества должно быть устойчивым относительно малых флуктуаций температуры и объема. Есть также некоторые другие общие физические требования. Для их соблюдения должны выполняться следующие соотношения:

$$S > 0, \quad \frac{\partial S}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial E}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial P}{\partial T} > 0, \quad \frac{\partial P}{\partial V} < 0, \quad \frac{\partial S}{\partial V} > 0. \quad (26)$$

Необходимо проверять их выполнение. Нарушение этих соотношений возможно лишь в области фазовых переходов, которые в основном лежат при $T < 1$ эВ. В базе ТЕФИС все эти соотношения были проверены, и показано, что они выполняются. Однако заметим, что при $T < 1$ эВ существует фазовый переход жидкость-пар, в котором нарушаются некоторые из указанных соотношений (условия механической устойчивости).

6.2 Экспериментальная проверка

Применимость модели Саха в газовой области общеизвестна и не требует подтверждения. Она основана на том, что потенциалы ионизации берутся

из надежных справочных данных [16]. Нуждается в проверке в основном область конденсированного вещества. В ней основными экспериментами являются измерения в сильных ударных волнах.

Традиционно физики строили ударные адиабаты как зависимость $P(\rho)$. Однако непосредственно в экспериментах измеряют скорость ударной волны D и массовую скорость за фронтом ударной волны U . Значения P и ρ рассчитывают по скоростям D и U . Экспериментальные ошибки скоростей приводят к появлению зигзагов на кривой $P(\rho)$. При появлении неплavностей на кривой возникают дискуссии: является ли эта неплavность проявлением электронных структур или результатом экспериментальных ошибок.

Поэтому сравнение с экспериментами следует проводить по зависимости $D(U)$, которая выглядит существенно проще и допускает более простую интерпретацию.

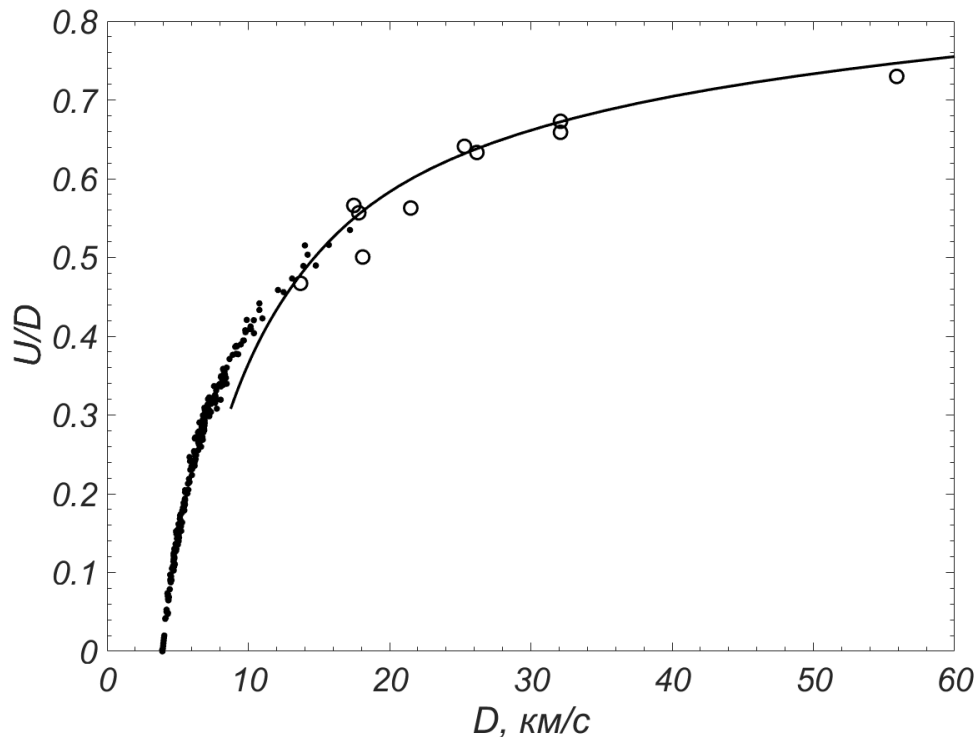


Рис. 4: Ударная адиабата Cu в скоростных переменных. Точки – эксперименты на взрывчатках, кружки – в подземных ядерных взрывах, кривая – данная модель.

На рис. 4 для Cu показано сравнение расчетной и экспериментальной ударных адиабат в скоростных переменных. Видно, что при $D \geq 14$ км/с (что соответствует $P \geq 7$ Мбар) теория хорошо согласуется с экспериментом вплоть до последней экспериментальной точки, соответствующей $P = 270$ Мбар. Аналогичные сравнения для Al, Fe, Pb приведены на рис. 5 – 7.

Из рисунков видно, что наилучшее согласие с экспериментами имеется

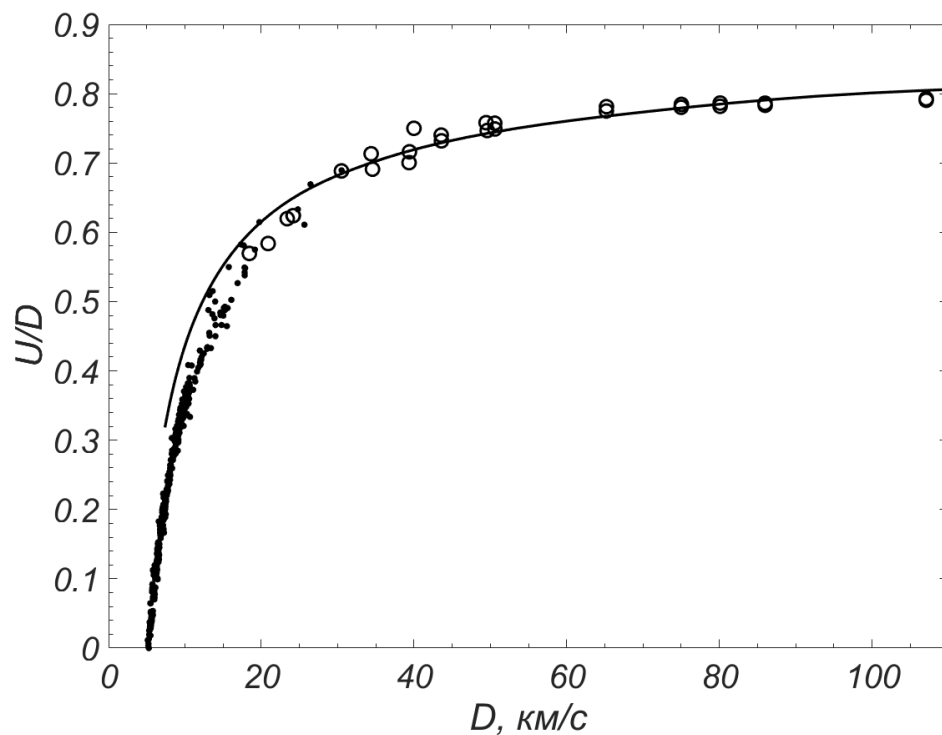


Рис. 5: Ударная адиабата Al в скоростных переменных. Обозначения соответствуют рис. 4.

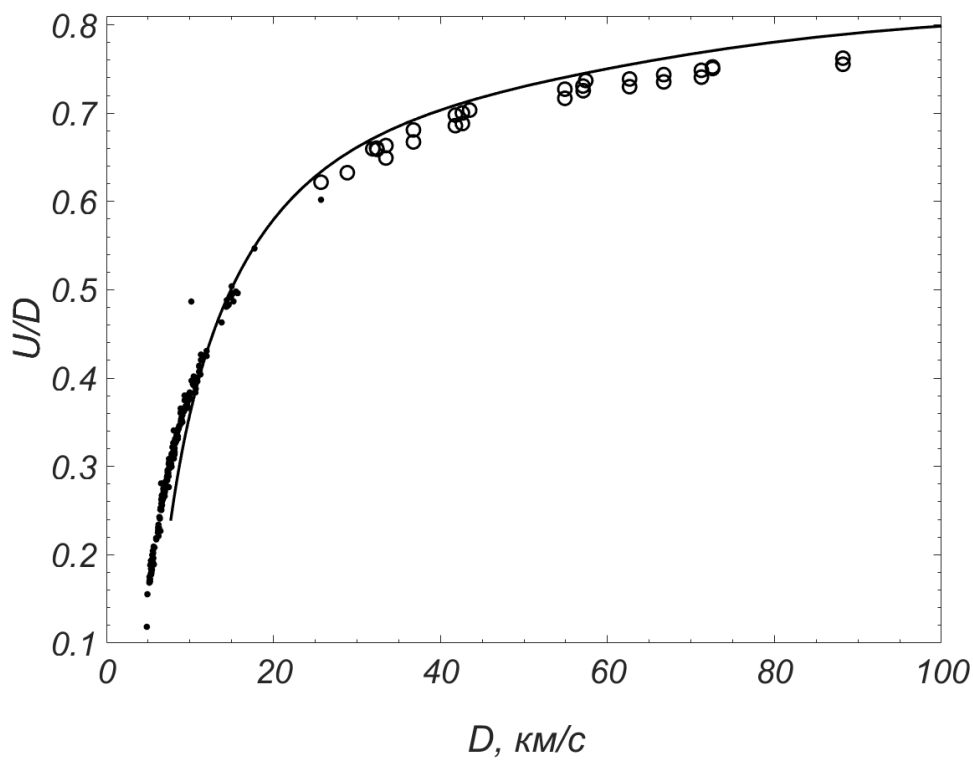


Рис. 6: Ударная адиабата Fe в скоростных переменных. Обозначения соответствуют рис. 4.

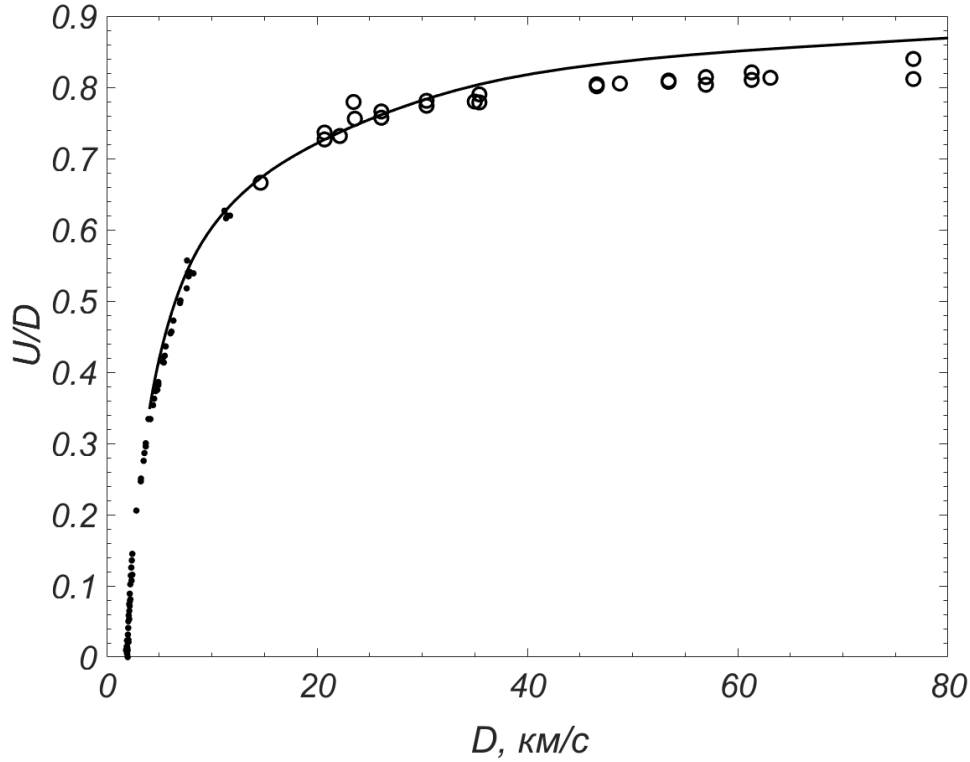


Рис. 7: Ударная адиабата Pb в скоростных переменных. Обозначения соответствуют рис. 4.

для Cu и Al. Оно объясняется тем, что для этих веществ выше $T = 1$ эВ нет никаких фазовых переходов: электронные переходы отсутствуют благодаря специфической структуре электронных оболочек, а плавление и испарение лежат ниже этой температуры. Поэтому Cu и Al целесообразно использовать в качестве эталона в ударно-волновых экспериментах.

7 Содержание базы

База размещена на сайте Института по адресу <http://tefis.keldysh.ru> (а также <http://tefis.ru>). Она содержит таблицы P [ГПа], E [кДж/г], S [кДж/(гэВ)] как функций от температуры T и плотности ρ для первых 103 элементов периодической системы.

Диапазон таблиц следующий. Плотность меняется от 10^{-6} г/см³ до 10^6 г/см³. Температура меняется от 1 эВ до 40 кэВ. Это позволяет описать взрывы сверхновых звезд и ряд технических конструкций. Сетки по T и ρ выбираются равномерными в логарифмическом масштабе.

Первая очередь базы, размещенная в 2017 году, была демонстрационной и использовала очень редкую сетку с шагом $\Delta \lg T = 0.5$, $\Delta \lg \rho = 1.0$. Сейчас размещается вторая очередь базы, рассчитанная на более подробных сетках с шагами $\Delta \lg T = \Delta \lg \rho = 0.2$.

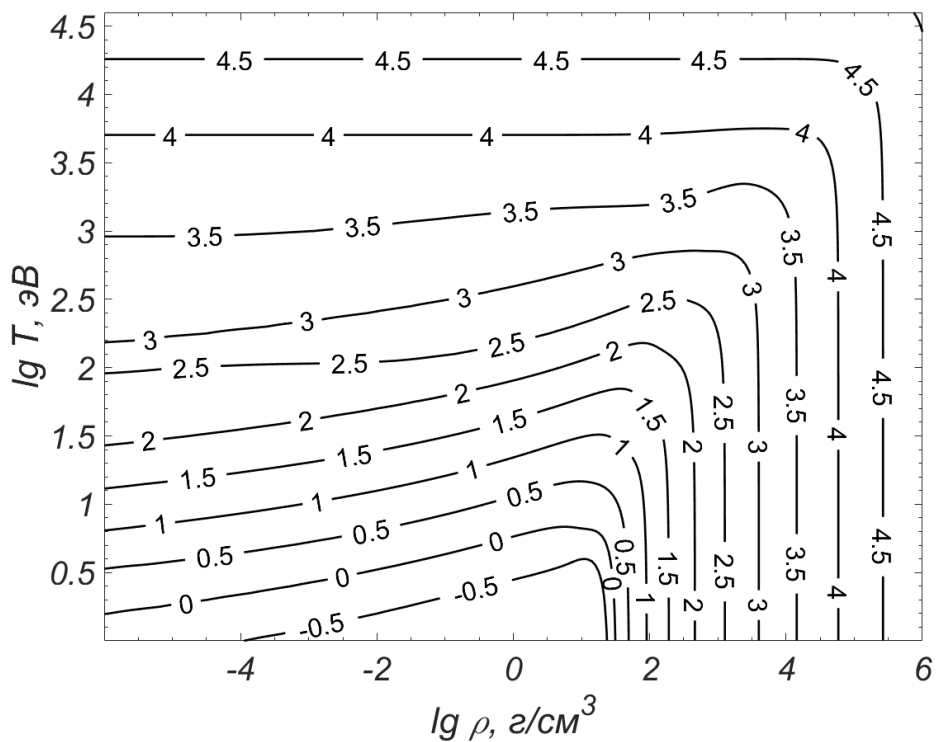


Рис. 8: Изолинии энергии для Cu. Цифры на линиях – значения $\lg E$, кДж/г.

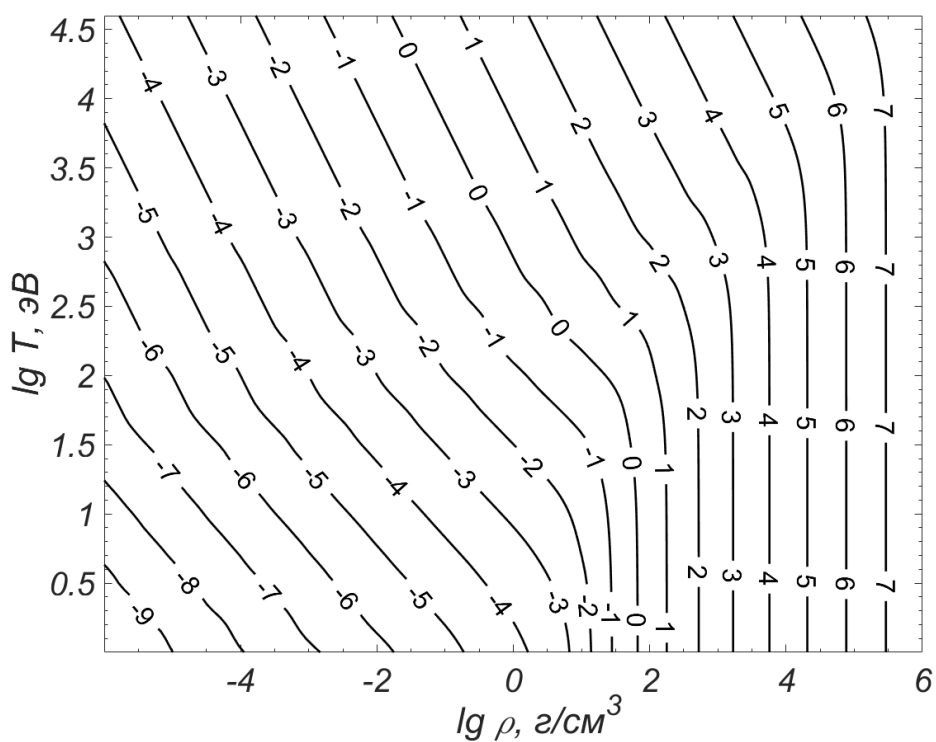


Рис. 9: Изолинии давления для Cu. Цифры на линиях – значения $\lg P$, ГПа.

В качестве графических иллюстраций приводятся изолинии энергии и давления на плоскости $T-\rho$. На рис. 8 и 9 соответственно приведены такие изолинии для Cu.

Существующая программа допускает также расчеты для смеси элементов, основанные на решении уравнений Саха в приближении Райзера и модели ТФП в приближении среднего атома. Поскольку при $T > 1$ эВ молекулы полностью диссоциируют, такие приближения имеют разумную точность. Однако расчеты таблиц для смесей не проводились, поскольку не было конкретных заявок от пользователей.

Список литературы

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 3-е изд. М.: Физматлит, 2008
2. Баско М.М. Уравнение состояния металлов в приближении среднего иона. Препринт ИТЭФ АН СССР, №57, 1982.
3. Калиткин Н.Н., Ритус И.В., Миронов А.М. // Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов. Препринт ИПМат. АН СССР, №43, 1983.
4. Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. // ДАН, 2016. Т. 471. №5. С. 533.
5. Kalitkin N. N., Kozlitin I. A. // Ann. Phys., 2018. Vol. 396. P. 468–478.
6. Белов А.А., Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ., 2017. Т. 81. №1, С. 63.
7. Feynman R. P., Metropolis N., Teller E. // Phys. Rev., 1949. Vol. 75. №10, P. 1561.
8. Киржниц Д.А. // ЖЭТФ, 1957. Т. 32. №1. С. 115.
9. Калиткин Н.Н. // ЖЭТФ, 1960. Т. 38. №5. С. 1534.
10. Калиткин Н.Н., Луцкий К.И. // Матем. моделирование, 2015. Т. 27. №4. С. 31.
11. Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D. Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids. Berlin, Akademie-Verlag, 1976.
12. Грязнов В.К., Жерноклетов М.В., Иосилевский И.Л. и др. // ЖЭТФ, 1998. Т. 114. №4. С. 1242.
13. Райзер Ю. П. // ЖЭТФ, 1959. Т. 36. №5. С. 1583.
14. Бураков М. В., Калиткин Н. Н. // ДАН, 2011. Т. 441. №2, С. 183.
15. Los Alamos National Laboratory <http://www.lanl.gov/org/padste/adts/theoretical/physics-chemistry-materials/sesame-database.php>

16. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6), <https://physics.nist.gov/asd> [2018, May 8]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.