

УДК 533.9

## ТЕФИС – БАЗА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2018 г. А. А. Белов<sup>1, 2, \*</sup>, Н. Н. Калиткин<sup>3</sup>, И. А. Козлитин<sup>3</sup>, П. В. Корякин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов имени П. Лумумбы, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное учреждение Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики имени М.В. Келдыша Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: aa.belov@physics.msu.ru

Описана база данных по термодинамическим свойствам веществ в экстремальных условиях, разрабатываемая в Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН. Первая очередь базы содержит таблицы давления, энергии и энтропии 103 элементов периодической системы в широком диапазоне температур и плотностей. Она доступна по адресам <http://tefis.keldysh.ru> и <http://tefis.ru>.

DOI: 10.1134/S0367676518110078

### ПРОБЛЕМА

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.

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-го г. в Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН разрабатывается база ТЕФИС, обеспечивающая строгую термодинамическую согласованность данных. В разные годы в этой работе принимали участие Л.В. Кузьмина, В.С. Рогов, П.Д. Ширков, И.А. Соколова, В.С. Волокитин, А.С. Павлов, Е.С. Иванченко, И.А. Па-

нин, К.И. Луцкий. Эта база представлена в данной работе.

### СОДЕРЖАНИЕ БАЗЫ

Первая очередь базы размещена на сайте Института по адресу <http://tefis.keldysh.ru> (а также <http://tefis.ru>). Она содержит таблицы  $P$ ,  $E$ ,  $S$  как функции от температуры  $T$  и плотности  $\rho$  для первых 103 элементов периодической системы.

Диапазон таблиц следующий. Плотность меняется от  $10^{-6} \cdot \text{см}^{-3}$  (что соответствует плотности воздуха на высоте 45 км) до  $10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  (что достигается в астрофизических объектах). Температура меняется от 1 эВ до 40 кэВ. Это позволяет описать взрывы сверхновых звезд и ряд технических конструкций. Сетки по  $T$  и  $\rho$  выбираются равномерными в логарифмическом масштабе. Первая очередь базы является демонстрационной и представлена на редкой сетке:  $\Delta \lg T = 0.5$ ,  $\Delta \lg \rho = 1$ . Сейчас подготавливается вторая очередь базы с шагами сетки  $\Delta \lg T = \Delta \lg \rho = 0.2$ .

В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены изолинии давления для Cu ( $Z = 29$ ). Около каждой изолинии указана величина  $\lg P$ , ГПа.

### ШИРОКОДИАПАЗОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

В мировых базах данных для такого широкого диапазона  $T$  и  $\rho$  таблицы обычно строят методом “лоскутного одеяла”. Подбирают несколько фи-

зических моделей, каждая из которых удовлетворительно описывает некоторую область таблицы. На границах этих областей соседние модели несколько различаются. Их искусственно “сшивают”, т.е. вручную подправляют термодинамические величины вблизи границ, добиваясь непрерывности. Такой метод имеет ряд недостатков.

Во-первых, число используемых моделей обычно довольно велико: 5–10. Во-вторых, сшивание моделей обычно не удается сделать гладким. В-третьих, на “швах” нарушаются известные термодинамические соотношения между производными различных 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 [1–5]. 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) [6–8]. 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 [9]. Оно основано на том, что каждая из моделей дает разумные результаты во всем диапазоне таблиц даже за пределами границ своей применимости. Это позволяет провести интерполяцию в каждом узле таблицы, что обеспечивает не только непрерывность, но и гладкость получаемых величин.

В-третьих, такая интерполяция применяется к термодинамическому потенциалу – свободной энергии  $F$ . Величины  $P$ ,  $E$ ,  $S$  получаются дифференцированием  $F$  по  $T$  и  $\rho$ . Это обеспечивает термодинамическую согласованность интерполяции.

### МОДЕЛЬ САХА

В модели Саха рассматриваются электроны и  $k$ -кратные ионы с относительными концентрациями  $x_e$ ,  $x_k$ . Для нее ранее предлагалось [2, 3]

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

Здесь электроны считаются частично вырожденными

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

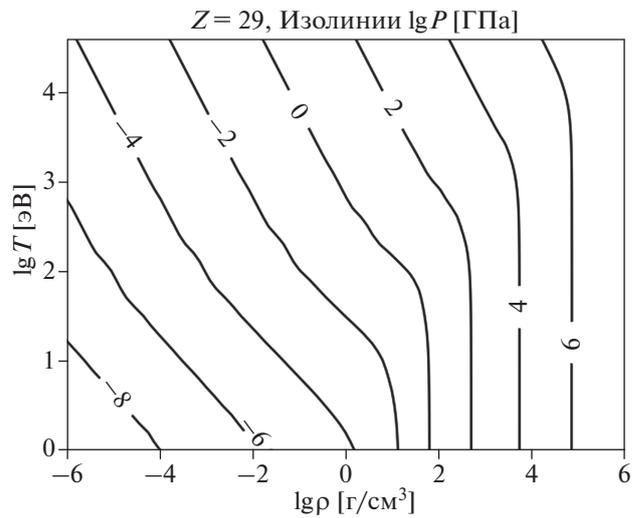


Рис. 1. Изолинии  $\lg P$  [ГПа] для Cu.

где  $\mu$  – химический потенциал,  $I_m$  – функции Ферми–Дирака. Ионы считались классическими и точечными

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

$$e = 2.71828\dots,$$

где  $\varphi_j$  – потенциалы ионизации.

### МИКРОПОЛЕВАЯ КОМПЕНСАЦИЯ

Слагаемое  $F_q$  описывает кулоновское взаимодействие зарядов. Поскольку плазма в целом электронейтральна, 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 [10]. Однако ни в одном эксперименте этот фазовый переход не был обнаружен, хотя в экспериментах были достигнуты огромные значения классического параметра неидеальности  $\Gamma \equiv Z^2 / (RT) \approx 100$ , где  $R$  – радиус атомной ячейки объема  $V$ ,  $Z$  – средний заряд ионов.

В [4, 5] 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 самосогла-сованное поле взаимодействия зарядов. Следовательно, энергии микрополя и непосредственного кулоновского взаимодействия должны совпадать по модулю. Таким образом, энергия плазменного микрополя  $F_{mf}$  в точности компенсирует кулоновское слагаемое  $F_q + F_{mf} = 0$ . Это объясняет, почему плазменный фазовый переход так и не был обнаружен.

### ОБЪЕМ ИОННЫХ ОСТОВОВ

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

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

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

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

Здесь  $\Delta \phi_k = P(v_k - v_{k-1})$  являются уменьшениями потенциалов ионизации, вызванными ионными объемами.

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, [11]). 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  $c = 0.6$ .

### 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 приближении.

Простейший вариант этой модели для сжатого горячего атома построен в [6]. 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 [7, 8]. 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  $\alpha$ , 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.

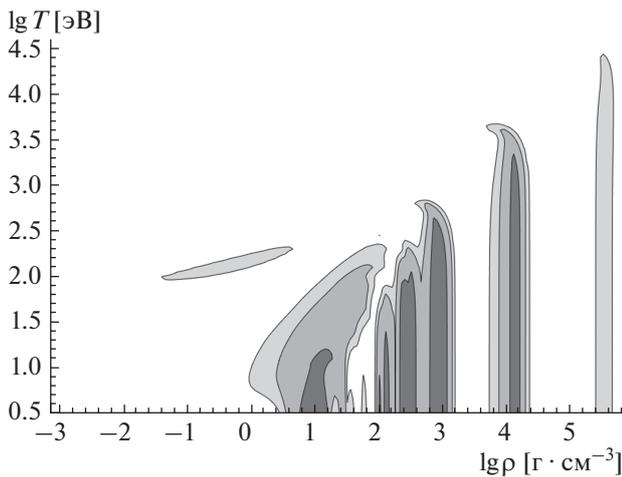
Хотя эта модель рассчитана на описание конденсированного вещества (состояние которого можно называть жидкой плазмой), она дает разумные результаты даже в области неплотной газовой плазмы. Однако в этой области количественная погрешность давления может достигать ~20% процентов, поскольку модель не учитывает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

### СКЛЕИВАНИЕ МОДЕЛЕЙ

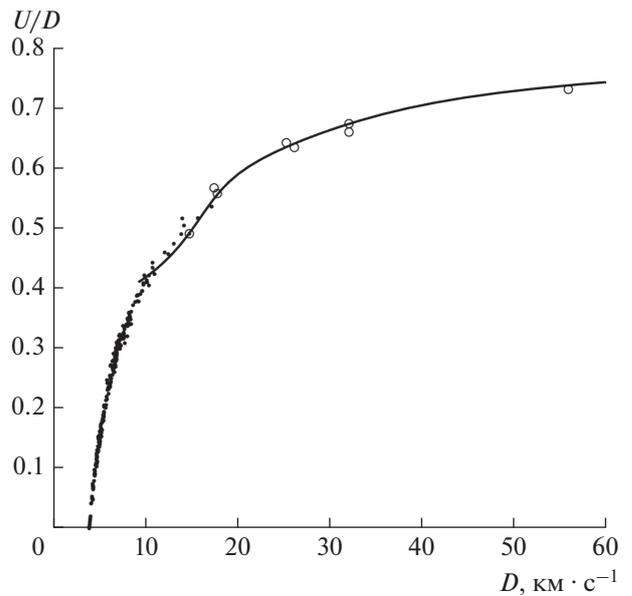
Рассчитаем таблицы всех термодинамических величин по обобщенной модели Саха и по модели ТФП во всем диапазоне  $T$  и  $\rho$ . Сравнение показывает, что результаты расчета по этим моделям не так уж сильно различаются. На рис. 2 показано отношение давлений  $P_{Саха}/P_{ТФП}$  для  $\text{Cu}$ . Видно, что в газовой области отличие не превышает ~20%, и даже в области конденсированного вещества оно лишь местами становится большим. Это позволяет склеивать модели с помощью разумно выбранной интерполяции.

Физически разумным параметром интерполяции может служить величина  $\kappa = v/V$ . Если она мала, то плазма является газовой, и применима модель Саха. Если это отношение велико, то применима модель ТФП.

Однако еще более удобным параметром оказалась величина, связанная со степенью вырожде-



**Рис. 2.** Отношение давлений  $P_{\text{Саха}}/P_{\text{ТФП}}$  в моделях Саха и ТФП. Фоны: белый – отличие меньше 1.2, светло-серый – до 1.4, серый – до 2, темно-серый – до 4, черный – более 4.



**Рис. 3.** Ударная адиабата Си в скоростных переменных. Точки – эксперименты на взрывчатках, кружки – в подземных ядерных взрывах. Тонкая линия – расчет с точечными ионами, жирная – данная модель.

ния свободных электронов  $\kappa = [I_{1/2}(\mu/T)]^{3/2}$ . Переход от одной модели к другой происходит примерно при  $\mu \approx 0$ , когда  $\kappa \approx 1$ .

Чтобы обеспечить термодинамическую согласованность всех величин, нужно проводить интерполяцию термодинамического потенциала

$$F = \frac{1}{1 + \kappa} F_{\text{Саха}} + \frac{\kappa}{1 + \kappa} F_{\text{ТФП}}. \quad (7)$$

При  $\kappa \ll 1$  получаем модель Саха, при  $\kappa \gg 1$  – модель ТФП. Выражения для всех термодинамических величин получаем из  $F$  дифференцированием по  $T$  или  $V$ . При этом надо дифференцировать также  $\kappa(T, V)$ . Это дает, например,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{1 + \kappa} P_{\text{Саха}} + \frac{\kappa}{1 + \kappa} P_{\text{ТФП}} + \frac{1}{(1 + \kappa)^2} \frac{F_{\text{Саха}} - F_{\text{ТФП}}}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial V}. \quad (8)$$

Интерполяция для  $E$  и  $S$  имеют аналогичный вид. Первые два слагаемых в (8) выглядят как тривиальная интерполяция таблиц  $P$ , а третье слагаемое нетривиально и связано с дифференцированием  $\kappa$ . Без этого слагаемого выражения были бы термодинамически несогласованными.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

Применимость модели Саха в газовой области общеизвестна и не требует подтверждения. Она основана на том, что потенциалы ионизации берутся из надежных справочных данных [12]. Нуждается в проверке в основном область конденса-

рованного 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  $\rho$  рассчитывают по скоростям  $D$  и  $U$ . Экспериментальные ошибки скоростей приводят к появлению зигзагов на кривой  $P(\rho)$ . При появлении неплavностей на кривой  $P(\rho)$  возникают дискуссии: является ли эта неплavность проявлением электронных структур или результат экспериментальных ошибок.

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

На рис. 3 для Си показано сравнение расчетной и экспериментальной ударных адиабат в скоростных переменных. Видно, что при  $D \geq 10$  км · с<sup>-1</sup> (что соответствует  $P \geq 4$  Мбар) теория отлично согласуется с экспериментом вплоть до последней экспериментальной точки, соответствующей  $P = 200$  Мбар. Это является убедительной верификацией базы ТЕФИС.

Работа поддержана грантом РНФ № 16-11-10001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 3-е изд. М.: Физматлит, 2008. *Zel'dovich Ya. B., Raizer Yu. P.* Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena. Dover. 2012.
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; *Kalitkin N.N., Kozlitin I.A.* // Doklady Phys. 2016. V. 61. № 12. P. 579.
5. *Белов А.А., Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 63; *Belov A.A., Kalitkin N.N., Kozlitin I.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2017. V. 81. № 1. P. 55.
6. *Фейнман Р. Р., Метрополис Н., Теллер Е.* // Phys. Rev. 1949. V. 75. № 10. P. 1561.
7. *Киржениц Д.А.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 1. С. 115; *Kirzhnits D.A.* // Soviet Physics JETP. V. 5. № 1. P. 64.
8. *Калиткин Н.Н.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. С. 1534; *Kalitkin N.N.* // Sov. Phys. JETP, 1960. V. 11. № 5. P. 1106.
9. *Калиткин Н.Н., Луцкий К.И.* // Матем. Моделирование. 2015. Т. 27. № 4. С. 31; *Kalitkin N.N., Litskiy K.I.* // Math. Models Comput. Simul. 2015. V. 7. № 4. P. 518.
10. *Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D.* Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids. Berlin: Akademie-Verlag, 1976
11. *Грязнов В.К., Жерноклетов М.В., Иосилевский И.Л. и др.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 4. С. 1242; *Gryaznov V.K., Zhernokletov M.V., Iosilevskiy I.L. et al.* // JETP. 1998. V. 87. № 4. P. 678.
12. *Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. 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.