

СБЛИЖЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ТОМАСА-ФЕРМИ И САХА С НЕТОЧЕЧНЫМИ ИОНАМИ

Н.Н. Калиткин¹, И.А. Козлитин¹, К.И. Луцкий²¹Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, Россия

1. Термодинамическая несогласованность. При расчете мишеней для термоядерного синтеза или других конструкций современной физики используют газодинамические коды. Физическим наполнением таких кодов служат таблицы термодинамических функций и других свойств веществ. Некоторые известные газодинамики замечали, что при использовании сложных ультрасовременных моделей термодинамики в таких расчетах возникали нефизичные эффекты. Они объяснили эти эффекты тем, что в использованных таблицах была нарушена термодинамическая согласованность различных величин; например, не выполнялось фундаментальное соотношение $\frac{\partial E}{\partial V} = T \frac{\partial P}{\partial T} - P$.

Положение усугубляется тем, что при построении глобального уравнения состояния нет единой модели, обеспечивающей разумную точность во всем требуемом диапазоне T и ρ . Приходится использовать разные модели в разных диапазонах, а глобальное уравнение состояния (УРС) строить как лоскутное одеяло, «сшивая» разные модели на границах применимости. При этом в первую очередь стараются обеспечить непрерывность самих таблиц P , E , S , а их производные могут оказаться при сшивании разрывными. Поэтому следует принять для всех предлагаемых УРС стандартную проверку на термодинамическую согласованность.

Для проверки согласованности P и E приведенное выше соотношение неудобно, так как у идеального газа обе части неравенства равны 0. Целесообразно преобразовать его к виду

$$1 = \frac{T}{P} \frac{\partial P}{\partial T} + \frac{\rho^2}{P} \frac{\partial E}{\partial \rho} \quad (4)$$

На рис. 1 фонами показана рассогласованность на примере Си в библиотеке SESAM (Лос-Аламос). Белый фон означает, что правая часть (1) отличается от левой не более, чем в 1.03 раза; светло-серый соответствует отличию до 1.10; серый – до 1.30; темно серый – до 2.0; черный – более 2 раз. Видны две вертикальные линии с темно-серым и черным фонами: одна при газовых плотностях $\rho \sim 10^{-3} \text{ г/см}^3$, другая при $\rho \sim 10 \text{ г/см}^3$. Они, несомненно, указывают на сшивание трех моделей. Но и для каждой чистой модели видны разные оттенки серого, что указывает на неаккуратное построение моделей.

2. Термодинамически согласованные модели. Чтобы избежать подобных нарушений, необходимо строить термодинамику из минимума некоторого термодинамического потенциала; например, удобна свободная энергия $F(T, V, \mathbf{x})$, где \mathbf{x} – вектор концентраций всех сортов частиц. Само выражение $F(T, V, \mathbf{x})$ является модельным, то есть приближенным, но все дальнейшие выкладки должны быть строгими, без упрощений, иначе может нарушиться термодинамическая согласованность выражений. Это существенно обесценивает сложные модели типа функционала плотности, так как в них не удастся чисто выполнить все выкладки. Наоборот, повышается ценность простых, но строго построенных моделей.

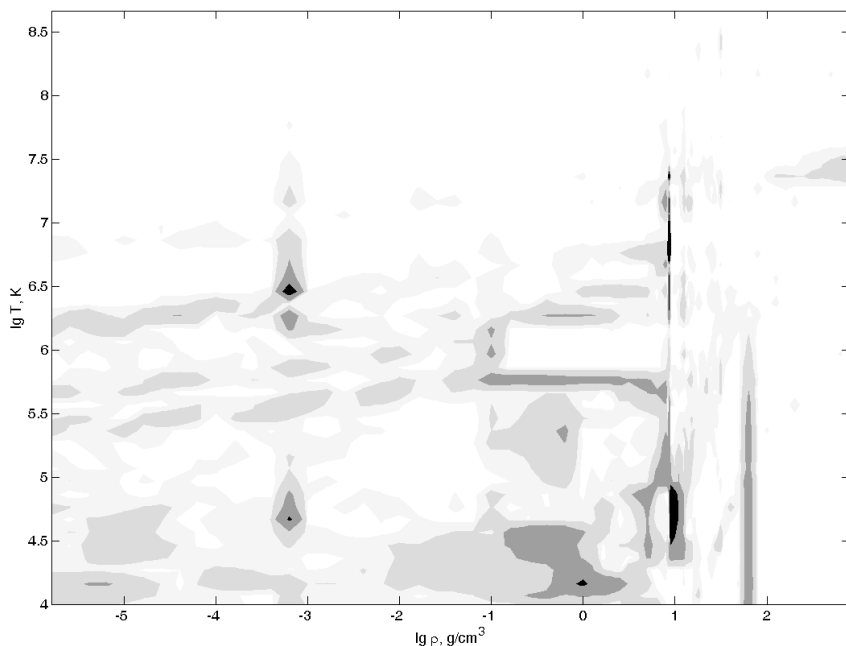


Рисунок 1. Термодинамическая несогласованность P и E для Si в библиотеке SESAME

3. Модель Саха. Газовая плазма хорошо описывается моделью ионизационного равновесия (моделью Саха [1]). В ней рассматриваются электроны и k -кратные ионы с относительными концентрациями x_e , x_k . Для нее ранее предлагалось [2]

$$F = F_e + \sum_k x_k F_k + F_q + F_{mf} + F_n. \quad (5)$$

Здесь электроны считаются частично вырожденными:

$$F_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} V \left[\frac{\mu}{T} I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right], \quad (6)$$

где μ – химический потенциал и I_m – функции Ферми-Дирака. Ионы считались классическими и точечными:

$$F_k = \sum_{j=0}^k \varphi_j - T \ln \left[\frac{e V G_k \left(\frac{M T}{2\pi} \right)^{3/2}}{x_k} \right], \quad e = 2.71828..., \quad (7)$$

где φ_j – потенциалы ионизаций.

Слагаемое F_q описывает кулоновское взаимодействие зарядов. Однако в [3] показано, что введение энергии плазменного микрополя F_{mf} в точности компенсирует это слагаемое $F_q + F_{mf} = 0$.

Учтем объем ионных остовов v_k . Из соображений размерности их радиусы $r_k = c \frac{k+1}{\Phi_{k+1}}$, где c – безразмерный коэффициент, тогда в (5)-(7) надо вместо V подставить $V - v$, где

$$v = \sum_k x_k v_k, \quad v_k = \frac{4\pi}{3} r_k^3, \quad r_k = c \frac{k+1}{\Phi_{k+1}}. \quad (8)$$

В (5) добавлено еще слагаемое F_n , отвечающее за взаимодействие нейтральных частиц. Как известно, именно оно приводит к появлению фазового перехода жидкость-пар. Простейшее его описание можно дать формулой притяжения

$$F_n = -\frac{ax_0}{V^m}. \quad (9)$$

Для диполь-дипольного взаимодействия (молекулы воды) надо полагать $m = 1$; для взаимодействия квадрупольей или взаимно индуцированных диполей (благородные газы) $m = 5/3$. Константу a следует подбирать по экспериментальной энергии испарения жидкости $E = av_0^{-m}$. Фазовый переход при этом качественно соответствует Вандервальсу.

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

$$\mu + T \ln \left(\frac{G_{k-1}x_k}{G_kx_{k-1}} \right) + \varphi_k + \Delta\varphi_k + \gamma_k = 0, \quad 1 \leq k \leq Z; \quad \gamma_k = \begin{cases} a/V^m, & k = 1, \\ 0, & k > 1. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь $\Delta\varphi_k = -(v_{k-1} - v_k)P_0$ являются уменьшения потенциалов ионизации, вызванными ионными объемами, а P_0 - полное давление (11) без учета вандервальсовского члена.

Все термодинамические функции получаются дифференцированием F по T и V ; например

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{T}{V-v} - \frac{amx_0}{V^{m+1}}. \quad (11)$$

Такие термодинамические выражения являются строго согласованными.

Коэффициент c можно оценить из разных соображений. Например, определим радиусы нейтральных атомов r_0 из нормальных плотностей веществ ρ_0 и сравним с (4), беря r_0 и φ_1 из справочников [4, 5]. На рис. 2 показано соответствующее c для всех элементов периодической системы. Оно колеблется в основном около 0.8, однако для многозарядных ионов такую оценку сделать невозможно. Далее рассмотрим другой способ оценки.

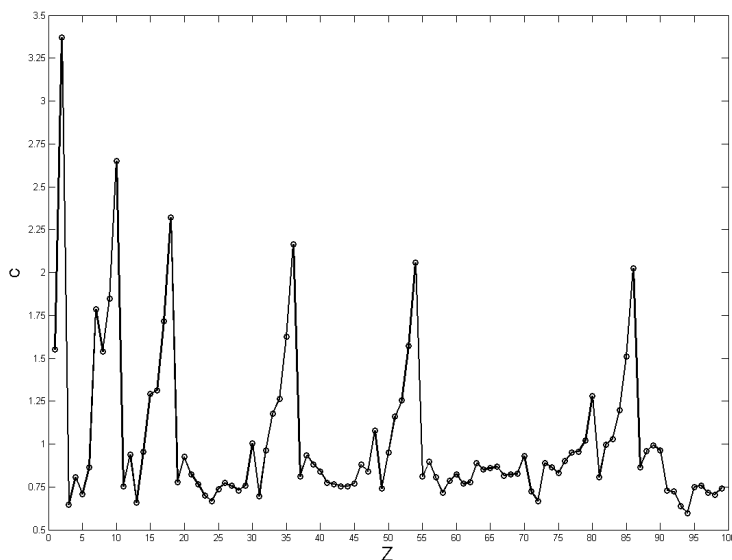


Рисунок 2. Оценка c по ρ_0 для разных элементов

4. Жидкая плазма. Рассмотрим результаты расчетов на примере Cu ($Z=29$). На рис.3 изображены две изотермы $x_e(\rho)$, построенные по разным вариантам модели. В газовой области, где $v \ll V$, все модели ведут себя практически одинаково. Однако при высоких плотностях и умеренных температурах ионные остовы могут занимать значительную часть объема. При этом возникает ближний порядок ионов, и плазма становится похожей на жидкость. Здесь поведение моделей существенно различно.

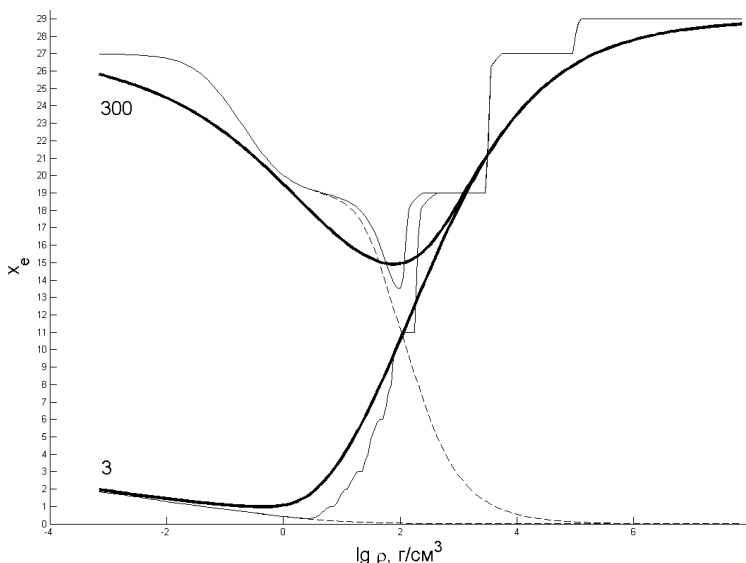


Рисунок 3. Изотермы $x_e(\rho)$; значение T [эВ] указано около кривых. Жирные линии – модель ТФП, модель Саха с неточечными ионами для $c = 1$ – тонкая сплошная линия; с точечными ионами – штрихи

Для точечных ионов при увеличении ρ величина x_e продолжает убывать, как и в газовой плазме. Это кардинально отличается от статистической модели атома с квантовой и обменной поправками (ТФП), которую традиционно используют для описания сверхплотного вещества [6]. Напротив, в модели Саха с неточечными ионами зависимость $x_e(\rho)$ становится возрастающей, начиная с некоторой плотности. Соответствующая кривая достаточно близка к модели ТФП. Таким образом, введение неточечных ионов описывает явление ионизации сжатием, характерное для конденсированного вещества.

На рис. 3 не показаны предельные кривые при $T \rightarrow 0$. В этом случае модель Саха с точечными ионами дает $x_e = 0$ при всех плотностях, включая сверхвысокие, что нефизично. Напротив, в модели с неточечными ионами $x_e = 0$ при малых плотностях; но начиная с некоторого ρ (довольно близкого к экспериментальной нормальной плотности) появляется ионизация, быстро возрастающая с ростом ρ . В правой части рис. 3 она выходит на те же предельные кривые.

На рис. 4 фонами показано отношение давлений в моделях Саха с неточечными ионами и ТФП. Видно, что для точечных ионов отличие велико во всей области жидкой плазмы (вырождение электронов при этом влияет слабо). При классических электронах и $c = 1$ отличие заметно меньше, то есть модель Саха начинает лучше описывать жидкую плазму. Для вырожденных электронов и $c = 1$ согласие кардинально улучшается; это показывает необходимость учета вырождения электронов.

Варьируя константу c , можно еще несколько улучшить согласие. Наилучшее согласие было получено при $c \simeq 0.6$. Здесь область фонов становится незначительной, а черный фон практически не появляется. Все отличия сосредоточены в основном в области плотностей, близких к нормальной и невысоких температур, которая трудна для любых моделей (поэтому модель ТФП в ней нельзя считать эталоном). Видно еще одно отличие при $\rho \simeq 3 \cdot 10^5$ г/см³. Оно обусловлено ионизацией К оболочки. Здесь модель Саха достовернее модели ТФП. Ионизация на границе других оболочек лежит в области белого фона, то есть эти оболочечные эффекты оказываются небольшими. Значение $c = 0.6$ давало хорошее согласие моделей Саха и ТФП для подавляющего большинства элементов, поэтому это значение можно рекомендовать как универсальный параметр для всех расчетов модели Саха с неточечными ионами.

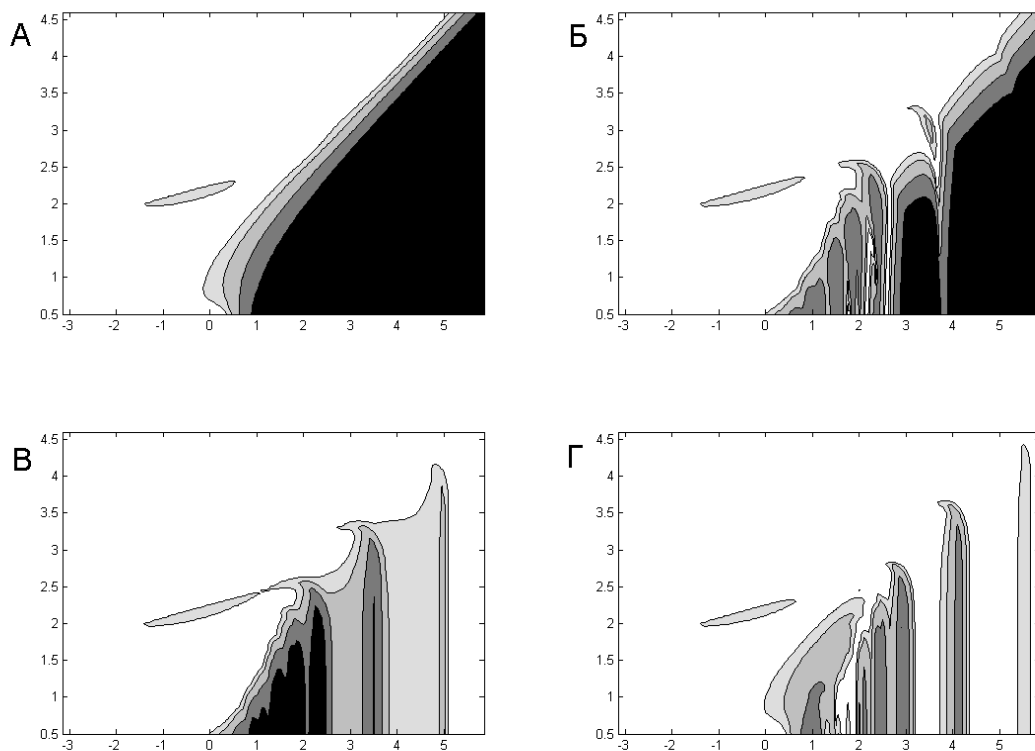


Рисунок 4. Отношение $P_{Саха} / P_{ТФП}$. Фоны: белый – отличие меньше 1.2, светло-серый – до 1.4, серый – до 2, темно-серый – до 4, черный – более 4. Варианты Саха: А – точечные ионы ($c = 0$), Б – классические электроны и $c = 1$, В – вырожденные электроны и $c = 1$, Г – вырожденные электроны и $c = 0.6$.

Работа поддержана грантом РНФ 16-11-10001.

Список литературы

1. Зельдович Я.В., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М.: Физматлит, 1966.
2. Калиткин Н.Н., Ритус И.В., Миронов А.М. Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов // ИПМат. АН СССР, препринт №43, 1983, 27с.
3. Н.Н. Калиткин, И.А. Козлитин Модель Саха с неточечными ионами // ДАН 2016, т. 471, в.5, с.533-536.
4. Г.В. Самсонов Свойства элементов. В двух частях. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. 2-е изд. М., «Металлургия», 1976, 600 с.
5. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976, 1009 с.
6. Калиткин Н.Н. Модель атома Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками. ЖЭТФ, 38(5):1534-1540, 1960.