

# УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

## EQUATIONS OF STATE AND PHASE TRANSITIONS

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

*А.А. Белов<sup>1</sup>, Н.Н. Калиткин<sup>2</sup>, И.А. Козлитин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия

**1. Введение.** В Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН создана и пополняется база данных ТЕФИС по теплофизическим свойствам веществ при экстремальных условиях [1].

Экстремальными условиями принято называть высокие температуры и/или большие плотности. Такие состояния достигаются при мощных взрывах, лазерном воздействии на вещество, при сильноточных разрядах, а также в недрах планет и звезд. Такая база может служить основой как для оценочных, так и для прецизионных газодинамических расчетов при проектировании многих конструкций новой техники в фундаментальных научных задачах: сверхмощные газовые лазеры, магнито-кумулятивные генераторы сверхсильных токов и сверхмощных магнитных полей, расчеты мощных взрывных устройств, бронепробивание на высоких скоростях, астрофизические задачи строения звезд и планет и ряд других.

База ТЕФИС расположена в открытом доступе на сайте Института по адресам <http://tefis.keldysh.ru> и <http://tefis.ru>. В декабре 2017 года на этом сайте была размещена первая демонстрационная версия. В декабре 2018 года была выложена вторая очередь базы. Ее объем составляет ~ 6 млн. чисел. Текущая версия базы содержит 3 раздела: термодинамические свойства, оптические свойства, скорости реакций. В 2019 году предполагается выложить третью очередь базы. Сетки термодинамической части будут вдвое более подробными, общий объем базы составит ~25 млн. чисел. Тем самым будет достигнута та же густота сеток, которая используется в наиболее известном уравнении состояния SESAME (Лос-Аламос) [2]. В 2020 году будет выложена четвертая очередь базы, сетки термодинамической части будут более подробными, чем в базе SESAME.

**2. Термодинамические свойства.** Этот раздел содержит таблицы давления  $P$ , энергии  $E$ , энтропии  $S$  в зависимости от плотности  $\rho$  и температуры  $T$  для всех элементов периодической системы с зарядом  $Z \leq 103$ . Он наиболее развит. Диапазон температур составляет  $-0.6 < \lg T$  (эВ)  $< 4.6$  и плотностей  $-6 < \lg \rho$  (г/см<sup>3</sup>)  $< 6$ . Сетка по температуре и плотности равномерная в логарифмическом масштабе, шаги  $\Delta \lg T = \Delta \lg \rho = 0.2$ ; для элементов Al, Fe, Cu, Pb, которые наиболее подробно исследованы в экспериментах, шаги  $\Delta \lg T = \Delta \lg \rho = 0.1$ .

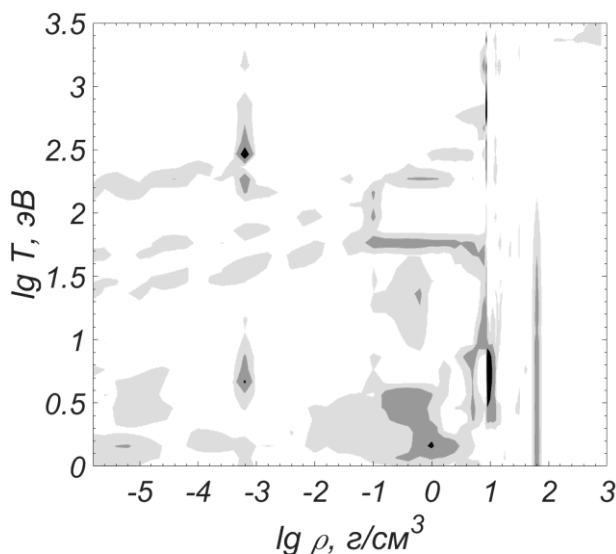
**Модели.** Термодинамика базы ТЕФИС основана на двух моделях. Плазма условно разделяется на газовую и конденсированную. Газовой считается плазма, в которой можно выделить компактные

ионные остовы и свободные электроны. Эта область описывается уравнениями ионизационного равновесия (обобщенными уравнениями Саха). При этом учитывается конечный объем ионных остовов (которые предполагаются несжимаемыми) и вырождение электронов [3,4].

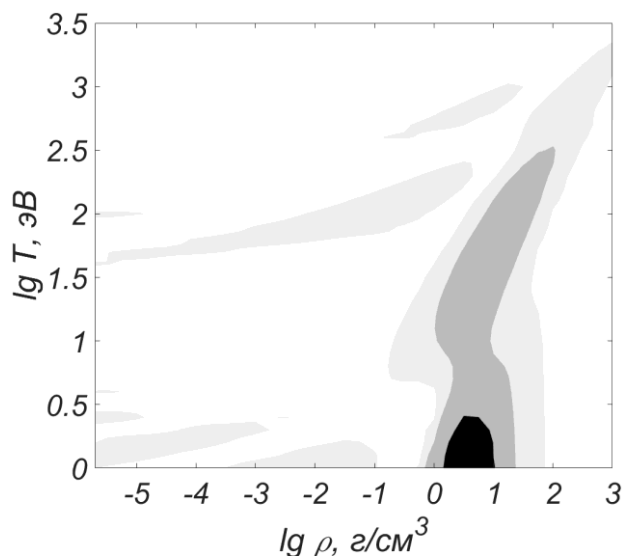
Конденсированной считается плазма, в которой ионные остовы занимают почти весь объем вещества. Это происходит при очень высоких плотностях и не слишком высоких температурах. Эта область описывается моделью Томаса-Ферми с квантовой и обменной поправками [5].

Обе использованные модели являются термодинамически самосогласованными: в них строго выполняются известные термодинамические соотношения между давлением, энергией и энтропией. Объединение этих двух моделей в единое уравнение состояния делается с помощью специальной интерполяции, сохраняющей термодинамическую самосогласованность [6].

**Сравнение с базой SESAME.** В мировой литературе все широкодиапазонные уравнения состояния строятся на основе нескольких моделей. Однако до сих пор эти модели объединялись так, что обеспечивалась лишь непрерывность термодинамических функций, но нарушались соотношения между их производными. Например, на рис. 1 показано нарушение соотношения между производными  $P$  и  $E$  в SESAME на примере Cu. Детально проанализируем несогласованность SESAME. Сильная несогласованность наблюдается в вертикальной полосе при  $\rho \sim 1-10$  г/см<sup>3</sup>. По-видимому, здесь «сшиваются» две заметно различающиеся модели. Существенная несогласованность наблюдается также при  $\rho \sim 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho \sim 80$  г/см<sup>3</sup>. Это странно, так как в газовом диапазоне плотностей можно обойтись только моделью Саха, а для сильно сжатого вещества у меди не может быть никаких фазовых переходов.



**Рисунок 1.** Нарушение термодинамического соотношения между производными  $P$  и  $E$  в библиотеке SESAME для Cu. Белый фон соответствует отклонению не более 1.03, светло-серый – 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



**Рисунок 2.** Отличие давлений в библиотеках ТЕФИС и SESAME для Cu. Плотности фонов см. рис. 1

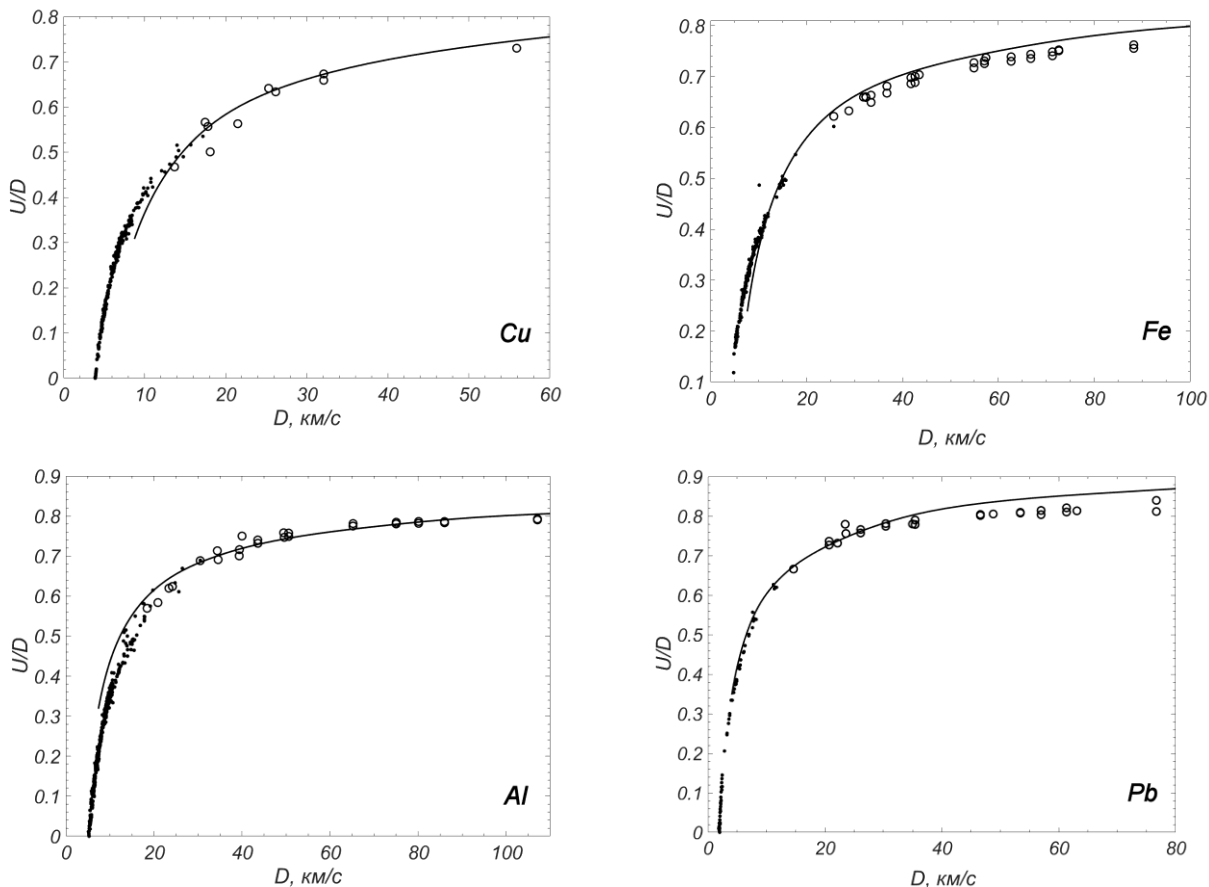
Наблюдаются также три горизонтальные серые полосы в газовой области. Но они соответствуют окончанию ионизации заполненных внутренних оболочек, где зависимость давления и энергии от температуры становится неплавной. В этом случае численное нахождение производных на сетке с шагами  $\Delta \lg T = \Delta \lg \rho = 0.1$  может приводить к значительным численным артефактам. На более подробных сетках эти полосы должны резко сужаться или вовсе исчезать. Такая несогласованность может приводить к нефизическим явлениям в газодинамических расчетах. В наших таблицах такой несогласованности нет.

На рис. 2 приведено сравнение давлений согласно ТЕФИС и SESAME на примере Cu. Наибольшее расхождение наблюдается в полосе, которая при низких температурах лежит при  $\rho \sim 1-10$  г/см<sup>3</sup>, а при более высоких температурах полоса существенно загибается вправо. Нижняя часть этой полосы лежит непосредственно над областью смеси фаз жидкость – пар, а ее дальнейший ход примерно соответствует границе вырождения свободных электронов. Эта линия не совпадает с вертикальными полосами на рис. 1, то есть на ней уравнение SEAME использует одну и те же модель. В уравнении ТЕФИС на этой линии склеиваются модель газового и конденсированного вещества, что физически более разумно. Тем самым, в этой полосе следует отдавать предпочтение термодинамике ТЕФИС.

На рис. 2 в газовой области возникают горизонтальные полосы, соответствующие переходу от одной оболочки к другой. Это достаточно резкий переход. Видно, что в SESAME и ТЕФИС он происходит при разных значениях температуры. Но поскольку переход резкий, то разница температур соответствующих переходов на самом деле невелика.

На всех трех вертикальных полосах термодинамической несогласованности на рис. ... давление ТЕФИС и SESAME мало отличаются. Это означает, что сшивание моделей по линии стыка не так уж сильно портит термодинамические величины. Существенно портятся в основном их производные.

**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 [7]. Нуждается в проверке в основном область конденсированного вещества. В ней основными экспериментами являются измерения в сильных ударных волнах.



**Рисунок 3.** Ударные адиабаты сплошных Cu, Al, Fe, Pb в скоростных переменных. Точки – эксперименты на взрывчатках, кружки – в подземных ядерных взрывах, кривая – модель

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 непавноностей на кривой возникают дискуссии: является ли эта непавноность проявлением электронных структур или результатом экспериментальных ошибок.

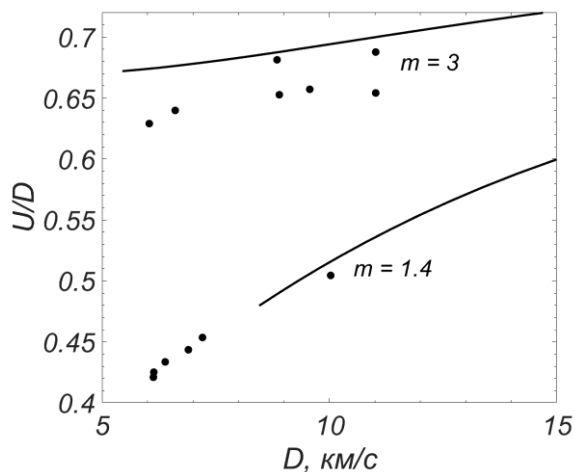
Поэтому сравнение с экспериментами следует проводить по зависимости  $D(U)$ , которая выглядит существенно проще и допускает более простую интерпретацию. На рис. 3 для Cu показано сравнение расчетной и экспериментальной ударных адиабат сплошных веществ в скоростных переменных. Видно, что при  $D \approx 14$  км/с (что соответствует  $P \approx 7$  Мбар) теория хорошо согласуется с экспериментом вплоть до последней экспериментальной точки, соответствующей  $P = 270$  Мбар. На рис. 3 показаны также аналогичные сравнения для сплошных Al, Fe, Pb.

Из рисунков видно, что наилучшее согласие с экспериментами имеется 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.

Как известно, добиться согласия с экспериментом для ударных адиабат пористых веществ значительно труднее. Это объясняется тем, что для пористых веществ трудно получить большие давления, а при малых давлениях согласие всех моделей с экспериментами сильно ухудшается. На

рис. 4 приведены ударные адиабаты Си для двух пористостей  $m = 1.4$  и  $3$ . Видно, что для  $m = 1.4$  средний разброс экспериментальных точек (отклонение от линейной регрессии) составляет  $0.7\%$ , а отклонение экспериментальных точек от кривой ТЕФИС достигает  $\sim 3\%$ . Это сравнение относится к области скоростей  $D = 8-10$  км/с, что соответствует давлениям  $P = 2-3$  Мбар. При настолько малых давлениях полученную точность следует считать хорошей.

При увеличении пористости погрешность экспериментальных значений  $U$  обычно возрастает. Видно, что при  $m = 3$  она составляет  $2-3\%$ . Отличие кривой ТЕФИС от экспериментальных точек составляет  $3-5\%$ , что несколько превышает погрешность самих экспериментов. Однако диапазон давлений настолько невелик  $P = 0.7-2.5$  Мбар, что такое различие также можно считать хорошим. Таким образом, эксперименты по ударным адиабатам пористого Си удовлетворительно описываются базой ТЕФИС.



**Рисунок 4.** Ударные адиабаты пористого Си. Точки – эксперимент, линии – расчет, цифры около линий – значения  $m$

**3. Оптические свойства.** Этот раздел только начал создаваться. Из первых принципов (на основании закона больших чисел) нами была построена модель неоднородного микрополя [8]. Было показано, что функции распределения скалярных величин являются гауссовыми, а векторных – максвелло-подобными. Характерные масштабы этих распределений зависят от среднего заряда среды. Было показано, что усреднение заряда следует проводить не по Хоцмарку (как считалось последние 100 лет), а по Дебаю.

Оптический раздел базы ТЕФИС включает таблицы дебаевского заряда для всех элементов периодической системы с зарядом  $Z \leq 103$  в зависимости от температуры и плотности. Диапазоны и шаги сеток по  $T$  и  $\rho$  таковы же, как и в термодинамическом разделе.

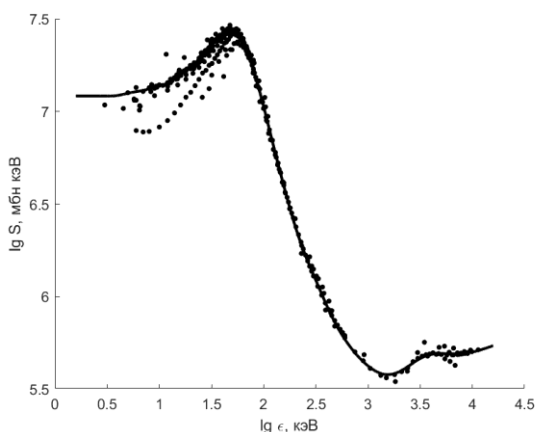
**4. Реакции.** Этот раздел тоже находится на этапе создания. Он включает два подраздела.

**Термоядерные реакции.** Первый подраздел содержит скорости термоядерных реакций, наиболее существенных для задач управляемого синтеза. Сейчас он включает 4 реакции:  $D+D \rightarrow p + T$ ,  $D + D \rightarrow n + {}^3\text{He}$ ,  $D + T \rightarrow n + {}^4\text{He}$ ,  $D + {}^3\text{He} \rightarrow p + {}^4\text{He}$ . По этим реакциям имеется в сумме  $\sim 2000$  экспериментальных точек по зависимости сечений  $\sigma$  от энергии  $E$ , начиная с энергий  $1-3$  кэВ до  $\sim 10$  МэВ. Был построен оригинальный метод статистической обработки этих данных [9,10]. С его помощью вычислены S-факторы (равные сечениям, деленным на множитель Гамова, описывающий проникаемость кулоновского барьера) и скорости реакций в зависимости от температуры для термодинамически равновесной среды.

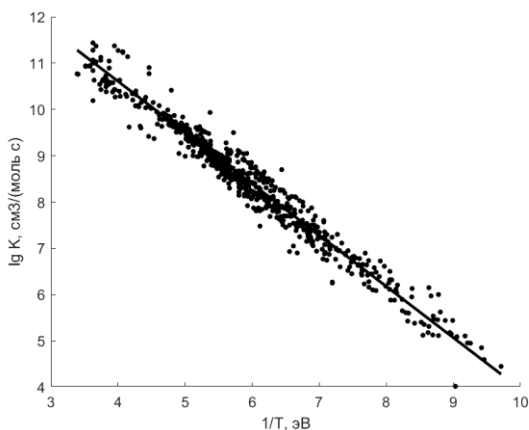
Одним важным преимуществом нашего метода является то, что он позволяет надежно экстраполировать за пределы экспериментального диапазона на малые энергии до  $\sim 1$  эВ. Поэтому можно рассчитать скорости реакций при низких температурах до  $\sim 10$  эВ. Другое преимущество

состоит в том, что метод позволил статистически достоверно определить доверительные интервалы найденных аппроксимаций. Была получена точность 2-4% для S-факторов и 1-4% для скоростей реакций, что существенно лучше мирового уровня. В частности, удалось превзойти известные формулы Козлова. Пример обработки показан на рис. 5, где представлены экспериментальные данные и аппроксимирующая кривая для S-фактора реакции D + T.

**Химические реакции.** Второй подраздел включает данные по скоростям химических реакций, протекающих в смеси водорода с воздухом при атмосферном давлении и умеренных температурах до 1-2 кК. В нем представлены результаты первичных измерений с ревизией авторских оценок погрешностей. Заметим, что в мировой литературе данные рассеяны по отдельным статьям, а компендиумы открытого доступа отсутствуют. Кроме того, для каждой реакции представлены параметры аппроксимации экспериментальных данных законом Аррениуса с доверительными интервалами. Пример экспериментальных данных и их аппроксимации законом Аррениуса представлен на рис. 6 (переменные по осям выбраны так, чтобы закон Аррениуса превращался в прямую линию).



**Рисунок 5.** S-фактор для реакции  $D+T \rightarrow n+{}^4\text{He}$ , точки – эксперименты, линия – аппроксимация ТЕФИС



**Рисунок 6.** Скорость реакции  $\text{N}_2\text{O}+\text{M} \rightarrow \text{N}_2+\text{O}+\text{M}$ . Точки – эксперименты, линия аппроксимация ТЕФИС

Работа поддержана грантом РНФ № 16-11-10001.

### Список литературы

1. Белов А.А., Калиткин Н.Н., Козлитин И.А., Корякин П.В. // Известия РАН. Сер. Физ., 2018, Т. 82. № 11. С. 1606.

2. Los Alamos National Laboratory <http://www.lanl.gov/org/padste/adts/theoretical/physicschemistry-materials/sesame-database.php>
3. Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. // ДАН, 2016. Т. 471. № 5. С. 533.
4. Калиткин Н.Н. // ЖЭТФ, 1960. Т. 38. № 5. С. 1534.
5. Калиткин Н.Н., Луцкий К.И. // Матем. моделирование, 2015. Т. 27. № 4. С. 31.
6. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6), <https://physics.nist.gov/asd> [2018, May 8]
7. Белов А.А., Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша, 2018, № 220.
8. Белов А.А., Калиткин Н.Н. // ДАН, 2016, Т. 470. № 3. С. 266.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОТИЯ И ДЕЙТЕРИЯ В ОБЛАСТИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

*Г.В. Борисков, А.И. Быков, Н.И. Егоров, М.В. Жерноклетов, В.Н. Павлов,  
И.С. Стрелков, О.М. Сурдин, В.И. Тимарева, С.И. Белов*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Изложены постановка, данные и анализ результатов экспериментов по изоэнтропическому сжатию «лёгких» изотопов водорода (протия и дейтерия) в начальном (при  $P_0 \approx 1$  бар) твёрдом состоянии до высоких и сверхвысоких ( $> 1$  Мбар) давлений. Эксперименты проводились с использованием устройства на основе магнитокумулятивного генератора и рентгенографического комплекса, состоящего из бетатрона и системы регистрации рентгеновских изображений. Приведены результаты на «холодной» изоэнтропе для твёрдого протия ( $T_0 = 5 \div 13$  К) и твёрдого дейтерия ( $T_0 = 5 \div 17$  К). Они сравниваются с результатами, полученными с использованием статических и других динамических, а также с результатами различных расчётов.

### Введение

В последние годы проявляется значительный интерес к исследованиям фазовой диаграммы водорода в широких диапазонах давлений, плотностей и температур. Он вызван, с одной стороны, широким распространением водорода во Вселенной, а с другой – его практической значимостью как одного из основных элементов энергетики будущего. Поэтому получение уравнения состояния (УРС) водорода, основанного на совокупности экспериментальных данных, относящихся к различным областям его фазовой диаграммы, является одной из важнейших задач физики высоких плотностей энергии. Основой такого УРС служит нулевая изотерма или кривая «холодного сжатия», опирающаяся на эксперименты как можно в более широком диапазоне давлений. Целями проведенных нами исследований являются определения нулевых изотерм для двух изотопов водорода - протия и дейтерия - в области мультимегабарных (1 Мбар = 100 Гпа) давлений.

Во ВНИИЭФ экспериментальные работы по изучению УРС водорода и его изотопов в широких диапазонах давлений и температур ведутся на протяжении более 50 лет по трём направлениям динамических воздействий: ударным, квазиизоэнтропическим и изоэнтропическим сжатиям.

В этой работе мы представляем результаты исследования изоэнтропического сжатия твердых изотопов водорода с помощью давления сверхсильного магнитного поля [1]. В подобных опытах одновременно измеряются два параметра: по рентгенограмме находится плотность исследуемого вещества, а по плотности расположенного в камере сжатия эталонного образца с хорошо известными статическими и динамическими характеристиками определяется давление в образце.