

状態方程式と数値衝突計算

本日の内容

- ☆ 衝突流体計算におけるEOSの役割
- ☆ 物性をEOSに取り込む
- ☆ iSALEで使えるTillotson EOSとANEOS
- ☆ Tillotson EOSのパラメータ決定法

黒澤 耕介

千葉工業大学 惑星探査研究センター

衝突流体計算におけるEOSの必要性

連続流体: Navier-Stokes方程式で記述

$$P, E, \rho, v$$

3つの保存則(質量, 運動量, エネルギー)だけでは解けない!

4つ目の方程式が必須 -> EOS

圧力と密度&エネルギー(温度)の関係式

$$P = P(\rho, E) = P(\rho, T)$$

例: 理想気体のEOS $P = \rho RT = (\gamma - 1)\rho E$

どんなEOSが必要？

最低限必要な条件 [牧野メモ]

凝縮相: 温度0の極限で圧力は≠0

気相: 温度が上がると膨張

$$P = P_C + P_T$$

例1. Stiffend gas EOS $P = \underbrace{C_s^2(\rho - \rho_0)}_{\text{理想液体のEOS}} + \underbrace{(\gamma - 1)\rho E}_{\text{理想気体}}$

例2. Softcore potential EOS [Wada, Kokubo & Makino, 2006]

$$P = \underbrace{C(n/3 + 1 - \gamma)\rho^{n/3 + 1}}_{\text{ポリトロープ}} + \underbrace{(\gamma - 1)\rho E}_{\text{理想気体}}$$

固体物性を反映させるには？

-> Mie-Grüneisen EOS

$$\begin{aligned} P &= P_c + P_T \\ &= P_c + \Gamma \rho E \end{aligned}$$

$$\Gamma = V(\partial P / \partial E)_V$$

$$\Gamma = \alpha B_S V / C_P = \alpha B_T V / C_V$$

$$\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_P,$$

$$B_S = -[1/V(\partial V / \partial P)_S]^{-1}, B_T = -[1/V(\partial V / \partial P)_T]^{-1},$$

$$C_p = (\partial E / \partial T)_P, C_V = (\partial E / \partial T)_V$$

Grüneisen parameter:

固体の熱弾性情報を内包するパラメータ

[土屋, 2004]

もし任意の体積 V における Γ が既知だったら？

-> Hugoniot曲線から任意の等温圧縮曲線に変換可能

$$\Gamma / \Gamma_0 = (V / V_0)^q$$

幅広いP-V-T領域を記述するには？

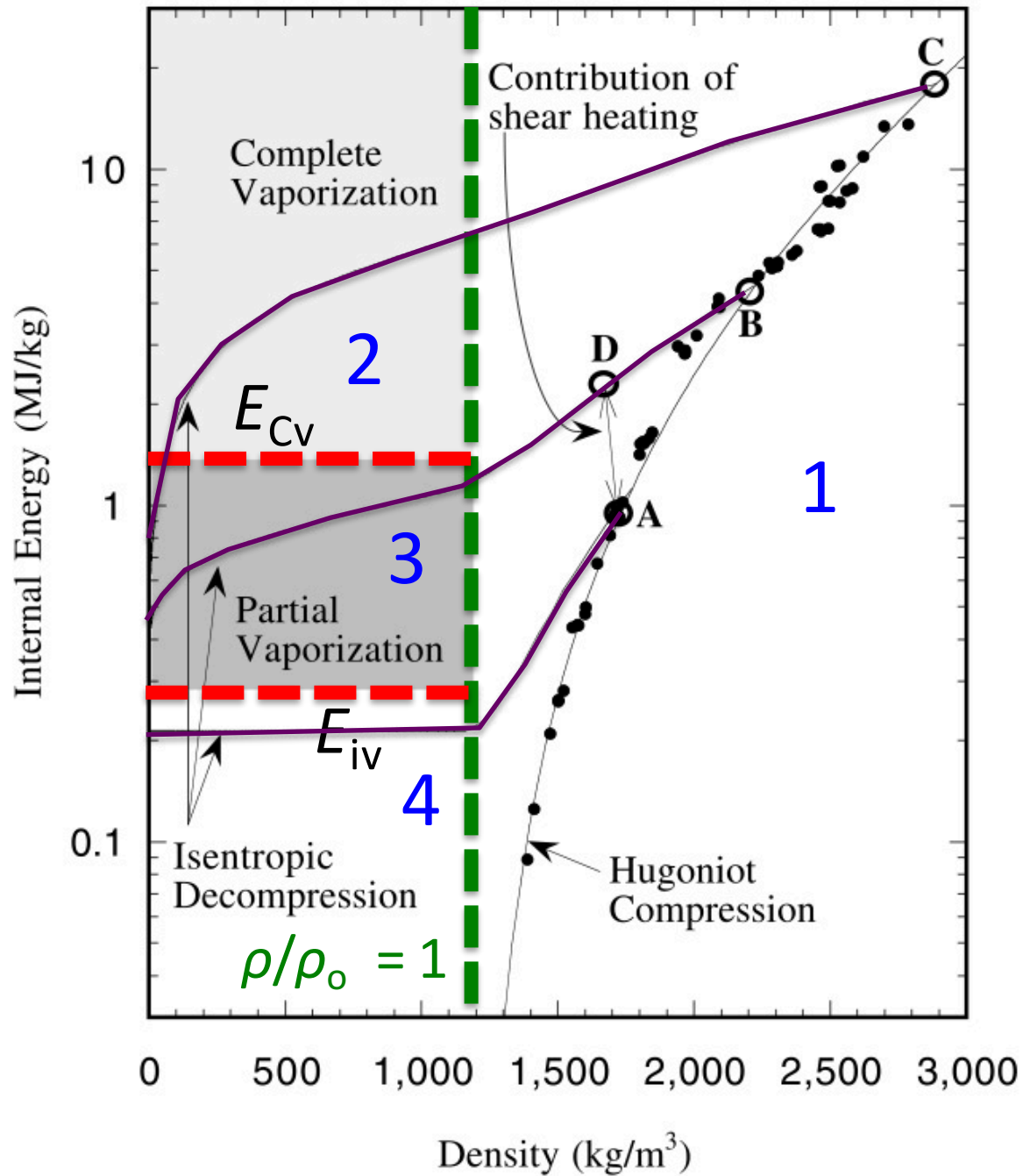
Tillotson EOS: Mie-Grüneisen EOSと理想気体のEOSを"接続"

- 長所:** 解析的表現(少ないパラメータ) = 計算コスト小
簡単に各物質のパラメータセットを得ることが可能。
- 短所:** 熱力学的に不完全, 温度を計算できない。
相図を簡略化しすぎている。

ANEOS: 熱力学の第一原理から計算
(低温高密度でDebye solid, 高温低密度で理想気体)

- 長所:** 熱力学的に完全, (ある程度)物質の相図を再現
- 短所:** 多すぎるパラメータ(SiO_2 のM-ANEOSでは44個)

Tillotson EOSによる相図



領域1 (圧縮)

$$\rho/\rho_0 > 1$$

領域2 (完全蒸発)

$$\rho/\rho_0 < 1$$

$$\& E > E_{Cv}$$

領域3 (部分蒸発)

$$\rho/\rho_0 < 1$$

$$\& E_{iv} < E < E_{Cv}$$

領域4

$$\rho/\rho_0 < 1$$

$$\& E < E_{iv}$$

Tillotson EOS [Tillotson, 1962]

領域1 & 4 ($\rho/\rho_0 \geq 1$ or $E < E_{iv}$)

$$P = \left[a + \frac{b}{(E/(E_0\eta^2) + 1)} \right] \rho E + A\mu + B\mu^2$$

$$\eta = \rho/\rho_0, \mu = \eta - 1$$

領域2 ($\rho/\rho_0 < 1$ and $E > E_{cv}$)

$$P = a\rho E + \left\{ \frac{b\rho E}{(E/(E_0\eta^2) + 1)} + A\mu e^{-\beta(\rho_0/\rho - 1)^2} \right\} e^{-\alpha(\rho_0/\rho - 1)^2}$$

領域3 ($\rho/\rho_0 < 1$ and $E_{iv} < E < E_{cv}$)

$$P = \frac{(E - E_{iv})P_E + (E_{cv} - E)P_C}{E_{cv} - E_{iv}}$$

Tillotson EOSのパラメータ

$$\rho_0, a, b, A, B, \\ \alpha, \beta, E_0, E_{iv}, E_{cv}$$

Tillotson EOS [Tillotson, 1962]

領域1 & 4 ($\rho/\rho_0 \geq 1$ or $E < E_{iv}$)

$$P = \underbrace{\left[a + \frac{b}{(E/(E_0\eta^2) + 1)} \right] \rho E}_{P_T} + \underbrace{A\mu + B\mu^2}_{P_C} \quad \eta = \rho/\rho_0, \mu = \eta^{-1}$$

1. $E/(E_0\eta^2) \gg 1$, $P_T = a\rho E$, ("electron gas")
2. $E/(E_0\eta^2) \ll 1$, $P_T = (a+b)\rho E$, Mie-Grüneisen
3. $\mu \ll 1$ & $E \rightarrow 0$, $P = A\mu$, Ideal liquid

領域2 ($\rho/\rho_0 < 1$ and $E > E_{cv}$), Complete vaporization

$$P = a\rho E + \left\{ \frac{b\rho E}{(E/(E_0\eta^2) + 1)} + A\mu e^{-\beta(\rho_0/\rho - 1)^2} \right\} e^{-\alpha(\rho_0/\rho - 1)^2}$$

1. $\rho/\rho_0 = 1$ で $P, \partial P/\partial E, \partial P/\partial \rho$ が滑らかに領域1に接続
2. $\rho \rightarrow 0$ で理想気体のEOSに漸近(二項目以下 $\rightarrow 0$)

領域3 ($\rho/\rho_0 < 1$ and $E_{iv} < E < E_{cv}$), Partial vaporization

$$P = \frac{(E - E_{iv})P_E + (E_{cv} - E)P_C}{E_{cv} - E_{iv}}$$

1. 領域2と領域4を滑らかに接続

ANEOS [Thompson & Lauson, 1972]

熱統計力学の第一原理から出発する状態方程式

$$F = -k_b T \ln Z(T) \quad z: \text{分配関数 (取りうる状態数の和)}$$

F の全微分

$$dF = -SdT + P/\rho^2 d\rho \quad \begin{array}{l} T \text{ と } \rho \text{ の関数} \\ \text{流体計算と親和性が高い} \end{array}$$

(熱平衡状態にある系であれば)

F が決まれば熱力学的演算で全ての熱力学量を算出可能！

$$\text{例: } S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\rho}$$

$$P = \rho^2 \left. \frac{\partial F}{\partial \rho} \right|_T$$

※SESAMEも理論背景は同じ

ANEOSの F の取り扱い

実在物質の状態数を足し上げる -> 現実的には不可能

$$F(\rho, T) = F_{\text{cold}}(\rho) + F_{\text{thermal}}(\rho, T) + F_{\text{electronic}}(\rho, T)$$

F_{cold} : 分子間ポテンシャル, Morse, Mieなど...

F_{thermal} : 高温低密度 -> 理想気体
低温高密度 -> Debye solid

$F_{\text{electronic}}$: Saha ionization model

中間領域は熱力学的に無矛盾に内挿

ANEOSの F_{thermal}

F_{thermal}

$$= N_0 k T \left[\underbrace{3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T)}_{\text{T} \rightarrow 0 \text{でDebye solidに漸近}} + \underbrace{\frac{3 \ln(1 + \psi^b)}{2b}}_{\text{高温で単原子理想気体へ漸近させる関数}} \right]$$

T→0でDebye solidに漸近

高温で単原子理想気体へ
漸近させる関数

$$\psi(\rho, T) = \frac{C_{13} \rho^{2/3} T}{\theta^2(\rho)} \quad \text{ロシアの研究者によって発案された表現} \\ \text{[Kormer et al., 1962]}$$

cf, 単原子理想気体の F_{thermal}

$$F_{\text{thermal}} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} -k T N_0 \sum_l \frac{N_l}{N_0} \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi m_l k T)^{3/2}}{N_l \rho h^3} \right] + 1 \right\}$$

ANEOSのInput parameters(44個)

```

1 *      EOS#      string for EOS name      Hugoniot initial      input format
2 *                                     temperature density
3 ANEOS1 -1 'ANEOS DUNITE WITH MOLECULES' THUG=-1 RHUG=2.65 LONG
4 *
5 *      nelem type rho0 temp0(K) press0 B0/-Cbulk Grun Tdebye(K)
6 ANEOS2 2 4 2.65 0. 1.E6 -3.68E5 0.618 650.
7 *
8 *                                     Critical Pt. Adj Thermal Conduction
9 *      S 3*C24 Evap Tmelt(K) C53 C54 H0 C41
10 ANEOS3 2.12 2. 2.8E11 1996. 0.0 0. 0. 0.
11 *
12 *      Solid-solid phase transition data
13 *      rhomin D1 D2 D3 D4 D5 Hfusion -rho_liq
14 ANEOS4 0. 3.5 4.3 2.1E11 1.8E12 6.E12 0. 0.
15 *
16 *      Cold comp. limits Liquid EOS params Interpolation params
17 *      Up L0 alpha beta gamma C60 C61 C62
18 ANEOS5 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.5
19 *
20 *      Ionization model Reactive chemistry .....Molecular Clusters.....
21 *      Ionflag Eshift Sshift Atoms Ebind(eV) RotDOF Rbond VibDOF
22 ANEOS6 0 0. 0. 2 1.0 2. 1.5E-8 1
23 *
24 *      ..... Pcold/Expanded Variables for future expansion
25 *      Theta_vib(K) Mieflag a_exp
26 ANEOS7 2000. 2 1.7 0 0 0 0 0
27 *
28 *      Elements in material (number must = nelem)
29 *      Z Atomic Fraction
30 ANEOS8 8 0.66667
31 ANEOS9 14 0.33333

```

物性値

NIST Calorimetric data

固体-固体相転移

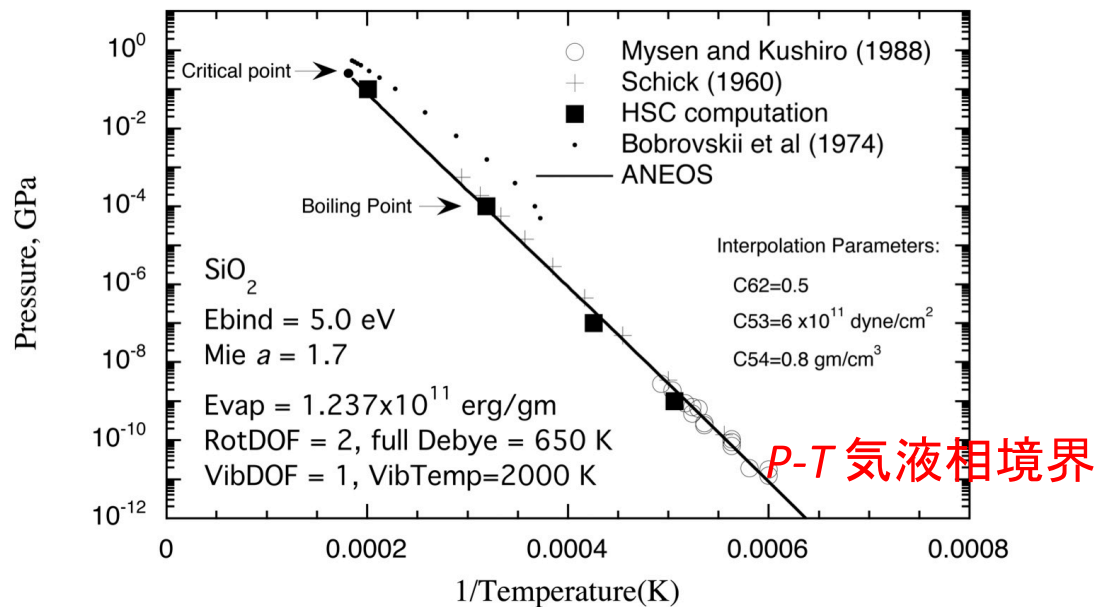
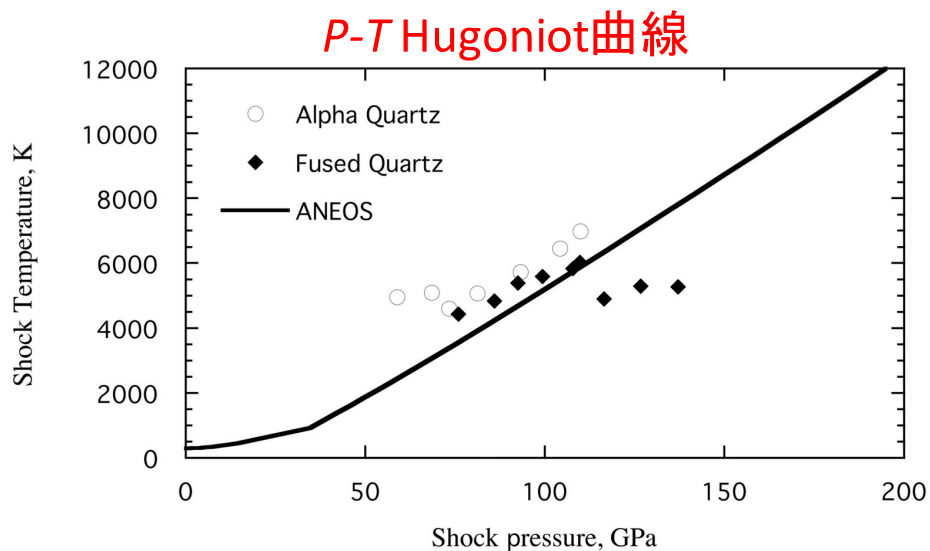
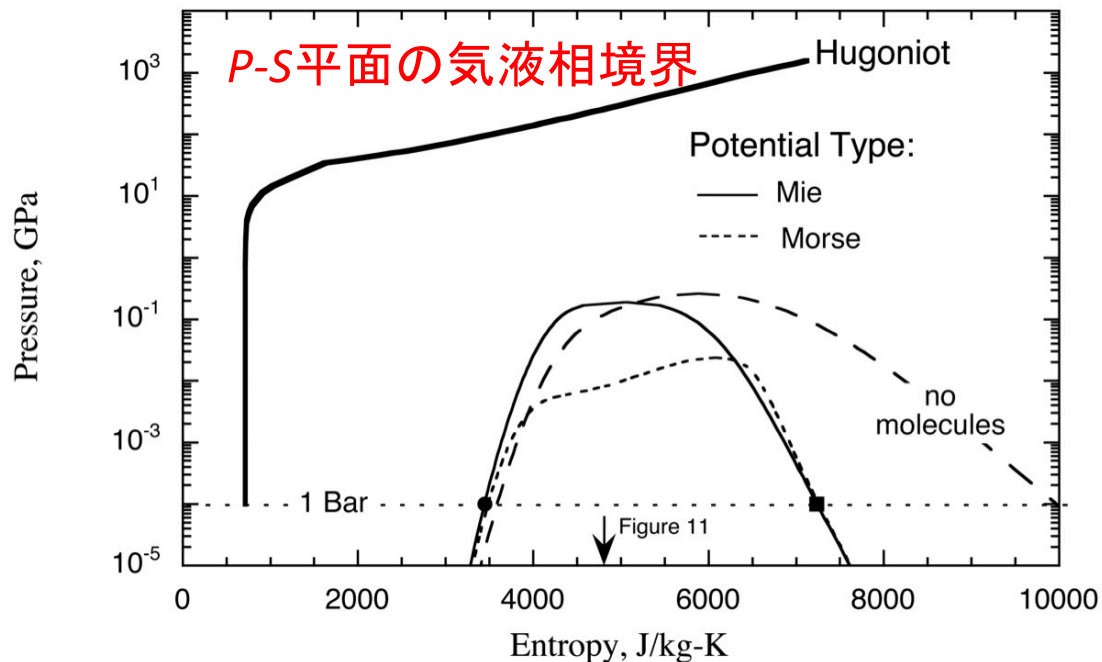
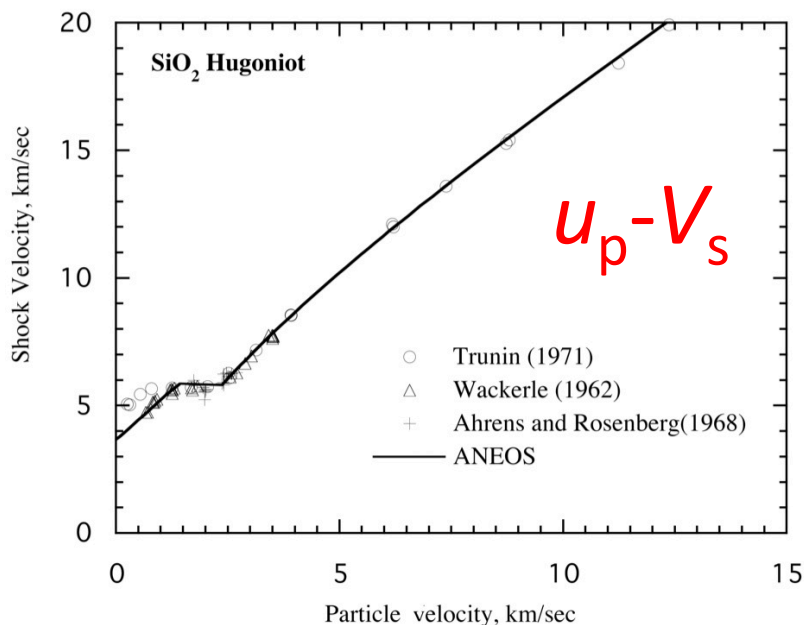
現行のM-ANEOSでも
熔融を取り扱えない。

Cold compression curve
& 気液相境界

ANEOSのInput parameterの決め方[Melosh, 2007]

※1 現状でパラメータを決められるのは実質的にMelosh, Ivanov, Collins (Kraus)のみ

※2 我々が発行されたアカウントではANEOS テーブルの中身はいじれない



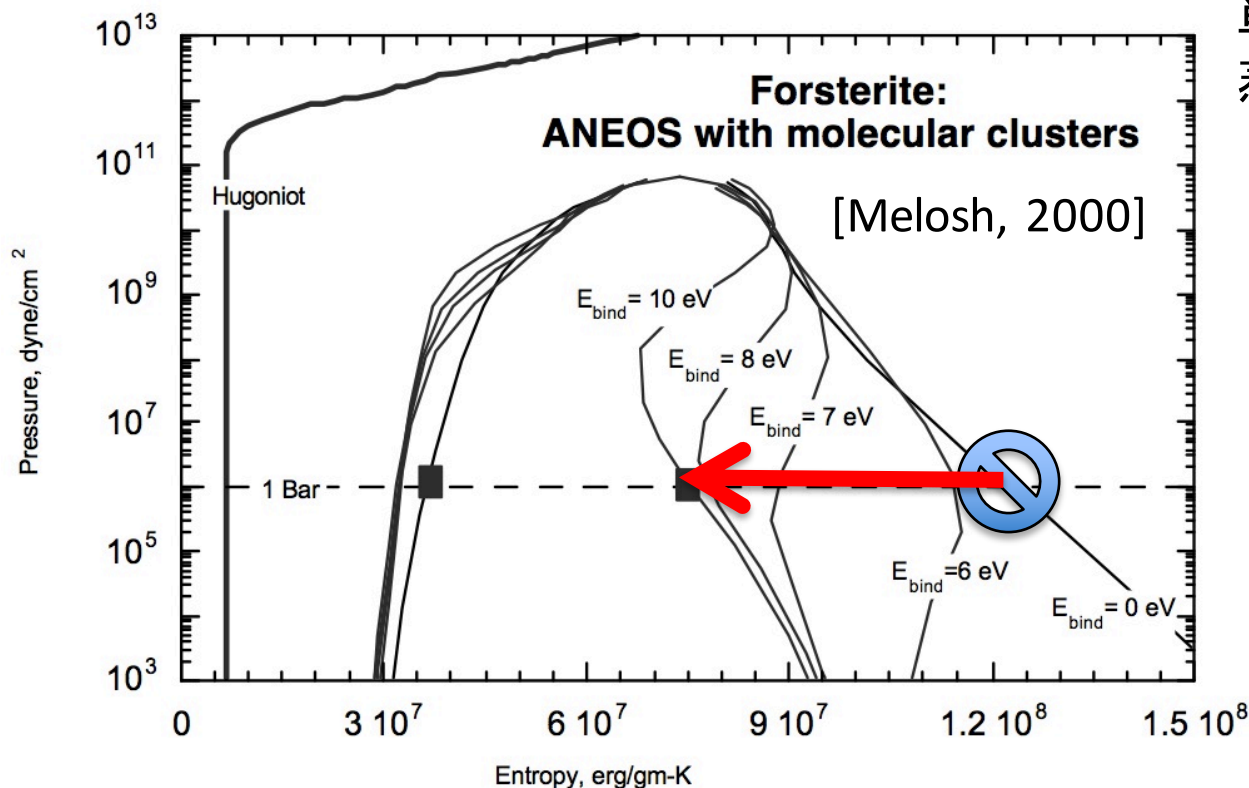
M-ANEOS –Molecular cluster-

分子気体を取り扱える様にANEOSを改良したもの。

[Melosh, 2007]

・ F_{thermal} に分子気体(振動, 回転)の状態数を追加

P-S平面の気液相境界



単原子気体
蒸発潜熱を過大評価

$$\text{蒸発率} = S - S_{i,v} / \Delta S$$

近年の再頻出EOS

Canup, 2004, 2008, 2012;

Canup+, 2013;

Crawford, 2010;

Cuk & Stewart, 2012

Johnson & Melosh, 2012a, b, c, 2013

Nakajima & Stevenson, 2014

などなど...。

iSALEパッケージ中のANEOSの多くはM-ANEOS versionに改訂されたもの

現実的なEOSの選択法

Tillotson EOS

- ANEOSテーブルがない。
- 計算時間を短縮したい。
- 雰囲気気体を導入したい。
- 低エネルギー密度現象(クレータサイズなど)を取り扱いたい。
- 物性値(例えば E_{iv} , E_{cv})が衝突現象に与える影響を調べたい。
(ANEOSはどこにどのパラメータが効くのかあまり自明でないため
こういうパラメータスタディには向かない。)

ANEOS

"熱"の問題を取り扱いたい場合はANEOS一択

- 断熱膨張中の蒸発の効果がクリティカルに効くことが予想される場合
- 衝撃温度, 残留温度を定量的に見積もりたい。

Tillotson parameterの決め方

$$P = \left[a + \frac{b}{(E/(E_0\eta^2) + 1)} \right] \rho E + A\mu + B\mu^2$$

経験的仮定

- $a = 0.5$ (電子気体, 理想気体の比熱比)
- $\alpha = \beta = 5$ (理想気体への収束パラメータ)
- $V_s = C_0 + su_p$ (Hugoniot EOS)

固体物性から決まるパラメータ

- ☆ ρ_0 (標準状態の密度)
- ☆ $a+b = \Gamma_0 \sim 2s-1$
- ☆ $A = \rho_0 C_0^2$
- ☆ $B = A[2s-1-(a+b)/2] = A\Gamma_0/2$

熱力学データから決まるパラメータ

- ☆ $E_{iv} = C_v T_{boil} (@\rho/\rho_0 = 1)$
- ☆ $E_{cv} = E_{iv} + H_{vap} (\text{蒸発潜熱}@ \rho/\rho_0 = 1)$

最後に ρ - E 平面の Hugoniot 曲線に合うように E_0 をfittingする。

$$\rho = V_s \rho_0 / (V_s - u_p)$$
$$E = u_p^2 / 2$$

※ ρ - E 平面にこだわる必要はない。
 u_p - P 平面などでも構わない。

Impact cratering[Melosh, 1989]に載っているパラメータ

TABLE AII.3 *Tillotson equation of state parameters*

Material	ρ_0 (kg/m^3)	a	b	A (GPa)	B (GPa)	E_0 (MJ/kg)	α	β	E_{iv} (MJ/kg)	E_{cv} (MJ/kg)
Iron*	7800	0.5	1.5	128	105	9.5	5	5	2.4	8.67
Aluminum*	2700	0.5	1.63	75.2	65	5	5	5	3.0	13.9††
Granite‡	2680	0.5	1.3	18	18	16	5	5	3.5	18
Gabbroic Anorthosite‡										
(lpp)	2940	0.5	1.5	71	75	487	5	5	4.72	18.2
(hpp)	3970	0.5	1.3	240	130	1800	5	5	3.19	16.8
Andesite‡	2700	0.5	1.3	18	18	16	5	5	3.5	18
Wet Tuff‡	1970	0.5	1.3	10	6	11	5	5	3.2	16
Dry Tuff‡	1700	0.5	1.3	4.5	3	6	5	5	3.5	18
Limestone‡	2700	0.5	0.6	40	67	10	5	5	2.5	14
Halite‡	2160	0.5	0.6	25	30	5	5	5	2	15
Alluvium‡	2600	0.5	0.8	30	10	6	5	5	3.5	18
Water (0°C)**	998	0.7	0.15	2.18	13.25	7	10	5	0.419	2.69
Ice** (hpp, -10°C)	1293	0.3	0.1	10.7	65	10	10	5	0.773	3.04

*Tillotson (1962)

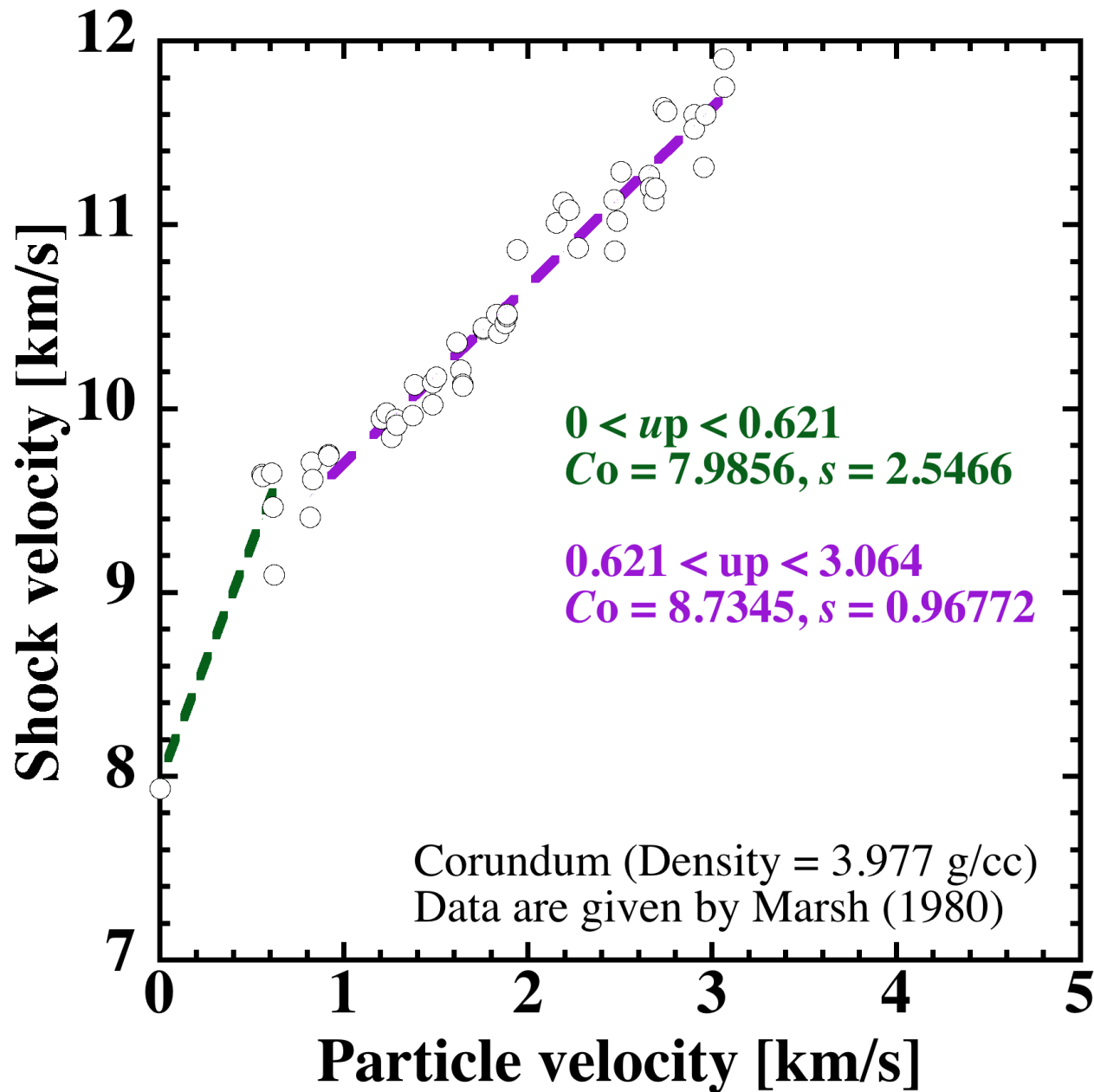
‡Allen (1967)

‡O'Keefe and Ahrens (1982a)

**O'Keefe and Ahrens (1982b)

††from JANAF tables

Corundum (Al_2O_3)

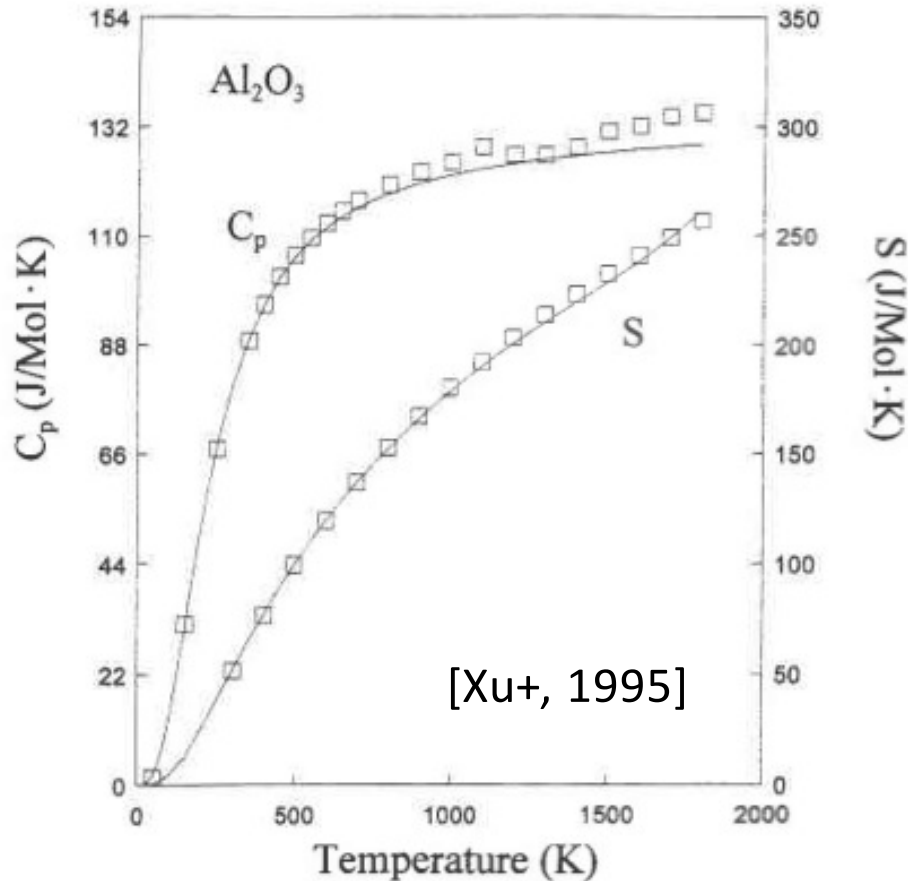


Corundum (Al₂O₃) Mechanical parameters

ρ_o	= 3.977 g/cc	[Marsh, 1980]
C_o	= 8735 m/s	
s	= 0.96772	
$\Gamma_o = 2s-1$	= 0.935	
a	= 0.35	
$b = \Gamma_o - a$	= 0.585	
$A = \rho_o C_o^2$	= 303 GPa	
$B = A(\Gamma_o/2)$	= 141.6 GPa	
α	= 0.5	
β	= 0.5	

青字は仮定

Corundum (Al₂O₃) Thermodynamic parameters



$$\mu = 101.961 \text{ g/mol}$$

$$C_{p\text{max}} \sim 130 \text{ J/mol/K} = 1270 \text{ J/K/kg}$$

$$C_v \sim C_p$$

$$T_{\text{boil}} = 3250 \text{ K (@1 atm)}$$

[Raymond C. Rowe; Paul J. Sheskey; Marian E. Quinn (2009). "Adipic acid". *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. Pharmaceutical Press. pp. 11–12.]

$$E_{\text{iv}} \sim C_p T_{\text{boil}} = 4.1 \text{ MJ/kg}$$

$$E_{\text{cv}} = 18 \text{ MJ/kg (仮定)}$$

沸点が高いため

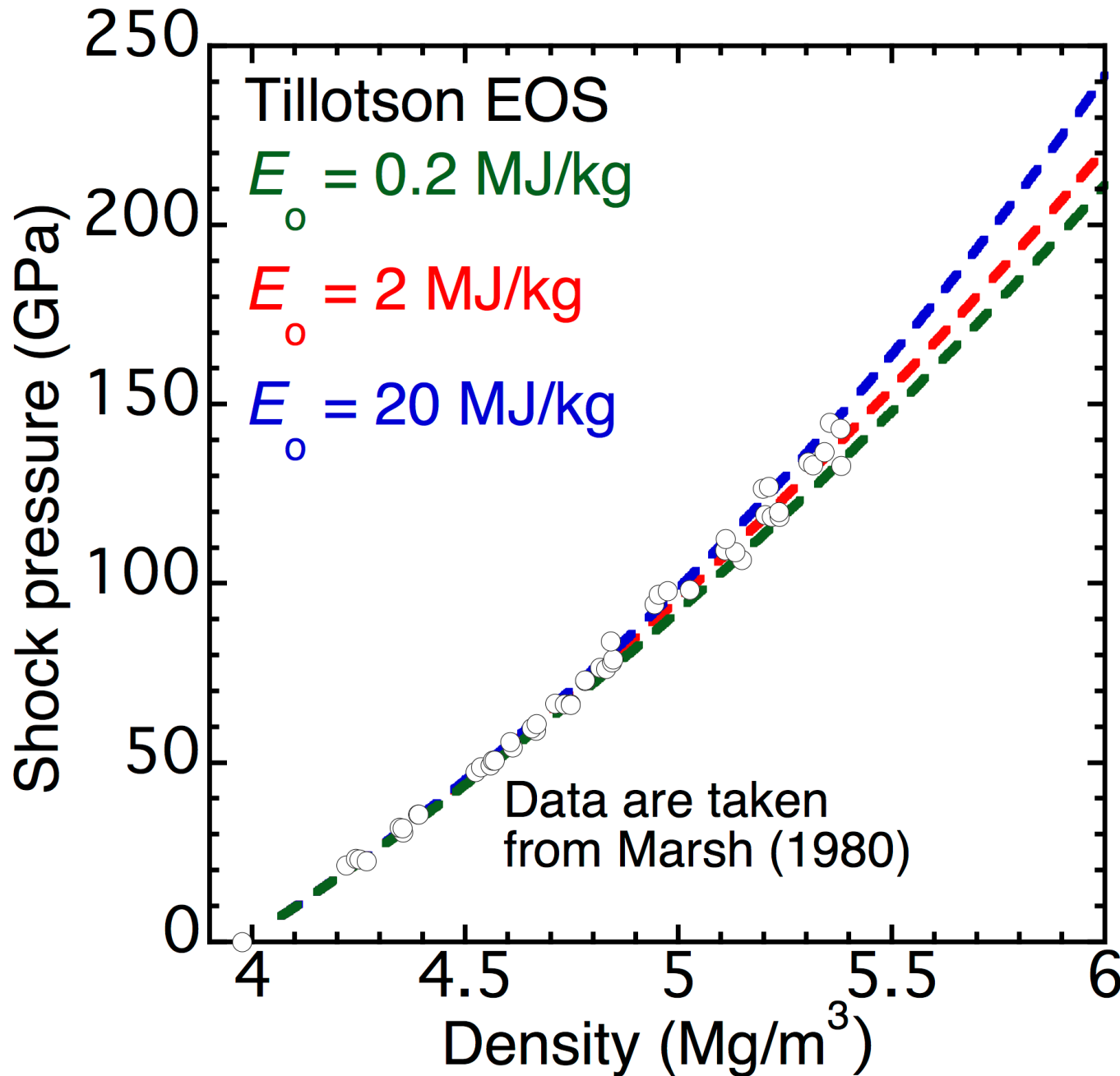


の単純な仮定が成立しない。

(Al, Oの原子が存在する)

E_{cv} として高めの値を仮定する。

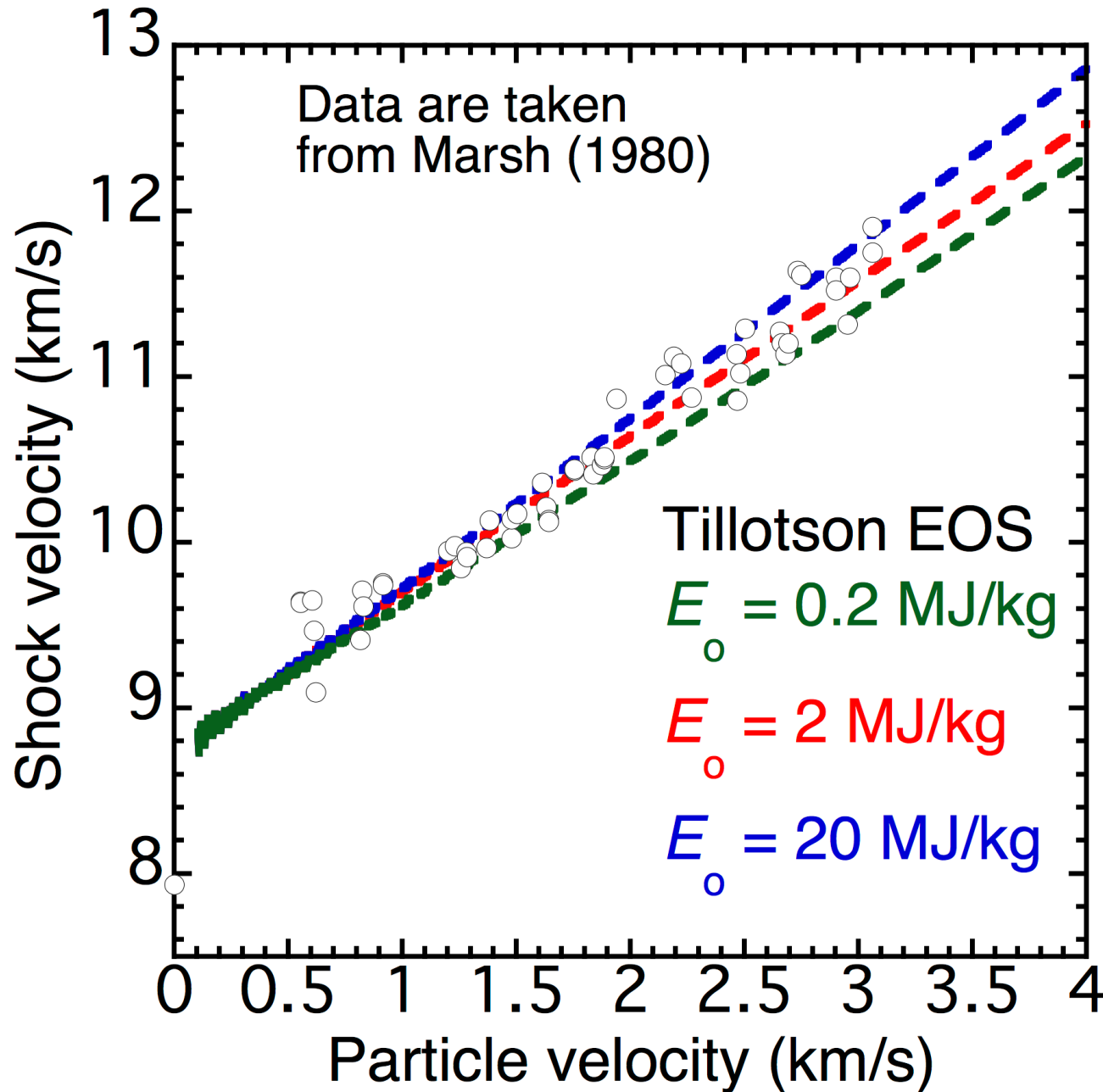
Corundum (Al_2O_3) Data fitting



$E_0 = 2 \text{ MJ/kg}$
で実験データを
再現できる。

※ $a = 0.5$ とすると
データをうまく
fitできなかった。

Corundum (Al_2O_3) Data fitting



$E_0 = 2 \text{ MJ/kg}$
で実験データを
再現できる。

※ $a = 0.5$ とすると
データをうまく
fitできなかった。

参考文献

EOS全般に関して

- Melosh (1989), *Impact cratering*, 1989のAppendix
- Melosh (2013), iSALE workshop@Canadaの講演資料
- 土屋 (2004), *高圧学会誌*

衝突流体計算とEOSに関して

- Pierazzo et al. (2008), *MAPS*

Tillotson EOSに関して

- Tillotson (1962), *General Atomic Report*

ANEOSに関して

- Thompson & Lauson (1972), *Sandia National Laboratory Report*
- Melosh (2007), *MAPS*.

より複雑なEOSに関して

- Wagner & Pruß (2002), *J. Phys. Chem. Ref. Data*
- Kerley (1991), *Sandia Report*