

В 85



МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. С. Волокитин М. О. Голосной Н. Н. Квасилькин

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ  
СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА



ВСЕСОЮЗНАЯ  
ШКОЛА ПО  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКЕ  
им. В. М. ГАЛИЦКОГО

539.1  
885

Министерство науки, высшей школы и  
технической политики Российской Федерации

Московский ордена Трудового Красного Знамени  
инженерно-физический институт

В.С. Волокитин И.О. Голосной Н.Н. Калиткин

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**

Текст лекции

Утверждено редакционным советом института

БИБЛИОТЕКА

Москва 1992

8338

160.

УДК 533.9

Волокитин В.С., Голосной И.О., Калиткин Н.Н. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА. М.: МИФИ, 1992. – 54с.

Проведены анализ и сравнение моделей, предлагавшихся для теоретического расчета широкодиапазонных уравнений состояния вещества. Среди них выделены: модель ионизационно-химического равновесия для газо-плазменного состояния вещества, содержащая качественно новую поправку на неидеальность – микрополевую; квантово-статистическая модель для сжатого конденсированного вещества; квазизонная модель для области перехода между этими состояниями. Показано, что совокупность этих моделей хорошо подтверждается экспериментами и дает наиболее точное на сегодня уравнение состояния в закритической области. Она также позволяет качественно объяснить оптические свойства вещества.

Golosnoy I.O., Kalitkin N.N., Volokitin V.S. THEORETICAL MODELS FOR EQUATION OF STATE.

Different models proposed for theoretical research of wide-range Equation of States were analyzed and compared. We can select among them: model of ionic and chemical equilibrium for gas-plasmas media which contains quite new correction for nonideality based on microfields; quantum-statistical model for compressed condensed substance; quasi-zonic model for intermediate area between these states. The totality of models mentioned above well-proved by experiments and gives most accurate Equation of State in out-critical area for nowadays. It also lets one to explain qualitatively the optical properties of substance.

© Московский инженерно-физический институт, 1992г.

Тем. план 1992г.  
Подписано в печать 19.03.92 . Формат 60×84 1/16.  
Печ.л. 3,5. Уч.-изд.л. 3,37. Тираж 200 экз.  
Заказ 655 C-038-1 .  
Московский инженерно-физический институт, типография МИФИ.  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Знание теплофизических свойств вещества и, в первую очередь, уравнения состояния (УРС), необходимо для многочисленных научных и технологических приложений. Это задачи физики ударных волн, магнито-гидродинамических генераторов, высокоскоростных соударений и противометеоритной защиты, сильноточных разрядов, магнитной кумуляции, штамповки электровзрывом, мощных газоразрядных лазеров, электровзрывных размыкателей цепи, термоядерных мишеней, сильных взрывов, обтекания гиперзвуковых летательных аппаратов и многие другие. При этом для надежного проектирования перспективных конструкций обычно требуется знать уравнение состояния с точностью не хуже 2–5%, а нередко даже 1–2%.

Наиболее трудным для теоретического расчета являются состояния вещества, близкие к нормальному. Причина в том, что само нормальное состояние является равновесием между огромными силами притяжения (на больших расстояниях) и отталкивания (на малых) атомов. При этом даже небольшая относительная ошибка каждой компоненты имеет большую абсолютную величину и сильно искажает результат.

Поэтому вблизи нормального состояния широко пользуются феноменологическими моделями. В них на основе теоретических соображений строятся функциональные зависимости, а некоторые константы подбираются для наилучшего описания контрольных экспериментов. Такие модели могут быть как очень простыми (уравнение Ван-дер-Ваальса для описания смеси жидкость–пар), так и весьма сложными (метод функционала плотности для нахождения кривых холдного сжатия кристаллов).

Если внутренняя энергия вещества велика благодаря высокой температуре и (или) большому давлению, то состояния далеки от нормального; обычно их называют экстремальными. Количественно к ним можно отнести критические точки плоскости ( $\lg T$ ,  $\lg p$ ), отстоящие наружу от границы смеси жидкость–пар более чем на 0.5–1.0. Для них условия применимости теоретических моделей существенно мягче, и было предложено много моделей, дополняющих друг друга в разных областях или конкурирующих между собой. Предпринимались попытки описать экстремальные состояния с помощью единой модели, но пока они не привели к заметному успеху: точность единых моделей оказывалась неприемлемо низкой.

Поэтому до сих пор уравнение состояния для этих условий строят методом "лоскутного одеяла": подбирают несколько моделей, каждая из которых имеет хорошую точность в недостаточно широкой области, но совокупность этих областей покрывает все экстремальные состояния. Если области применимости этих моделей не всюду соприкасаются, то промежутки (если они не широки) заполняют интерполяцией. Наиболее известные УРС такого типа собраны в библиотеке Лос-Аламоса SESAME [1-3], где используется около десятка дополняющих друг друга моделей (рис.1).

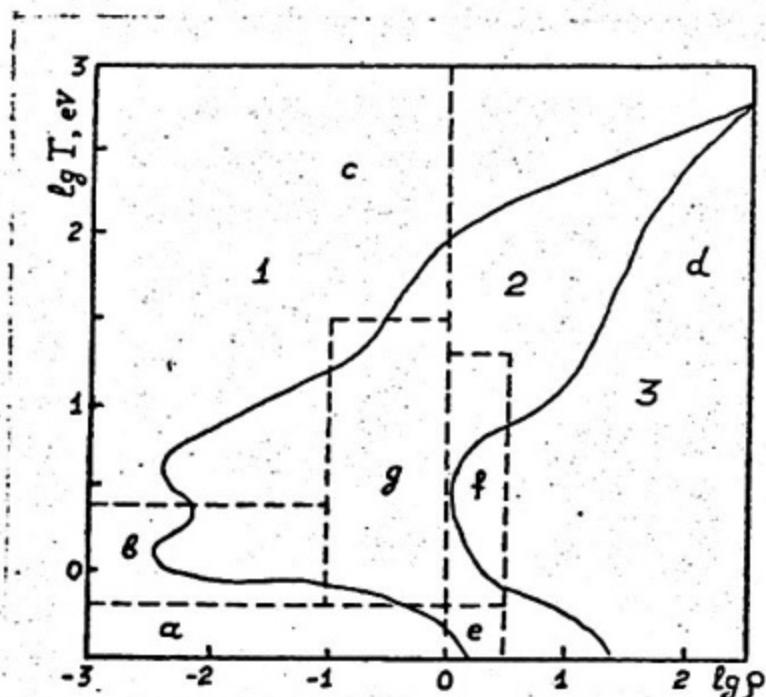


Рис.1. Широкодиапазонное УРС Al. Сплошными линиями показаны граници моделей: 1 - ИХР, 2 - КЗМ, 3 - КСМ. Штриховыми показаны граници моделей в библиотеке SESAME: a - мягких сфер, b - Саха, c - ACTEX, d - Томас-Ферми, e - полуэмпирическая модель Грюнайзена, f - псевдопотенциальная модель жидких металлов, g - интерполяция

Однако вопрос обоснования точности каждой отдельной модели и всей совокупности очень сложен. Его практически невозможно решить чисто теоретическими методами, и необходимо прибегать к сравнению расчетов с контрольными экспериментами, которых для экстремальных состояний немного. Тщательно проведя такое исследование, мы показали:

1. Все ранее предложенные модели не учитывают влияние плазменных микрополей и порожденной ими квазизонной структуры элект-

ронных спектров. Это не позволяет им добиться хорошей точности в описании свойств неидеальной плазмы.

2. Высокую точность  $\approx 1\%$  для экстремальных состояний можно получить, используя всего три модели: модель ионизационно-химического равновесия (МИХР) со специально построенной микрополовой поправкой на неидеальность в газо-плазменной области; квантово-статистическую модель (КСМ) для конденсированного вещества; квазизонную интерполяцию (КЗИ) для заполнения промежутка между ними (рис.1).

Ниже подробно описаны эти модели, а также рассмотрен ряд других употребительных моделей и объяснено, почему они не дают высокой точности.

## 2. ГАЗО-ПЛАЗМЕННЫЕ СМЕСИ

### 1. Ионизационно-химическое равновесие

1. Плазма. Сильно нагретое вещество является плазмой, то есть состоит из электронов и ионных остовов, взаимодействующих по закону Кулона на достаточно больших расстояниях. Согласно классической МИХР (см. напр., [4]), газо-плазменная смесь  $i$ -х элементов считается состоящей из ионов разной кратности  $k$  этих элементов ( $k=0$  означает нейтральные атомы или молекулы, которые присутствуют при невысоких температурах) и свободных электронов с концентрациями  $n_{ik}$  и  $n_e$ .

Атомы, молекулы и ионы рассматриваются как частицы с жесткой внутренней структурой, т.е. с системой возбужденных уровней, имеющих энергию  $\epsilon_{ikl}$  относительно основного состояния частицы ( $\epsilon_{ik0} = 0$ ) и статистические веса  $g_{ikl}$ ; здесь  $l$  – номер состояния. Для отрыва электрона от  $(k-1)$  – кратного иона надо затратить энергию, равную  $k$ -му потенциальному ионизации  $\varphi_{ik}$ . Введем относительные концентрации частиц

$$x_{ik} = n_{ik}V, \quad x_e = n_eV,$$

где  $V$  – средний объем, приходящийся на тяжелую частицу. Они удовлетворяют условиям баланса ядер каждого сорта и зарядов

$$\sum_k x_{ik} = x_i, \quad \sum_i x_i = 1, \quad \sum_{ik} kx_{ik} = x_e. \quad (1)$$

Все формулы ниже написаны в атомной системе единиц, в кото-

рой полагается  $e_0 = m_e = \hbar = 1$ . Соответственно, атомная единица давления равна 294 Мбар, энергии – 27,2 эВ/атом или 2625 кДж/г, температуры или потенциала – 27,2 эВ = 316000 К, объема –  $0,148 \text{ \AA}^3$ .

**2. Свободная энергия.** Полное описание системы можно получить, задав ее термодинамический потенциал. Для независимых переменных  $T$  и  $V$  таким потенциалом является свободная энергия  $F$ . В МИХР свободная энергия, приходящаяся в среднем на одну атомную ячейку, представляется в виде суммы

$$F = F_e + \sum_i \sum_{k=0}^{Z_i} x_{ik} F_{ik} + \Delta F \quad (2)$$

свободных энергий идеального газа электронов, всевозможных ионов, молекул и атомов, а также члена  $\Delta F$ , описывающего взаимодействие свободных частиц, то есть поправки на неидеальность.

Электроны при большой плотности плазмы могут стать вырожденными. Поэтому для них воспользуемся выражением свободной энергии идеального Ферми–газа [5–6]:

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

Здесь  $I_\nu$  суть функции Ферми–Дирака (см.[7] и цитированную там литературу), а электронный химический потенциал  $\mu$  связан с концентрацией электронов уравнением

$$x_e = \frac{2^{1/2}}{\pi^2} T^{3/2} V I_{1/2}(\mu/T). \quad (4)$$

При  $T \rightarrow \infty$  или  $V \rightarrow \infty$  выражение (3) с учетом асимптотик функций Ферми–Дирака переходит в классическое выражение свободной энергии.

Тяжелые частицы даже при очень большой плотности плазмы остаются классическими. Поэтому их свободная энергия имеет вид

$$F_{ik} = \epsilon_{ik} - T \ln \left[ \frac{eVG_{ik}}{x_{ik}} \left( \frac{M_i T}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (5)$$

Здесь  $M_i = 1823 A_i$  – масса частицы, измеренная в электронных

массах,  $G_{1k}$  – ее статистическая сумма, а  $\varepsilon_{ik}$  есть энергия основного состояния частицы, отсчитанная от основного состояния нейтрального атома (для молекул это энергия диссоциации, взятая с обратным знаком).

Для полной определенности задачи надо указать зависимость  $G_{1k}$  и  $\Delta F$  от температуры, объема и концентраций всех частиц. Это делается из дополнительных модельных соображений, которые будут рассмотрены ниже.

**3. Уравнения МИХР.** Термодинамический потенциал для состояния равновесия должен быть минимальным относительно вариаций всех концентраций. Это задача на условный минимум, поскольку концентрации должны удовлетворять законам сохранения сортовых концентраций и заряда (1). Она легко решается методом неопределенных множителей Лагранжа и приводит к следующей системе уравнений МИХР [6]:

$$\frac{\partial F}{\partial x_{ik}} - \frac{\partial F}{\partial x_{1,k-1}} + \frac{\partial F}{\partial x_e} = 0, \quad 1 \leq k \leq Z_1, \quad i = 1, 2, \dots$$

$$\sum_{j=1}^I a_{ij} \frac{\partial F}{\partial x_i} - \frac{\partial F}{\partial y_j} = 0,$$

(рассматриваются реакции вида

$$\sum_{j=1}^I a_{ij} x_i \xrightarrow{\varepsilon_j} y_j$$

где  $\varepsilon_j$  – энергия такой реакции). Эту систему надо решать совместно с балансными уравнениями (1).

Подставляя сюда свободную энергию (2) – (5), получим уравнения МИХР с учетом вырождения электронной компоненты и поправки на неидеальность плазмы:

$$\mu + T \ln(G_{1,k-1}x_{ik}/G_{1k}x_{1,k-1}) + \varphi_{ik} + \Delta\varphi_{ik} + \delta\varphi_{ik} = 0, \quad (6)$$

$$T \left[ \sum_{j=1}^I a_{ij} \ln \left[ \frac{VG_1}{x_1} \left( \frac{M_1 T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] - \ln \left[ \frac{VG_1}{y_j} \left( \frac{M_1 T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] \right] + \varepsilon_j = 0; \quad (7)$$

соответственно (6) – для заряженных частиц и атомов, (7) – для молекул. Здесь слагаемое

$$\Delta\varphi_{ik} = (\partial/\partial x_{ik} - \partial/\partial x_{i,k-1} + \partial/\partial x_e)\Delta F \quad (8)$$

можно рассматривать как снижение потенциалов ионизации, вызванное непосредственным взаимодействием заряженных частиц. Величины

$$\delta\varphi_{ik} = -T \sum_j \sum_{q=0}^{z_j} x_{jq} (\partial/\partial x_{ik} - \partial/\partial x_{i,k-1} + \partial/\partial x_e) \ln G_{jq} \quad (9)$$

являются дополнительными сдвигами потенциалов, обусловленными влиянием взаимодействия частиц на обрезание статистических сумм.

Для идеальной плазмы с  $\Delta\varphi_{ik} = \delta\varphi_{ik} = 0$  строго доказано [4], что система (6) имеет единственное положительное решение.

4. Термодинамические функции можно получить из термодинамического потенциала с помощью различных термодинамических соотношений; например, давление  $P = -(\partial F/\partial V)_T$ . Строго говоря, помимо прямой зависимости свободной энергии от  $T$  и  $V$ , есть еще косвенная: свободная энергия зависит от всех концентраций, которые в условиях равновесия сами являются функциями от  $T$  и  $V$ . Можно показать, что соответствующие производные взаимно сокращаются благодаря уравнениям МИХР. Таким образом, при дифференцировании надо учитывать только явную зависимость от объема; то же относится к дифференцированию по температуре.

Дифференцируя (2)–(5) указанным образом, получим давление

$$P = -(\partial F/\partial V)_T \equiv P_e + P_y + \Delta P + \delta P,$$

$$P_e = 2^{1.5}/(3\pi^2) T^{5/2} I_{3/2}(\mu/T), \quad P_y = T/V, \quad (10)$$

$$\Delta P = -\partial \Delta F / \partial V, \quad \delta P = T \sum_i \sum_{k=0}^{z_i} x_{ik} (\partial \ln G_{ik} / \partial V)_T.$$

Первое и второе слагаемые являются кинетическим давлением соответственно идеальной электронной и атомно-ионной (ядерной) компонент, третье – поправкой на взаимодействие или потенциальной составляющей давления. Четвертое слагаемое есть вклад статистических сумм; по-видимому, оно всегда невелико, ибо статистические суммы могут явно зависеть от  $V$  только через способ обрезания, то есть довольно слабо.

Аналогично можно найти энергию, энтропию и другие величины; например,

$$E = -T^2(\partial(F/T)/\partial T)_V \equiv E_e + E_\pi + E_\varphi + \Delta E + \delta E,$$

$$E_e = \frac{2^{1/2}}{\pi^2} T^{5/2} V I_{3/2}(\mu/T), \quad E_\pi = 3T/2, \quad (11)$$

$$E_\varphi = \sum_1 z_1 \sum_{k=1}^k x_{1k} \left[ \varepsilon_1 + \sum_{q=1}^k \varphi_{1q} \right].$$

$$\Delta E = -T^2(\partial(\Delta F/T)/\partial T)_V, \quad \delta E = T^2 \sum_1 \sum_{k=0}^{z_1} x_{1k} (\partial \ln G_{1k} / \partial T).$$

Видно, что в энергии появляется еще одно слагаемое  $E_\varphi$ , имеющее смысл энергии ионизации и диссоциации. Кроме того, слагаемое  $\delta E$ , в отличие от соответствующей компоненты давления, не мало: далее мы увидим, что в него входит энергия всех возбужденных состояний атомов, ионов и молекул.

Кинетические и потенциальные части давления и энергии должны удовлетворять соотношениям, следующим из теоремы вирнала:

$$3P_e V = 2E_e, \quad 3P_\pi V = 2E_\pi; \quad (12)$$

$$3V \Delta P = \Delta E. \quad (13)$$

Нетрудно убедиться, что (10) и (11) строго удовлетворяют соотношению (12). Соотношение (13) вытекает из кулоновского характера взаимодействий. Для модельной поправки  $\Delta F$  оно может, вообще говоря, не выполняться. Но несоблюдение (13) означает, что модель выбрана неудачно.

## 2. Традиционные модели неидеальности

**1. Плазменная теория возмущений.** Построению и исследованию моделей неидеальности плазмы посвящена обширная литература, цитированная в обзора [8–12]. Точных методов решения для систем многих частиц с кулоновским взаимодействием пока не создано, и обычно применяется теория возмущений, дающая разложения в ряды по плазменному параметру неидеальности  $\Gamma$ , который берется в од-

ной из следующих форм:

$$\Gamma = 1/(RT), \text{ или } \Gamma = Z^2/(RT), \text{ или } \Gamma = \sum_{i,k} k^2 x_{ik}/(RT), \quad (14)$$

где введен радиус атомной ячейки

$$R = (3V/(4\pi))^{1/3}. \quad (15)$$

Вторая и третья формы (14) ориентированы, соответственно, на плазму Z-зарядных ионов или смесь сложного состава; далее мы будем пользоваться второй формой (в параграфе 4, посвященном микрополям, мы используем первую форму).

Наряду с (14) полезно ввести **энергетический параметр неидеальности**

$$\gamma = -E_{\text{пот}}/E_{\text{кин}}, \quad E_{\text{кин}} = E_e + E_{\text{я}}, \quad E_{\text{пот}} = \Delta E. \quad (16)$$

В нем не учитывается та доля потенциальной энергии, которая идет на ионизацию и возбуждение, ибо она не имеет прямого отношения к неидеальности. Область применимости моделей неидеальности часто характеризуют диапазоном значений параметра (16) или (14).

Ряды теории возмущений строятся с помощью диаграммной техники, разработанной в квантовой электродинамике. Сходимость этих рядов не истинная, а асимптотическая; это, в частности, означает, что разные способы вывода (выбор разных диаграмм) могут давать разные коэффициенты ряда при одних и тех же степенях  $\Gamma$ . Кроме того, в квантовой электродинамике параметр взаимодействие  $\alpha \approx 1/137$  мал, и ряды быстро сходятся; в плазме этот параметр  $\sim 1$ , и сходимость становится проблематичной, как мы увидим далее.

Поэтому ни одну из плазменных моделей неидеальности нельзя считать теоретической обоснованной. Это вынуждает нас, во-первых, оценивать достоверность моделей по разумности конечных результатов: наличию ложных решений, физичности поведения различных изолиний и т.п. Во-вторых, необходимо количественное сравнение результатов с контрольными экспериментами.

2. Идеальная плазма (ИП). Ее модель получается из (2) при  $\Delta F=0$ . Условием ее применимости с точностью  $\sim 1\%$  будет  $\gamma \leq 0.01$  (разумеется, эту величину  $\gamma$  надо вычислять с помощью более точных моделей; в самой модели идеальной плазмы по определению всегда  $\gamma = 0$ ). Из-за такого жесткого ограничения данную модель используют лишь для газоплазменных смесей невысокой плотности. Напомним некоторые свойства идеальной плазмы. Строго

доказано, что ее уравнения МИХР имеют единственное положительное решение для сколь угодно сложного состава и любой степени ионизации [4]. Давление и энергия всегда положительны. Это удобно в прикладных расчетах, когда зачастую приходится использовать модель за границами ее применимости. Модель идеальной плазмы даже при далекой экстраполяции дает качественно правдоподобные результаты, хотя ее количественная точность недостаточна.

3. Модель Дебая–Хюкеля. Эта классическая поправка на неидеальность была первой применена к ионизационному равновесию [13]. Ее нередко называют Дебаем в малом каноническом ансамбле (МДХ). В этой модели

$$\Delta F = -x_e(1 + \zeta)/3D_m. \quad (17)$$

Здесь  $\zeta$  есть средний заряд иона в плазме

$$\zeta = \sum_{i,k} k^2 x_{ik} / \sum_{i,k} k x_{ik} \equiv \sum_{i,k} k^2 x_{ik} / x_e \geq 1, \quad (18)$$

а  $D_m$  есть классический дебаевский радиус

$$D_m = [TV/4\pi x_e(1 + \zeta)]^{1/2}; \quad (19)$$

при необходимости нетрудно обобщить это выражение на случай частично вырожденных электронов [6,10].

Отсюда легко находятся поправки к остальным величинам:

$$\Delta\varphi_{ik} = -k/D_m, \quad \Delta E = 3V \quad \Delta P = -x_e(1 + \zeta)/2D_m. \quad (20)$$

Видно, что теорема вирнала для этой модели выполняется. Параметр неидеальности газа равен

$$\gamma = 3^{-1/2} [x_e(1+\zeta)/TR]^{3/2} / (1+x_e).$$

Для слабо ионизованного газа вид параметра упрощается:

$$x_e \ll 1, \quad \zeta \approx 1, \quad \gamma \approx 3^{-1/2} (2x_e/TR)^{3/2}.$$

Был исследован вопрос о единственности решения уравнений МИХР [8,12]. Простейший случай однократной ионизации единственного элемента рассмотрен в [12]. Оказалось, что существуют области, в которых уравнения МИХР для МДХ имеют два и даже три корня. На рис.2 приведена такая область для атомарного Cs при

невысоких температурах. Вне ее границы корень единственный, а степень ионизации и параметр  $\gamma$  быстро убывают при понижении температуры. Видно, что неоднозначность решения уравнения МИХР для модели МДХ может возникать в слабо неидеальном газе, и даже при сколь угодно слабой неидеальности его плазменной подсистемы. Заметим, что в экспериментах по ударному сжатию паров цезия [14–16] достигнуты состояния, близкие к левой границе этой области.

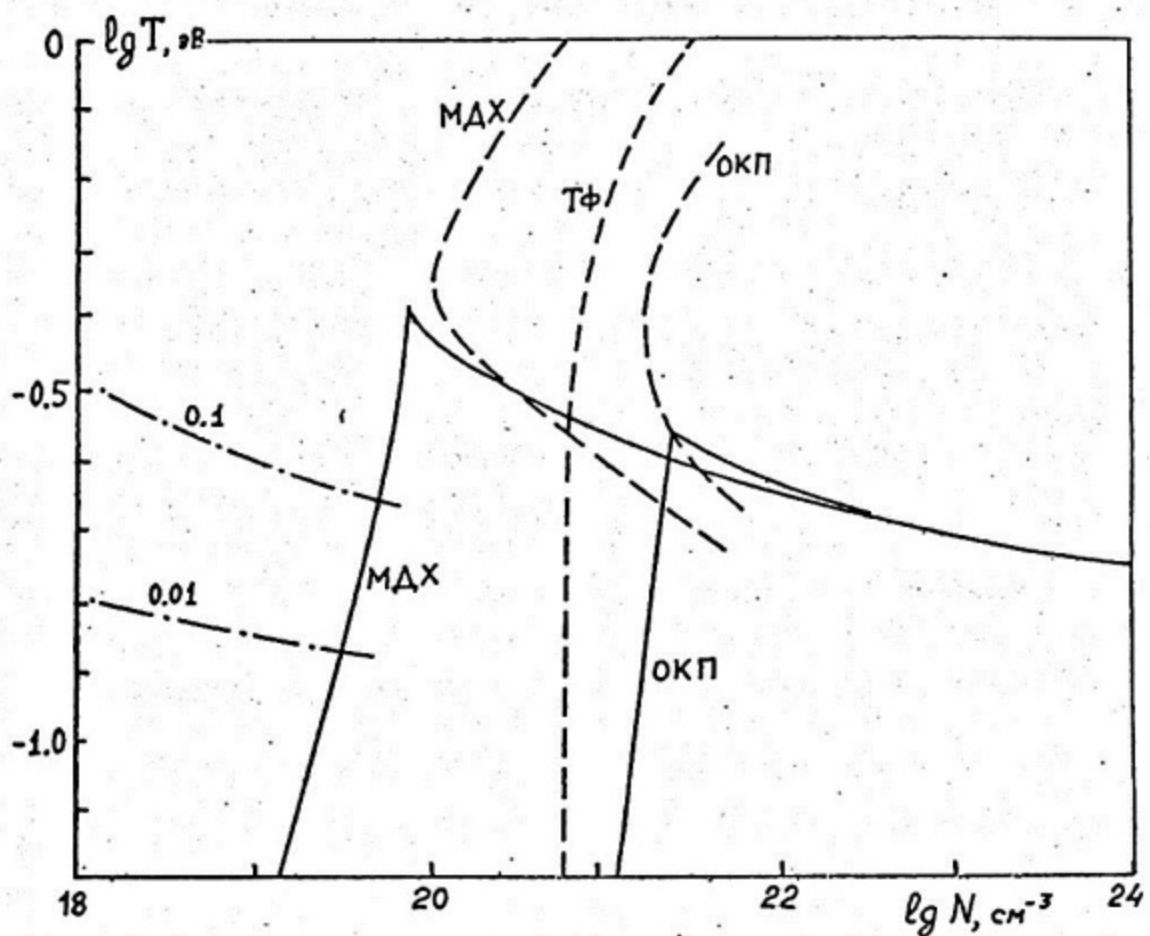


Рис.2. ИХР с различными моделями неидеальности для Cs; сплошные линии - границы областей трех корней, штрихи - граница плазменного фазового перехода, штрих-пунктир - изолинии  $\gamma$  (цифры около кривых - значения  $\gamma$ ).

В модели МДХ формально возможны значения  $\gamma >> 1$ . Уже при  $\gamma > 1$  становится отрицательной энергия, а при  $\gamma > 2$  — и давление; последнее означает конденсацию вещества или так называемый плазменный фазовый переход. Его примерная граница, полученная численным

расчетом, приведена на рис. 2. Ее положение качественно отличается от границ фазовых переходов испарения или плавления.

Экспериментально этот переход не наблюдался, хотя были достигнуты такие температуры и плотности [14–16], при которых он предсказывался моделью МДХ и некоторыми более современными моделями. Следовательно, экстраполяция модели МДХ за границу ее применимости плоха не только количественно, но и качественно.

В работах [17–18] были получены более далекие члены ряда по Г. На этой основе в [19] исследована граница применимости модели МДХ. Оказалось, что уже при  $\gamma \approx 4\text{--}5\%$  второй член сравнивается с дебаевской поправкой и о сходимости ряда нельзя говорить. Значит, фактически можно рассчитывать на хорошую точность модели МДХ при  $\gamma \leq 2\%$ , когда вклад самой неидеальности в уравнение состояния пренебрежимо мал.

Таким образом, недостатки модели МДХ настолько серьезны, что ведущие научные группы сейчас не используют эту модель.

**4. Однокомпонентная плазма (ОКП).** Если газ состоит из частиц с известным законом взаимодействия, то его термодинамические функции можно найти прямым численным расчетом с помощью метода молекулярной динамики. Для нейтральных газов, в которых взаимодействие атомов и молекул быстро убывает с расстоянием, этот метод давно и успешно применяется, давая хорошую точность даже при больших плотностях вещества.

В плазме кулоновское дальнодействие сильно осложняет такие расчеты: приходится использовать большое количество пробных частиц и специальным (далеко не безукоризненным) образом задавать граничные условия на поверхности пробного объема. Дополнительную трудность вносит огромная разница масс электронов и ионов, приводящая к разномасштабности динамических процессов. Это увеличивает трудоемкость расчетов в сотни раз.

Для устранения последней трудности была предложена модель ОКП. В ней точечные электроны заменены однородным фоном отрицательного заряда, на котором движутся точечные ионы заряда  $Z$ . В [20] рассчитаны таблицы потенциальной энергии со статистической 2%-ной погрешностью и построена довольно громоздкая аппроксимация этих таблиц. Более простая аппроксимация высокой точности предложена в [21]. Здесь мы приведем очень простую и наглядную аппроксимацию [12]

$$\Delta F/T = -Z^2/3D, D^S = D_m^S + (R/3q)^S. \quad (21)$$

где  $s = 10/7$ ,  $q = 0.895929 \approx 9/10$ .

Эта запись аналогична модели МДХ, но радиус экранировки является интерполяцией между дебаевским радиусом и радиусом атомной ячейки. Она аппроксимирует величину  $\Delta E$  при любых значениях  $\Gamma \leq 160$  с погрешностью не более 2–4%, что обеспечивает аккуратный расчет любых термодинамических функций (для расчета кристаллизации плазмы ее точность недостаточна, и надо пользоваться данными [20,21]). Нетрудно убедиться, что при малых  $\Gamma$  выражение (21) переходит в модель МДХ, в которой учитывается только экранировка ионов ионами

$$\Delta E \approx -3^{1/2} \Gamma^{3/2} T/2 \approx -Z^2/(2D_m) \text{ при } \Gamma \ll 1, \quad (22)$$

а при больших  $\Gamma$  – почти в модель однородного электронного газа (ОЭГ), где рассматривается энергия фона размазанных электронов в сферической ячейке вокруг точечного иона:

$$\Delta E \approx -q\Gamma T \approx -9Z^2/10R \quad \text{при } \Gamma \gg 1. \quad (23)$$

Полное давление в модели ОКП становится отрицательным при  $\Gamma \geq 4.09$  и энергия – при  $\Gamma \geq 2.24$ , а в модели МДХ соответственно при почти вдвое меньших  $\Gamma \geq 2.29$  и  $\Gamma \geq 1.44$ . Это несколько облегчает экстраполяцию модели ОКП на не малые значения  $\Gamma$ , хотя сам факт наличия в модели ОКП плазменного фазового перехода делает такую экстраполяцию ненадежной.

Качественно модель ОКП аналогична МДХ. Также имеется область, где уравнение МИХР имеет три корня, и область плазменного фазового перехода (рис.2). Но эти области сильно сдвинуты в сторону больших плотностей, что улучшает экстраполяционные свойства модели.

Модель ОКП является уточнением модели МДХ. Модель ОКП предполагает 1) постоянную  $Z$ -кратную ионизацию атомов и 2) учет дискретных зарядов только одного знака. Тем самым, в этой модели нет уравнений ионизационного равновесия, и непосредственно применять ее к расчету свойств газа с неизвестной ионизацией нельзя. Однако на многокомпонентную плазму ее нетрудно формально обобщить, заменив простейшее выражение  $\Gamma$  соответствующим обобщением с учетом электронов (14).

Данная модель сейчас наиболее популярна за рубежом, хотя многие признают, что она преувеличивает неидеальность. Обычно рассчитывают на ее хорошую точность при  $\gamma \leq 10\%$  и удовлетворительную—при  $\gamma \leq 20\%$ .

5. Модель БДХ — Дебая–Хюкеля в большом каноническом ансамбле [22] также можно формулировать в терминах свободной энергии с поправкой

$$\Delta F = -T \sum_{i,k} x_{ik} \ln(x_{ik}/\bar{x}_{ik}) + \frac{9}{8\pi} TV^4 \bar{\gamma}^3. \quad (24)$$

Здесь введены так называемые относительные активности

$$\bar{x}_{ik} = x_{ik}/(1 + \frac{3}{2} \bar{\gamma} k^2), \quad (25)$$

модифицированные параметр неидеальности и дебаевский радиус

$$\bar{\gamma} = (3TD_b)^{-1}, \quad D_b = (TV/4\pi \sum_{i,k} k^2 \bar{x}_{ik})^{1/2}. \quad (26)$$

Суммы со штрихом берутся по ионам и электронам, а формула для  $\bar{x}$  относится и к электронам. Поправки к энергии, давлению и потенциалам ионизации соответственно равны

$$\Delta E = 3V \Delta P = -\frac{1}{2D_b} \sum_{i,k} k^2 \bar{x}_{ik} = -\frac{27}{8\pi} VT^4 \bar{\gamma}^3, \quad (27)$$

$$\Delta \phi_{ik} = -T \ln [(1+\frac{3}{2}\bar{\gamma})(1+\frac{3}{2}k^2\bar{\gamma})/(1+\frac{3}{2}(k-1)^2\bar{\gamma})], \quad (28)$$

так что теорема вириала выполняется.

Для слабо неидеальной плазмы с  $\bar{\gamma} \ll 1$  выполняется  $\bar{x}_{ik} \approx x_{ik}$  и  $D_b \approx D_m$ , а формулы (27)–(28) переходят в (20), то есть в пределе слабой неидеальности модель БДХ совпадает с МДХ и ОКП, имея общий дебаевский предел.

Для произвольной неидеальности в модели БДХ можно получить соотношение

$$P/P_{kin} = 1 - [\frac{1}{3} \bar{\gamma} \sum_{i,k} k^2 \bar{x}_{ik} / \sum_{i,k} \bar{x}_{ik} (1 + \frac{3}{2} \bar{\gamma} k^2)].$$

Отсюда с учетом теоремы вириала следует, что

$$\frac{2}{3} < (P/P_{kin}) < 1,$$

$$\frac{1}{3} < (E/E_{\text{кин}}) < 1.$$

Следовательно, давление и энергия в модели БДХ всегда положительны, а параметр неидеальности лежит в пределах  $0 < \gamma < 2/3$ . В этой модели нет плазменной конденсации, что является благоприятным для экстраполяции на случай сильной неидеальности. Вдобавок даже при очень больших плотностях на изохорах степени ионизации, давления и энергии нет нефизичных участков убывания.

Важным преимуществом модели БДХ является единственность решения уравнений МИХР. Для случая однократной ионизации это строго доказывается. Для многократной ионизации хотя не найдено строгого доказательства, но и не обнаружено ни одного указания на неединственность в численных расчетах.

Обычно считают, что модель БДХ обеспечивает хорошую точность при тех же  $\gamma$ , что и модель ОКП (при этом обе эти модели близки, хотя могут заметно отличаться от модели МДХ), а при больших значениях  $\gamma$  преуменьшает вклад неидеальности. Эта модель сейчас наиболее популярна среди отечественных научных групп, рассчитывающих теплофизические свойства газо-плазменных смесей.

**6. Ячеичные модели.** Рассмотрим систему  $Z$ -зарядных ионов, расположенных в центрах плотноупакованной решетки, и однородного нейтрализующего фона электронов. Ячейка такой решетки электронейтральна и по форме близка к сферической, а для последней энергия взаимодействия легко вычисляется  $\Delta E = -0.9Z^2/R$ . Электронейтральные сферически симметричные конструкции в первом приближении не взаимодействуют, так что это выражение относится ко всему веществу. Оно легко обобщается на смесь:

$$\Delta F = \Delta E = 3V \Delta P = -9 \sum_{i,k} k^2 x_{ik} / (10R), \quad \Delta \phi_{ik} = -9k/(5R). \quad (29)$$

Эти выражения можно получить, в частности, из разложения статистической модели Томаса-Ферми (ТФ) по параметру неоднородности электронного распределения. Будем называть (29) ячеичным пределом.

В описанной модели уравнения МИХР имеют единственное решение. Хотя в ней имеется плазменный фазовый переход (рис.2), но форма его границы выглядит более разумной, чем для моделей МДХ и ОКП.

Выше мы видели, что в МДХ вид поправки (20) качественно

отличен (29); такой же дебаевский предел имеют при малых плотностях модели ОКП (22) и БДХ. Хотя у моделей ОКП наблюдается также и ячеекий предел (23), но лишь при очень больших плотностях, когда эта модель неприменима. Поэтому теоретики традиционно требуют от любой модели неидеальности, чтобы при  $\Gamma \ll 1$  она имела дебаевский предел, а не ячеекий.

Однако можно показать [21], что модель МДХ приводит к грубому нарушению закона сохранения заряда. В самом деле, произведем разбиение вещества на ячейки вокруг мгновенных положений ионных остовов. Если поле вокруг каждого остова дебаевское  $U(r) = -(k/r)\exp(-r/D_m)$ , то его напряженность  $E = -\text{grad}U$  на границе ячейки положительна. Тогда полный заряд каждой ячейки

$$q = R^2 E(R) = k(1+R/D_m)\exp(-R/D_m)$$

оказывается положительным, что означает нарушение электронейтральности среды. Аналогичное нарушение имеет место и для моделей ОКП и БДХ (формулы, разумеется, другие).

Построим ячеекую модель Дебая (ЯМД). Воспользуемся классическим способом вывода дебаевского потенциала, приводящим к уравнению  $\Delta U = 4\pi U/D_m^2$ , но потребуем на внешней границе ячейке  $E(R) = 0$ , что эквивалентно электронейтральности. Тогда можно вывести более громоздкое выражение потенциала [21], по которому восстанавливается поправка к свободной энергии. Приведем для нее простую аппроксимацию

$$\Delta F \approx -\frac{36k^2T}{125x_e} \left[ \left( 1 + \frac{25x_e}{12RT} \right)^{3/2} - 1 \right]. \quad (30)$$

не особенно точную, но правильно передающую асимптотики при малых и больших плотностях:

$$\Delta F \approx -9k^2/(10R) \quad \text{при } R \rightarrow \infty;$$

$$\Delta F \approx -k^2/(2D_e), \quad D_e = (TV/4\pi x_e)^{1/2} \quad \text{при } R \rightarrow 0. \quad (31)$$

Эта модель при малых плотностях имеет не дебаевский предел, а ячеекий! Любопытно, что при больших плотностях ее предел дебаевский, но там нельзя считать модель применимой.

Из (30) легко получить выражение для сдвига потенциала. В предельных случаях (31) оно дает

$$\Delta\varphi_{1k} \approx -9k/(5R) \quad \text{при } R \rightarrow \infty, \quad \Delta\varphi_{1k} \approx -(4k+1+\zeta)/(4D_e) \quad \text{при } R \rightarrow 0. \quad (32)$$

Похожие результаты можно получить для моделей ОКП и БДХ,

дополнительно потребовав электронейтральности среды. Это показывает, что требование электронейтральности приводит к ячеичному пределу, а соображения теоретиков о преимуществах дебаевского предела сомнительны.

7. Термодинамическая проверка. Помимо перечисленных моделей есть немало менее распространенных. Упомянем еще модель мягкой щели (МШ) [23,24], которая при  $\Gamma \rightarrow 0$  имеет дебаевский предел; ее формулы довольно громоздки. Как проверить адекватность всех этих моделей?

Строгих теоретических доказательств нет. Разумность (или нет) результатов частично отмечалась выше. Систематическая сводка на примере однократно ионизованного цезия содержится в табл.1. В ней приведены наименьшие значения  $\lg N$  [ $\text{см}^{-3}$ ], для которых имеет место указанный знак производной или другое термодинамически неразумное свойство. Запись "нет" означает отсутствие этого свойства, то есть качественную разумность результатов.

Таблица 1

модель	три корня	$\frac{\partial P}{\partial T} < 0$	$\frac{\partial E}{\partial T} < 0$	$\frac{\partial x_e}{\partial T} < 0$	$P < 0$	$\frac{\partial P}{\partial \rho} < 0$	$\frac{\partial x_e}{\partial \rho} < 0$
ИП	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
МДХ	19–20	19,8	20,0	20,0	20,0	19,8	19,5
ОКП	21,0	21,1	21,4	21,4	21,4	21,5	21,4
ТФ	нет	20,7	21,1	21,1	20,8	20,7	есть
БДХ	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Видно, что при малых плотностях все модели дают качественно правдоподобные результаты. При больших плотностях наилучшее качественное поведение у модели БДХ (модель ИП мы не принимаем в расчет, ибо она совсем не учитывает нейдеальности). Хуже поведение моделей ОКП и ТФ, содержащих плазменную конденсацию. Наиходящей оказывается модель МДХ, у которой все эти недостатки проявляются при много меньших плотностях.

Заметим, что все иллюстративные расчеты проводились в приближении классических электронов. Для  $N \leq 10^{21} \text{ см}^{-3}$  пренебрежение

вырождением обеспечивает хорошую количественную точность, а для  $N \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  – удовлетворительную качественную.

На первый взгляд, следует предпочесть модель БДХ. Однако рассмотрим изолинии  $\gamma$  (рис.3). Видно, что неидеальность в модели БДХ даже для плотной плазмы не превосходит  $\sim 30\%$  (напомним, что поправка  $\Delta P/P$  еще вдвое меньше), причем при очень больших плотностях она существенно падает. Странно выглядят также изотермы степени ионизации (рис.4): на них  $x_e$  монотонно убывает почти по закону  $N^{-1/2}$ , слабо отличаясь от расчета по модели ИП. Это показывает, что модель БДХ очень сильно занижает неидеальность при больших плотностях и, в частности, не может воспроизвести хорошо известное явление ионизации сжатием, которое начинается при плотностях, близких к нормальной.

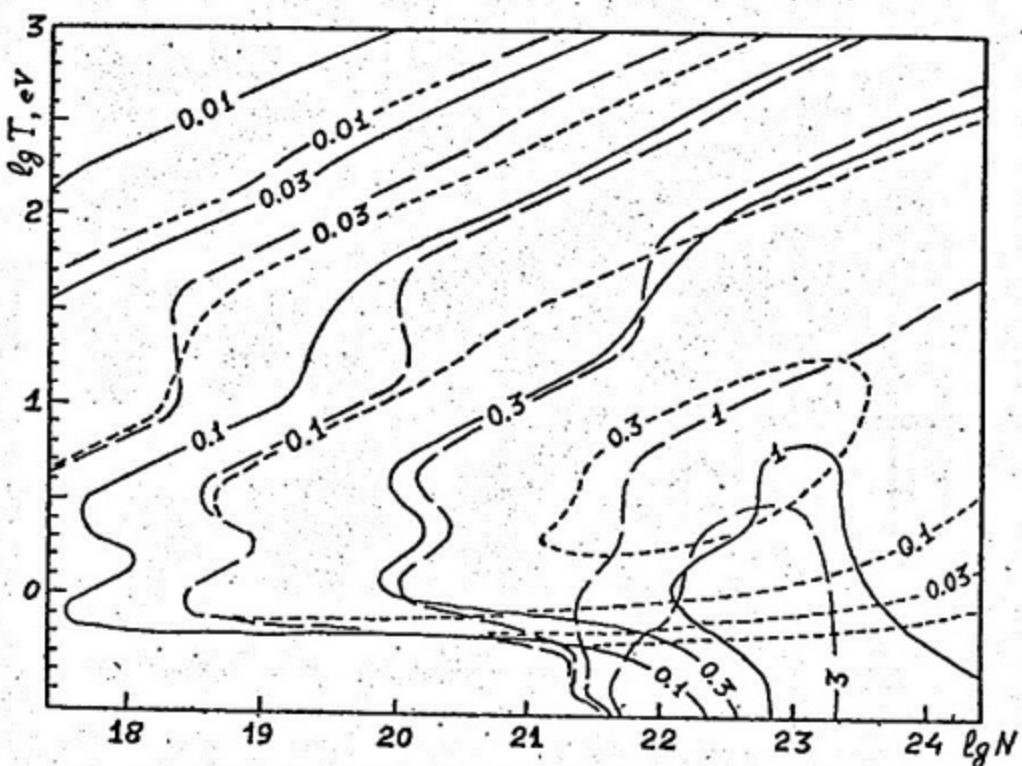


Рис.3. Изолинии параметра неидеальности  $\gamma$  для Al. Сплошные линии - МПН; штриховые - ОКП, пунктир - БДХ; цифры около кривых - значения  $\gamma$ .

**Замечание.** В модели ОКП ионизация сжатием возникает (рис.4) и даже имеет разумный качественный характер: при низких температурах она очень резкая, похожая на фазовый переход; при повышении температуры изотерма  $x_e(N)$  быстро сглаживается. На

такое поведение указывают экспериментальные изотермы проводимости Hg и Cs в околокритической области [25,26] и общефизические соображения. Однако нефизичность поведения некоторых производных остается (табл.1).

В конце 70-х годов много работ было посвящено экспериментальной проверке моделей. В экспериментах большинства лабораторий не было достигнуто значительной неидеальности, так что их случайная погрешность не меньше, чем разница между термодинамическими функциями моделей. При слабой неидеальности все без исключения модели (включая ИП) дают практически одинаковые результаты, то есть не опровергаются, но и не подтверждаются; а при умеренной неидеальности из описанных выше моделей не противоречат эксперименту ОКП и БДХ.

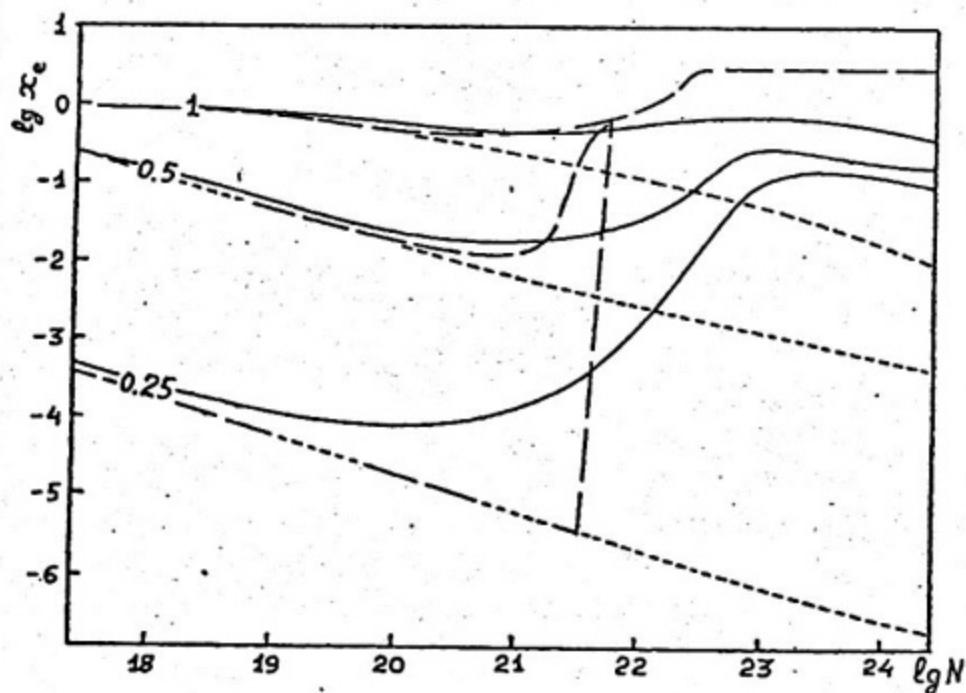


Рис.4. Изотермы степени ионизации для Al. Сплошные линии - МПН, штриховые - ОКП, пунктир - БДХ; цифры около кривых - значения  $T$  (эВ)

Наибольшие надежды связывались с экспериментами [15,16] по сжатию паров Cs в ударной трубе, где было достигнута значительная неидеальность. Непосредственно измерялись начальные давление и температура паров, скорость ударной волны и плотность за фронтом. Погрешность была оценена в  $\pm 1\%$  для трех первых величин и

$\pm 4\%$  для плотности. Начальный пар является идеальной смесью атомов и небольшого числа молекул  $Cs_2$ . Его плотность, состав и внутренняя энергия рассчитывались из уравнений МИХР с использованием очень надежных справочных данных [27]; погрешность такого расчета не превышает 0.5%. Затем по точным соотношениям Гюгонио вычислялись давление и энергия вещества за фронтом. Температура за фронтом не измерялась; в [15,16] она рассчитывалась по модели БДХ, что некорректно, ибо применимость этой модели сомнительна.

Ни одна модель не смогла описать указанные эксперименты. Четкого объяснения этого в те годы не было дано. Позднее была разработана специальная методика сравнения [12]; она показала, что расхождения теории и эксперимента велики ( $\approx 10\%$  по плотности) даже в тех точках, где неидеальность получающейся плазмы мала и все модели (включая ИП) дают одинаковый результат. Это указывает на большую систематическую ошибку экспериментов. Наиболее вероятная причина в том, что в экспериментах измеряется средняя вдоль радиуса плотность (по поглощению проходящего рентгеновского излучения), и не учтен дополнительный прогрев пограничного слоя. Прогрев вызван скольжением ударной волны вдоль стенки трубы; при этом истинная плотность за фронтом больше чем средняя вдоль радиуса (что совпадает со знаком отклонения теории от эксперимента).

Таким образом, экспериментами [15,16] воспользоваться не удается. Поэтому вопрос о выборе адекватной модели надо решать иначе.

### 3. Статистические суммы

1. Обрезание статистических сумм. Взаимодействие частиц приводит не только к поправкам (10)–(11) для давления и энергии. Оно также влияет на статистические суммы  $G_{1k}$ , входящие в свободную энергию (5) и все последующие выражения. Статистическая сумма любой компоненты вещества берется по всем ее энергетическим уровням:

$$G = \sum_q g_q \exp(-\varepsilon_q/T). \quad (33)$$

$g_q$  – статистический вес  $q$ -го уровня,  $\varepsilon_q$  – его энергия,  $T$  – температура.

Изолированный атом или ион имеет бесконечно много возбуж-

денных уровняй, энергии которых не превосходят потенциала ионизации. Поэтому его статистическая сумма расходится. Если этот атом окружен другими, то взаимодействие приводит к ограничению числа членов суммы (33). Однако даже для простейшего случая водородной плазмы пока не удалось построить безукоризненно строгую теорию этого эффекта. В более сложных случаях есть лишь довольно грубые модели.

Рассмотрим физические причины обрезания. Взаимодействие приводит к сдвигам (8) потенциалов ионизации. Для разумных моделей неидеальности эти сдвиги  $\Delta\phi_{ik}$  отрицательны, что видно на примерах описанных выше моделей. Очевидно, если

$$\epsilon_{ikq} + \Delta\phi_{ik} > 0; \quad (34)$$

то  $q$ -й уровень является связанным; если это условие нарушено, то соответствующий уровень атома (иона) в среде перестает быть связанным. Таким образом, сумму (33) надо брать только по нижним уровням, удовлетворяющим критерию (34). Это формально означает замену суммы (33) на видоизмененную.

$$G = \sum_q g_q \omega_q \exp(-\epsilon_q/T), \quad (35)$$

где введен ступенчатый формфактор  $\omega_q$ , определяемый соотношениями

$$\omega_q = 1 \text{ при } q \leq q^*, \quad \omega_q = 0 \text{ при } q > q^*. \quad (36)$$

Такой способ обрезания согласован с выбранной моделью неидеальности, то есть позволяет построить самосогласованную термодинамику неидеальной плазмы.

Строго говоря, для полной самосогласованности следовало бы учитывать еще сдвиги потенциалов  $\delta\phi_{ik}$  (9). Однако численные расчеты показали, что ими можно пренебречь, поскольку они намного меньше сдвигов  $\Delta\phi_{ik}$  (за исключением одного аспекта, указанного ниже).

Обрезание по критерию (8), (36) имеет один недостаток. При увеличении параметра неидеальности переход каждого уровня в свободное состояние происходит скачком, так что функция  $G_{ik}(\Gamma)$  становится лишь кусочно-непрерывной (и кусочно-гладкой). В точках разрыва ее производные, входящие в выражения (10)–(11) для термодинамических величин, оказываются бесконечными.

Правда, если построить полностью самосогласованную термодинамику с учетом сдвигов  $\delta\phi_{ik}$ , то ситуация изменяется: формула (9) содержит аналогичные производные. Однако исследование этой

ситуации до конца и построение численного алгоритма ее реализации достаточно сложно.

Есть другая причина, улучшающая положение. Известно, что хаотическое тепловое движение частиц в плазме приводит к флюктуациям взаимодействия. Поэтому вероятность реализации каждого возбужденного состояния будет не больцмановской, а меньшей, и статистическая сумма (33) заменится на (35) с формфактором  $\omega_q \leq 1$ , непрерывно зависящим от своих индексов, внешних условий и равновесных концентраций всех компонент. Он должен достаточно быстро убывать при  $q \rightarrow \infty$ , обеспечивая сходимость суммы (35). Его переход от значений  $\approx 1$  к значениям  $\ll 1$  должен происходить при индексах  $q$ , соответствующих смене знака в критерии (34). Тогда статистические суммы остаются гладкими.

**Замечания.** 1. Выше говорилось о построении самосогласованной термодинамики. Однако в современных работах нередко поправка к термодинамическим функциям берется по одной модели неидеальности, а статистические суммы обрезаются совсем из других соображений.

2. Выбор способа обрезания несуществен при низких температурах, когда бульцмановский множитель в (33) обеспечивает достаточную малость слагаемых суммы вблизи порога обрезания (хотя вообще без обрезания обойтись нельзя). Это замечание важно при вычислениях статистических сумм молекул.

2. Традиционные способы обрезания. Подавляющее большинство способов, используемых сейчас различными исследователями, являются именно обрезанием, то есть введением ступенчатого формфактора (36). Кратко опишем их.

1. По основному уровню – в статистических суммах оставляют только основное состояние  $q=0$ , беря его истинный вес  $g_0$  либо даже полагая  $g_0=1$ . Очевидно, такой формфактор ступенчатый. Этот способ, ввиду своей простоты, был предложен Ю.П.Райзером в 1959г. для оперативных оценочных расчетов [4], но иногда используется и сейчас. Он не согласован ни с одной из употребительных моделей неидеальности.

Иногда учитывают фиксированное (то есть не зависящее от  $T$  и  $\rho$ ) число уровней каждого иона; этот вариант в некоторых условиях улучшает точность, но в некоторых ухудшает.

2. Простое дебаевское обрезание – для  $(k-1)$ -кратного иона

отбрасываются уровни, энергии которых отстоят от порога ионизации меньше чем на дебаевский сдвиг  $\Delta\varphi_{ik} = -k/D_m$ . Это тоже ступенчатый формфактор. Этот несложный способ согласован с моделью МДХ (13), как легко видеть из (20). Однако сейчас этой моделью неидеальности уже не пользуются, и указанный способ чаще применяют с моделями БДХ или ОКП, хотя он с ними не согласован.

Способы, согласованные с моделями ОКП и БДХ, следуют из соответствующих формул сдвига потенциала; для БДХ это (28), а для ОКП получается дифференцированием (21). Однако, нам не известна ни одна работа, использующая эти способы (в данной работе такие расчеты были проведены в методических целях). В пределе слабой неидеальности они переходят в простое дебаевское обрезание. Формфакторы здесь тоже ступенчатые. Нетрудно видеть, что статистические суммы в модели ОКП сохраняют больше членов, чем в модели МДХ; для модели БДХ это число еще больше.

3. Уточненное Дебаевское обрезание учитывает характер экранированного потенциала не только вблизи заряда, но и на больших расстояниях:

$$U(r) = (Z/r)\exp(-r/D_m).$$

Численное решение уравнения Шредингера с таким потенциалом приведено в [28,29]. Качественно опять формфактор оказывается ступенчатым, только возмущенные энергии уровней  $\epsilon_{nl}$  определяются не простым водородоподобным соотношением, а более сложным и исчезают при выполнении условия [30]

$$2n^2/ZD_m \geq (2.54 - 0.16n^{-3/2}) - (1.04 - 0.90n^{-3/2})\frac{l}{l-1}. \quad (37)$$

подуровни с большими орбитальными квантовыми числами  $l$  исчезают раньше, чем с малыми. Число заселенных уровней здесь больше, чем в случае МДХ. При этом формфактор хотя и ступенчатый, но несколько более близок к непрерывному: на каждой  $nl$ -й ступеньке исчезает состояние с весом  $g_{nl} = 2l$ , в то время как у МДХ все ступеньки водородоподобного с одинаковыми  $n$  объединялись в одну с общим весом  $g_n = 2n^2$ .

Данный формфактор также не согласован ни с какой известной моделью неидеальности.

4. Точка поворота. Радиус электронной орбиты не должен в среднем превосходить радиуса атомной ячейки  $R$ . Простейшую оценку получим, используя классическое значение  $r_{nl} = n^2/Z$ . Она приводит

к ступенчатому формфактору

$$\omega_{nl}=1 \text{ при } l < (ZR)^{1/2}, \text{ иначе } \omega_{nl}=0, \quad (38)$$

Этот формфактор можно уточнить. Во-первых, вместо классического радиуса естественно взять квазиклассический – точку поворота, за которой волновая функция экспоненциально затухает; это для водородоподобных уровней приводит к несколько более сложному выражению [31]

$$r_{nl} = \frac{\pi}{Z} [l + (l^2 + (l+1/2)^2)^{1/2}], \text{ и } \langle r_{nl} \rangle = 5l^2/3Z, \quad (39)$$

где угловые скобки означают усреднение по  $l$ .

Во-вторых, надо учесть флуктуации распределения окружающих ионов; в простейшем приближении отсутствия корреляций вероятность того, что в сфере радиуса  $r_{nl}$  нет ни одного иона, равна

$$\omega_{nl} = \exp(-\langle r_{nl} \rangle^3 / R^3). \quad (40)$$

Она и является искомым формфактором. Он формально непрерывен, хотя такое сглаживание невелико, и фактически график мало отличается от ступеньки. Формфактор (40) также не согласован с известными моделями неидеальности.

5. *Температурное обрезание* – это отбрасывание уровней, расстояние которых от порога ионизации меньше величины температуры:

$$\omega_{nl}=1 \text{ при } I - \epsilon_{nl} < T, \text{ иначе } \omega_{nl}=0. \quad (41)$$

Формфактор (41) ступенчатый, он не имеет не только модельного, но даже правдоподобного обоснования; для температур  $T > I$  он обрезает даже основное состояние, что обращает в нуль статистическую сумму. Несмотря на эти явные недостатки, некоторые исследователи используют его.

6. *Формула Ларкина*. Она получена методами теории возмущений с применением диаграммной техники непосредственно к системе кулоновски взаимодействующих ионов и электронов [18]. Это дает в первом порядке теории поправку на неидеальность и согласованный с ней формфактор

$$\omega_{n1} = 1 - \left[ 1 + \frac{I - \epsilon_{n1}}{T} \right] \exp \left[ - \frac{I - \epsilon_{n1}}{T} \right]. \quad (42)$$

Это действительно непрерывный формфактор, и его зависимость от энергии уровня монотонно убывающая. Статистическая сумма становится сходящейся. Правда, при его выводе неявно подразумевалось, что ионы точечные и система уровней  $\epsilon_{n1}$  водородоподобная.

Расчеты термодинамики в этой полностью самосогласованной модели приведены в [32] для плазмы чистых элементов от H до Si, но лишь при небольших неидеальностях, пока отброшенными членами теории возмущений можно пренебречь. Для смесей расчетов нет, ибо пока не найдено строгое обобщение (42) на смеси.

7. В заключение заметим, что если  $\Delta F=0$ , то  $\Delta\phi=0$  и статистические суммы расходятся. Поэтому не существует способа обрезания, согласованного с моделью ИП.

3. Спектроскопическая проверка. Если формфактор какого-то уровня невелик, то этот уровень мало заселен. Тогда линии излучения, соответствующие разрешенным переходам с этого уровня, будут слабыми. Поэтому наиболее прямым и наглядным способом экспериментальной проверки правильности формфактора является наблюдение интенсивности спектральных линий.

Наблюдается следующая качественная закономерность (рис.5). При увеличении плотности плазмы интенсивность линий ослабляется вплоть до их полного исчезновения. Чем ближе линии к порогу непрерывного спектра, тем больше ослабление. Это показывает, что заселенность уровней уменьшается, причем у верхних быстрее чем у нижних.

В дискуссиях 70-х годов отмечалось, что приведенные в п.2 способы обрезания статистических сумм не могут объяснить наблюдавшие спектры. Однако в спектроскопических экспериментах тех лет была получена лишь слабая неидеальность плазмы. Эксперименты последних лет позволили достичь гораздо больших плотностей и неидеальности. Покажем, что они также опровергают указанные формфакторы.

В экспериментах В.Е. Гаврилова с сотрудниками (ГОИ, 80-е годы) исследован спектр излучения плотной плазмы водорода при  $T=20000$  К и трех значениях электронной концентрации

$N_e = (2, 4 \text{ и } 8) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В этих условиях водород полностью диссоциирован и частично ионизован. Наблюдался тот участок спектра, в котором лежат линии серии Бальмера. В нем присутствует сплошной спектр и от 1 до 3 линий. При  $N_e = 2 \times 10^{18}$  видны три первые линии серии, а четвертая отсутствует. При  $N_e = 4 \times 10^{18}$  исчезает  $\gamma$ -линия, оставшиеся линии ослабляются и уширяются. При  $N_e = 8 \times 10^{18}$  остается только  $\alpha$ -линия. Напомним, что  $\alpha$ -линия серии Бальмера соответствует переходу с  $(n+2)$ -го уровня на 2-й. Поэтому при указанных электронных плотностях заметно заселены соответственно 5, 4 и 3 нижних уровня.

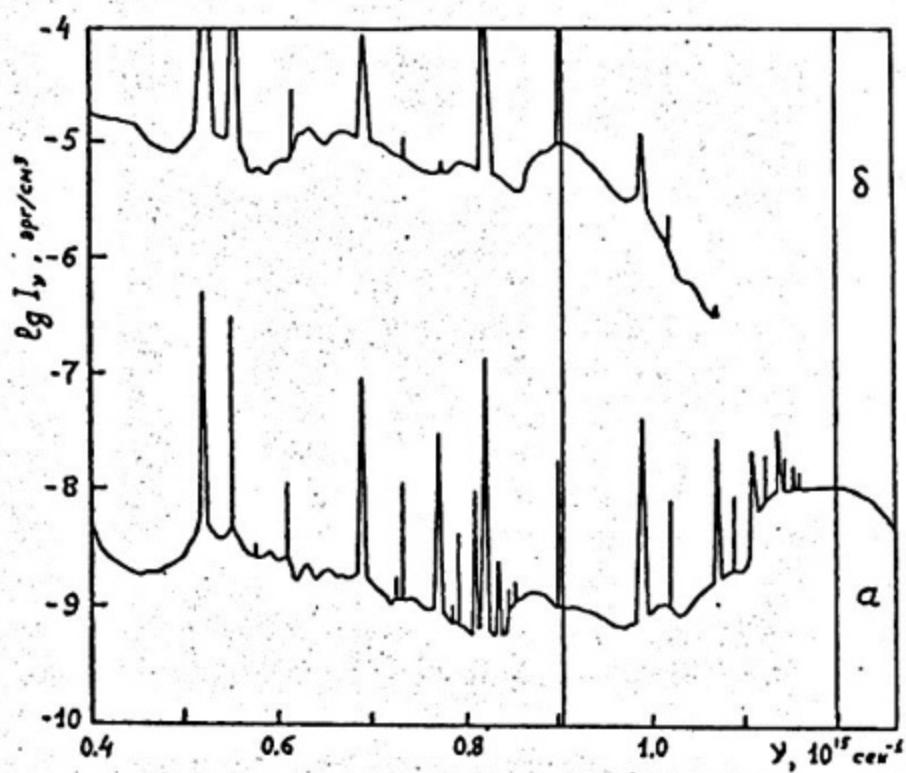


Рис.5. Экспериментальные спектры излучения ртути (Ю.К.Курилников, П.В.Минаев, 1978): *a* -  $N_e = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , *b* -  $N_e = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ; тонкой вертикальной линией показан несмещенный порог фотоэффекта (в плазме он размыт)

Лазерная плазма большой плотности была детально исследована в экспериментах [33]. В наиболее интересном из этих экспериментов плазма имела температуру  $T=1100$  эВ, огромную плотность  $\rho=0.50 \text{ г}/\text{см}^3$  и примерно следующий состав (в процентах по числу атомов):

H-27.3, C-13.6, O-27.3, Al-13.6, Si-13.6, Ar-4.6.

При этих условиях Al и Si имеют небольшое количество водородоподобных ионов, а Ar – водородоподобные и гелиоподобные. Линии этих ионов наблюдались на фоне непрерывного спектра в диапазоне 2–4 кэВ с хорошим разрешением ~1 эВ (рис.6).

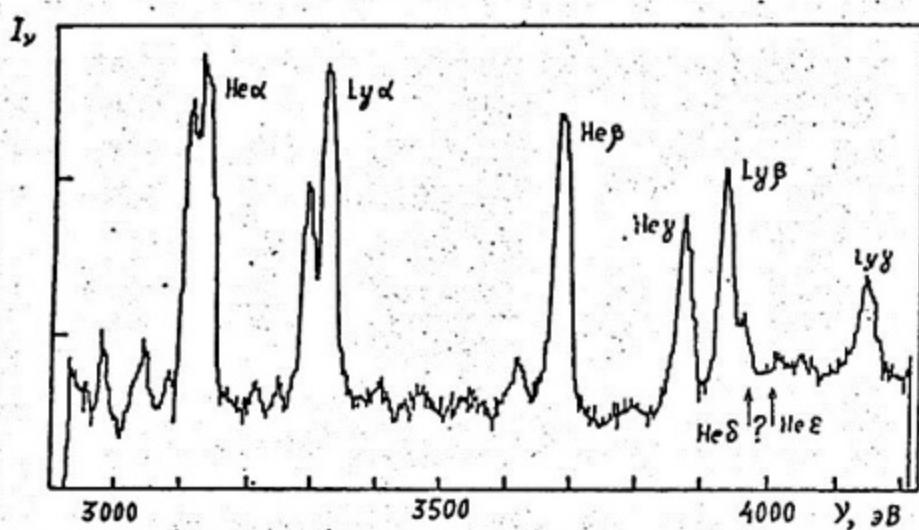


Рис.6. Участок спектра лазерной плазмы из [33] с линиями гелиоподобного  $\text{Ar}^{+16}$  и водородоподобного  $\text{Ar}^{+17}$ ; видно отсутствие линии  $\text{He} \delta$  и более высоких.

В этих экспериментах наблюдались первые линии серии Лаймана: по две линии для ионов  $\text{Al}^{+12}$ ,  $\text{Si}^{+13}$  и три линии для  $\text{Ar}^{+16}$ . При этом верхние линии были существенно слабее нижних, а более высокие линии совсем отсутствовали, хотя для  $\text{Al}^{+12}$  и  $\text{Ar}^{+16}$  длины их волн лежат в наблюдавшемся диапазоне. Видно, что уширение линий в этих условиях очень велико – до 50 эВ; оно связано в основном с эффектом Штарка.

Сравнение различных формфакторов с указанными экспериментами даны в табл.2, где приведены числа линий, которые должны наблюдаться согласно различным моделям. Модели в этой таблице расположены по степени их уклонения в ту или другую сторону от эксперимента; если верхние теоретические линии много интенсивнее экспериментальных, то у чисел поставлена звездочка справа, если много меньше – слева.

Хорошо видно, что все описанные в п.2 формфакторы противоречат эксперименту как по количеству наблюдаемых линий, так и по интенсивности верхних линий (микрополевой формфактор МПН будет

рассмотрен далее). Кроме того, во всех ступенчатых формфакторах при сжатии вещества заселенность уровня сначала не меняется, но при некотором значении плотности скачком падает до нуля (для "расщепленных" ступенек падение до нуля включает несколько скачков). Непрерывный формфактор Ларкина не зависит от плотности. Эксперименты же свидетельствуют о непрерывном ослаблении линий при сжатии вещества.

Таблица 2

модель	Серия Бальмера водород, $N_e \times 10^{-18}$			Серия Лаймана лазерная плазма	
	2	4	8	$\text{Al}^{+12}$	$\text{Ar}^{+17}$
обрезание по $T$	0	0	0	0	0
по Ларкину	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1
эксперимент:	3	2	1	2	3
МПН	3	2	1	2	3
МДХ	4 *	3 *	2 *	3 *	4 *
ОКП	5	4	3	4	5
точка поворота	6-7	5-6	4-5	5	6
уточненный Дебай	8 *	6 *	5 *	6 *	7 *
БДХ	10 *	9 *	8 *	10 *	11 *

Поэтому для объяснения наблюдаемых спектров нужны какие-то существенно иные физические идеи.

Обратим внимание, что замена статистической суммы на статистический вес основного состояния (но не на единицу!) оказывается не таким уж плохим приближением. Там, где его точности недостаточно, большинство употребляемых ныне моделей также дает плохие результаты. Причина очевидна: этот способ хорош при низких температурах и небольших плотностях, когда члены статистических сумм с  $q \geq 1$  очень малы из-за больцмановского множителя, а сумма слабо зависит от способа обрезания и почти равна первому слагаемому.

#### 4 Статистические суммы молекул. 1. Потенциалы и спектры.

Рассмотрим идеальный газ двухатомных молекул. Внутренняя энергия такой молекулы имеет три составляющих: электронную, колебательную и вращательную:  $E = E_{эл} + E_{вр} + E_{кол}$ . Для вычисления статсуммы молекулы берут модельный потенциал взаимодействия атомов в ней. Для него рассчитывают спектр колебательных и вращательных уровней энергии, которые явно подставляют сумму (33). Ввиду трудностей расчета электронных уровней их обычно берут из экспериментальных данных. Выбор потенциала и способа обрезания статсуммы влияют на величины рассчитываемых состава и макроскопических параметров газовых смесей [34]. Поэтому применение простых, но грубых моделей может привести к заметному отличию расчетных значений от истинных.

Было проведено численное исследование влияния выбора потенциала внутримолекулярного взаимодействия на величины статсумм для различных элементов в широком диапазоне температур (от сотых долей эВ до полной диссоциации молекул). Для расчета колебаний рассматривались потенциалы гармонического осциллятора (ГО), Морзе и Ленарда-Джонса "6-12". Для двух первых вращения брались в приближении жесткого ротора (ЖР). Здесь использованы следующие характеристики молекул:  $M$  – приведенная масса молекулы,  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами для выбранной электронной конфигурации,  $U_D$  – потенциал диссоциации,  $\omega_0$  – колебательный квант,  $I = Mr_0^2$  – момент инерции,  $B_0 = 1/(2I)$  – вращательный квант.

Модель ГОЖР достаточно точно описывает лишь дно потенциальной ямы осциллятора; ей соответствует потенциал

$$U_{r_0}(r) = 0.5 M\omega_0^2(r-r_0)^2. \quad (43)$$

Энергетический спектр для такого потенциала определяется следующей формулой:

$$E = \omega_0(l+1/2) + B_0 j(j+1),$$

где  $l$  и  $j$  – колебательные и вращательные квантовые числа. Но уже в случае температур, сравнимых с величиной колебательного кванта, ГОЖР плохо описывает физические процессы в молекуле, ибо предположение о малости колебаний становится неверным. Потенциал Морзе лучше описывает взаимодействия на больших расстояниях; он имеет вид

$$U_M(r) = U_D \{1 - \exp[-\alpha(r-r_0)]\}^2; \quad (44)$$

и соответствующий энергетический спектр:

$$E = (n+1/2)\omega_0 - (n+1/2)^2\omega_0^2/4U_D + j(j+1)/2I - \\ [j(j+1)]^2/4\alpha^2r_0^2I^2U_D - (n+1/2)j(j+1)3(1-1/\alpha r_0)\omega_0/4\alpha r_0 I U_D$$

Наиболее адекватен полуэмпирический потенциал Ленарда-Джонса, имеющий вид

$$U_{LD}(r) = ((r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6), \quad (45)$$

для него энергетический спектр находится лишь приближенно.

Нижние уровни для потенциалов (43)–(45) близки между собой, но верхние отличаются очень сильно. В частности, полное число связанных колебательных состояний для потенциала (45) вдвое больше, чем для (44), и вчетверо больше, чем для (43). Несмотря на это соответствующие значения колебательно-вращательных частей статсумм отличаются незначительно: для (43) и (44) не более чем на 15%, для (44) и (45) – не более чем на 2%. Следовательно, вклад верхних уровней в термодинамику не очень существен. Видно, что погрешность потенциала ГОЖР (43) не всегда удовлетворительна, зато точность потенциала Морзе (44) оказалась вполне достаточной для целей термодинамики.

2. *Аппроксимации статистических сумм.* При расчете статсумм реальных веществ обычно используют модель ГОЖР, считая число колебательных и вращательных уровней бесконечным [4]. Такой способ очень прост, но дает завышенную величину  $G$ .

Более точны результаты работы [27], в которой взят модельный потенциал Морзе, а расчет статсумм выполнен прямым суммированием на ЭВМ всех уровней, лежащих ниже порога диссоциации. Но трудоемкость такого подхода достаточно велика, ибо приходится суммировать зачастую  $10^4$ – $10^5$  уровней, а в приложениях необходимо вычислять статсуммы в широком диапазоне температур.

В [35] построен эффективный способ расчета статсумм двухатомных молекул. Поскольку заселенность верхних уровней велика лишь при настолько высоких температурах, когда молекул уже почти нет, выберем, как и в [27], ступенчатый формфактор обрезания

$$\varphi_q(\varepsilon_q) = \begin{cases} 1, & \varepsilon_q \leq U_D, \\ 0, & \varepsilon_q > U_D, \end{cases}$$

обеспечивающий распад молекулы с общей энергией уровней, большей потенциала диссоциации  $U_D$ .

Таким образом,

$$G = \sum g_{\text{эл}} g_{\text{кол}} g_{\text{вр}} \exp[-(E_{\text{эл}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}})/T], \quad (46a)$$

$g_{\text{вр}} = 2j+1$ ,  $g_{\text{кол}} = 1$ ,  $g_{\text{эл}} = g_e$  — статистические веса электронной, колебательной и вращательной составляющих энергий, а

$$\varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{вр}}(j) + \varepsilon_{\text{кол}}(n) \leq U_D \quad (46b)$$

есть условие обрезания, устанавливающее верхний предел суммирования.

Подробно процесс получения приближенных выражений для вращательных и колебательно-вращательных статсумм рассмотрен в [39]; здесь же мы приведем основные результаты. Укажем лишь то, что для получения аппроксимаций статсуммы заменяются на интегральные суммы, соответствующие методу трапеций, что привело к высокой точности результатов.

В модели ГОЖР итоговое приближенное выражение для колебательно-вращательной части статистической суммы выглядит следующим образом:

$$G_{\text{кол. вр}} = (2/T)(1+1/3(2/T)+1/12(2/T)^2) \frac{1-\exp((E_0-U_D)/T)}{1-\exp(-\omega_0/T)} - \exp((E_0-U_D)/T) \left[ \left[ \frac{U_D-E_0}{\omega_0} \right] \left[ 1 - \frac{1}{12(2/T)} + \frac{1+8I(U_D-E_0)}{12(2/T)^2} \right] - \frac{1}{4(2/T)} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{1}{12I\omega_0} [\gamma^{3/2}-1] + \frac{1}{2} [\gamma^{1/2}+1] + \frac{I\omega_0}{3} [\gamma^{-1/2}-1] + \frac{I^3\omega_0^3}{4} [1-\gamma^{-5/2}] \right\} \right], \quad (47)$$

где  $\gamma = 1+8IU_D-8IE_0$ , а  $E_0$  — энергия электронного уровня. Погрешность аппроксимации не превосходит 0.2% в интервале температур, важном для практических приложений.

Приведем приближенное выражение для статсуммы потенциала

Морзе:

$$G_{\text{кол. вр}} = \frac{1 - \exp[1/2 + \gamma - U_D/T]}{1 - T/2U_D} (T^2/\omega_0 B_0 + 2D_0 T^3/\omega_0 B_0^3) + \frac{T \exp[-U_D/T]}{\alpha} \times \\ \times (\ln(1-\gamma) + \frac{D_0 \omega_0^2}{2\alpha_0^2 U_D} (\ln(1-\gamma) + 3\gamma - \gamma^2/2 - T\gamma^3(\gamma-2)/2U_D(\gamma-1)^2)) + T/2B_0 + \\ + T^2 D_0/B_0^3 - \frac{\alpha_0 T}{12B_0^2} + (1 - \exp[-6T/\omega_0]) \frac{\omega_0 B_0}{12B_0^2}, \quad (48)$$

где  $\gamma = 2U_D\alpha_0/B_0\omega_0$ ,  $\alpha_0 = 3(1-1/\alpha r_0)\omega_0/4\alpha r_0^2 I^2 U_D$  – перекрестный вращательно-колебательный член,  $D_0 = 1/4\alpha^2 r_0^2 I^2 U_D$  – коэффициент при следующем члене разложения колебательной части. Эта формула имеет точность не хуже 5%.

#### 4. Микрополевая модель неидеальности

1. Флуктуирующие микрополе. Описанные выше модели неидеальности оперируют усредненными полями. Однако эксперименты последних 15 лет показали, что определяющими являются не средние поля, а флуктуирующие микрополя [36]. Мгновенное расположение ионных остовов и электронов создает в точках пространства электрическое поле с напряженностью  $E$  и потенциалом  $\phi$  [37]. Поскольку это поле существенно меняется на межатомном расстоянии, его называют микроскопическим или микрополем. В плазме заряженные частицы находятся в хаотическом тепловом движении. Поэтому окружение каждого иона постоянно меняется, что приводит к флуктуациям микрополя. Потенциал и напряженность в разные моменты времени принимают с определенной вероятностью те или иные значения. Их флуктуации можно описать некоторыми плотностями распределения  $p(E)$ , которые вычисляют на основе выбранной модели поведения заряженных частиц в плазме.

Проблема вычисления микрополя первоначально возникла при расчете спектрального коэффициента поглощения и форм спектральных линий в плазме. Однако экспериментальные и теоретические исследования последних лет показывают, что флуктуирующие электрические микрополя оказывают серьезное влияние не только на оп-

тические, но и на термодинамические свойства вещества.

Так, еще в дискуссиях 70-х годов было установлено, что аномальное уменьшение заселенности возбужденных уровней в слабо неидеальной плазме объясняется именно микрополем (ниже мы покажем, что это справедливо и для плотной плазмы). Это было использовано для расчета статистических сумм в термодинамических программах [36]; к сожалению, эти программы не содержали в те годы поправки на неидеальность. Около 1991г. в них была внесена поправка по модели ОКП, несогласованная с указанным способом обрезания статистических сумм.

Поэтому очень важно построить полностью согласованную модель микрополевой неидеальности (МПН), справедливую для сильно неидеальной плазмы, то есть в очень широком диапазоне температур и плотностей. Чтобы модель была пригодна для массовых расчетов, она должна быть достаточно простой и не трудоемкой.

**2. Модели микрополя.** Строгих методов расчета микрополя кулоновских систем пока не создано. Существуют лишь более или менее точные модельные подходы [37]. Простейшей моделью, дающей правильный порядок величины микрополя в широком диапазоне температур и плотностей, является модель ближайшего соседа. Она основана на том, что мгновенное расположение ионов в плазме неупорядочено, и обычно один из соседей оказывается заметно ближе других. Его влияние и будет основным.

Рассматривая совокупное действие множества заряженных частиц, движущихся свободно и некоррелированно при достаточно высоких температурах или малых плотностях (то есть идеальную плазму), можно прийти к известному распределению Хольцмарка [38]. Ему соответствует распределение напряженности  $p(E)$ , определяемое соотношениями

$$E_0 p(E) = \frac{2}{\pi} \left( E/E_0 \right) \int_0^\infty x \exp(-x^{3/2}) \sin(Ex/E_0) dx, \quad (49)$$

$$E_0 = \frac{1}{R^2} \left[ \frac{8\pi}{25} \right]^{1/3} \left[ \sum_j |z_j|^{3/2} \right]^{2/3}.$$

Здесь сумма берется по ионам и электронам. Главные члены асимптотик (49) равны

$$E_0 \rho(E/E_0) = \begin{cases} (4/3\pi)(E/E_0)^2 & \text{при } E \ll E_0, \\ (15/4(2\pi)^{1/2})(E/E_0)^{-5/2} & \text{при } E \gg E_0. \end{cases}$$

Для распределения напряженности микрополя  $p(E)$  и для интеграла от этого распределения получены аппроксимации, имеющие точность во всем интервале  $\beta = E/E_0$  не хуже 2% [39]:

$$\int_0^\beta p(\beta) d\beta \approx \frac{\beta^3}{(c_0 + c_1\beta^2 + c_2\beta^4 + c_3\beta^6 + c_4\beta^{7.5} + c_5\beta^9 + \beta^{10.5})^{2/7}}, \quad (50a)$$

$$p(\beta) \approx \frac{21c_0\beta^2 + 17c_1\beta^4 + 13c_2\beta^6 + 9c_3\beta^8 + 6c_4\beta^{9.5} + 3c_5\beta^{11}}{7(c_0 + c_1\beta^2 + c_2\beta^4 + c_3\beta^6 + c_4\beta^{7.5} + c_5\beta^9 + \beta^{10.5})^{9/7}}, \quad (50b)$$

$$c_0 = 938.3, \quad c_1 = 912.6, \quad c_2 = 380.9, \\ c_3 = 95.0, \quad c_4 = 16.8, \quad c_5 = 3.5.$$

Даже в случае газовых условий модель идеальной плазмы неправильно передает "хвост" распределения, то есть его вид при очень больших  $E$ . Здесь определяющим является сильное сближение частиц, когда необходимо учитывать по крайней мере парные корреляции. Это оказывается важным для оптических свойств вещества (формы "крыльев" спектральных линий), но не играет заметной роли в термодинамике.

Рассмотрим кратко более совершенные модели микрополя, хороший обзор которых имеется в [40].

В модели независимых частиц (IP – independent particles) учтены парные корреляции пробного заряда с каждым ионом, но пренебрегается взаимодействием последних между собой. Вклад электронов моделируется введением дебаевской экранировки ионного поля. Это улучшает "хвост" распределения, но слабо влияет на его максимум. Поэтому данная модель считается применимой лишь для слабой неидеальности  $\Gamma = Z^2/(RT) \leq 0.05$ , что подтверждается расчетами по более точным моделям.

Модель независимых возмущений (IPP – independent particle perturbations) ориентирована на плазму  $Z$ -зарядных ионов. Она учитывает взаимодействие всех ионов между собой, но лишь в парном приближении: при учете корреляций каждой пары пренебрегают

их взаимодействием со всеми другими частицами. По оценкам и сравнению с более точными расчетами, модель IPP применима в существенно более широкой области  $\Gamma \leq 6$ .

Наконец, при твердотельных плотностях (большие  $\Gamma$ ) роль множественных корреляций становится определяющей. В этом случае применима модель простых гармонических осцилляторов (SHO – simple harmonic oscillators [41]). В ней ионные остовы считаются точечными зарядами на компенсирующем однородном фоне полностью "размазанных" электронов. Эти заряды совершают малые гармонические колебания около положений равновесия.

Наиболее точными считают расчеты  $p(E)$  методом Монте-Карло (МК). Он применим для плазмы любой степени неидеальности и хорошо передает функцию распределения в предельных случаях идеальной плазмы (приближение Хольцмарка) и перегретой жидкости высокой плотности (модель SHO). Этот метод используют даже для расчетов кристаллизации плазменной жидкости, происходящей при  $\Gamma \approx 160$ .

В расчетах МК можно учесть и электроны, но это 1) увеличивает время расчета в сотни раз; 2) необходимо задать модельный псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия, что снижает точность метода; 3) не ясно, как учесть влияние быстропеременности поля электронов на снижение потенциала ионизации. Однако учет электронов не очень сильно ( $\pm 30\%$  по положению максимума распределения для различных моделей) влияет на  $p(E)$ . Поэтому обычно ограничиваются рассмотрением электронов как однородного нейтрализующего фона.

В настоящее время самым удобным методом для вычисления  $p(E)$  является APEX [42, 43]. Это сложная модель, где сами авторы не четко описывают физические приближения, в которых она построена. Однако она учитывает взаимодействие окружающих ионов с пробным и, с меньшей точностью, их взаимодействие между собой, принимая во внимание, в определенной мере, множественные корреляции. Электронный фон экранирует ионы, но считается в среднем однородным. Расчеты методом APEX дают почти те же результаты, что и по методу МК, но требуют значительно меньшего объема вычислений. В пределах слабой и очень сильной неидеальности модель APEX переходит соответственно в распределение Хольцмарка и модель SHO.

Физическая погрешность метода APEX связана со следующими факторами: 1) взаимодействие ионов между собой учтено не вполне точно, 2) электронный фон на самом деле неоднороден,

3) движущиеся электроны сами участвуют в создании микрополя. Кроме того, этот метод еще сравнительно трудоемок; это неприятно, если приходится многократно вычислять  $p(E)$  при каких-либо расчетах свойств среды.

Отметим любопытное обстоятельство. На первый взгляд кажется, что разным моделям соответствуют разные зависимости средних характеристик распределений от температуры и плотности вещества. Тем не менее, вычисление этих средних по разным моделям дает одинаковые порядки величин в том диапазоне температур и плотностей, который наиболее интересен для практических приложений.

**3. Модификация APEX (МАРЕХ).** Выше отмечалось, что физическая погрешность метода МК может доходить до 30%, а отличие модели APEX от МК обычно меньше, вплоть до кристаллизации. Значит, если модель APEX и уступает методу МК, то несущественно, и этой моделью целесообразно пользоваться для газового и жидкостного состояний плазмы. Желательно только уменьшить трудоемкость расчетов по ней. Ниже описано построение такой модификации, сделанное в [44].

Для расчета ионного микрополя воспользуемся общепринятой моделью, в которой электроны образуют однородный нейтрализующий фон. Будем искать плотность вероятности  $p(E)$  появления мгновенного ионного микрополя напряженности  $E$  в точке, где расположена частица с зарядом  $k_0$ . Для  $p(E)$  известно интегральное представление [38, 42]:

$$p(E) = \frac{2E}{\pi} \int_0^{\infty} \sin(lE) Q(l) l dl, \quad (51)$$

где

$$Q(l) = \langle \exp(iIE) \rangle, \quad (52)$$

и вектор напряженности микрополя, не усредненный по направлениям, равен

$$\mathbf{E} = \sum_{j,k} k \mathbf{r}_{jk} / r_{jk}^3,$$

а  $\mathbf{r}_{jk}$  указывают точки, в которых расположены окружающие заряды. Угловые скобки в (52) означают статистическое среднее.

Введем общую концентрацию частиц данного заряда  $x_k = \sum_j x_{jk}$ . Будем измерять микрополе в единицах  $E_0 = 1/R^2$ . В качестве плазмен-

ного параметра возьмем  $\Gamma=1/(RT)$ . Удалось аппроксимировать  $Q(l)$  с хорошей точностью следующей формулой:

$$Q(l) = \exp \left[ \sum_k x_k A_k(l) \right], \quad (53)$$

где  $A_k(l)$  зависят от состава плазмы и ее температуры, точнее, от параметров  $E_0$ ,  $\Gamma$ , соотношения концентраций заряженных и нейтральных частиц, заряда тестовой частицы  $k_0$  и заряда рассматриваемого сорта ионов  $k$ :

$$A_k(l) = - (kl)^{3/2} \frac{1 - \frac{3\Gamma k^2}{4 + 9\Gamma^2 k^4} + \frac{1}{2} \left[ k_0 k^{1/2} \Gamma l^{-1/2} \right]^5}{\left[ 1 + k_0 k^{1/2} \Gamma l^{-1/2} + \left[ k_0 k^{1/2} \Gamma l^{-1/2} \right]^5 \right]^{6/5}} + \\ + \frac{0.22 l^2 \Gamma^{1/2} k^3}{1 + [5k_0 k \Gamma]^4 + [2\Gamma l k^3]^4} + \\ + \frac{9 [k_0 k \Gamma]^4 k l^4}{[16 + [k_0 k \Gamma]^4] [40 k_0^3 \Gamma^3 + 60 l^3]} \quad (54)$$

Таким образом, расчет функции распределения сводится к несложным алгебраическим формулам (53)–(54) и квадратуре (51), которая также легко выполняется численно. Алгоритм MAPEX несравненно менее трудоемок, чем исходный метод APEX, и пригоден для массовых расчетов.

На рис.7 показан пример расчетов микрополя по обоим методикам при разных неидеальностях. Видно, что отличия метода MAPEX от APEX в широком диапазоне  $\Gamma$  невелики: в самом неблагоприятном случае не более 30%, а асимптотики при  $\Gamma \ll 1$  и  $\Gamma \gg 1$  у них совпадают. Эти отличия не превышают расхождений методов APEX и МК. Поэтому можно утверждать, что MAPEX является широкодиапазонной моделью микрополя, применимой ко всем газовым и жидкостным состояниям плазмы, в том числе при сильной неидеальности вплоть до  $\Gamma \approx 160$ .

4. Снижение потенциала ионизации. 1. Вклад ионов. Внутриплазменные поля приводят к снижению потенциала ионизации и исчезновению верхних уровней. Выше было показано, что модели МДХ, ОКП, БДХ и другие, оперирующие усредненными полями, не могут правильно описать это явление. Рассмотрим, что дает учет флюктуирующего микрополя.

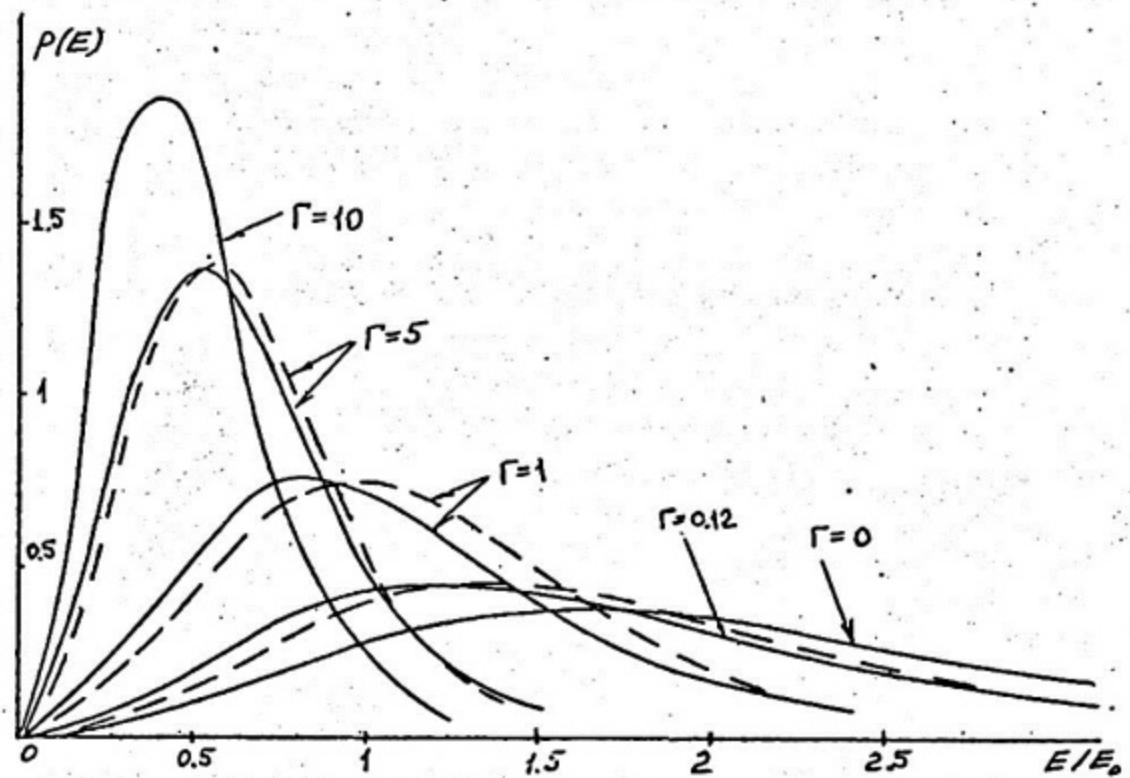


Рис.7. Функция распределения микрополя ионов с  $Z=1$  около заряда  $Z_0=1$ : сплошные линии - APEX, штриховые - MAPEX; цифры около кривых - значения  $\Gamma$

Мгновенное микрополе напряженности  $E$  приводит к снижению потенциала ионизации иона с зарядом  $k-1$  на величину глубины седловой точки потенциала  $U(r) = (R/r) + Eg$  (рис.8):

$$\varphi_k = -2(kE)^{1/2}. \quad (55)$$

С учетом флюктуаций микрополя, снижение потенциала ионизации  $\varphi$  в плазме есть случайная величина с плотностью [39]

$$f(\xi) = 2\xi p(\xi^2), \quad (56)$$

где безразмерный потенциал и характерная единица равны

$$\xi = \varphi/\varphi_0, \varphi_0 = -2(kE_0)^{1/2}. \quad (57)$$

Конкретный закон распределения  $f(\xi)$ , характерное значение сдвига  $\varphi_0$  и среднее снижение потенциала ионизации

$$\Delta\varphi_k = \int_0^\infty \varphi_k f(\xi) d\xi. \quad (58)$$

зависят от заряда ионизуемого иона  $k-1$  и состояния плазмы (состава, температуры и плотности). Очевидно, для вычисления  $f(\xi)$  и  $\Delta\varphi_k$  можно пользоваться формулами (53), (56). Этот сдвиг можно аппроксимировать несложным выражением, имеющим точность порядка 10% [44]:

$$\Delta\varphi_k = - \frac{2 (k k_m / R^2)^{1/2}}{\left[ 0.027 (k_m/k_h)^4 + (k_m^4 k_s^2 k / k_h^5) \Gamma + 0.18 (k_m k \Gamma)^2 \right]^{1/8}}, \quad (59)$$

где

$$k_m = \sum_k k x_k, \quad k_h = \left[ \sum_k k^{3/2} x_k \right]^{2/3}, \quad k_s^2 = \sum_k k^2 x_k.$$

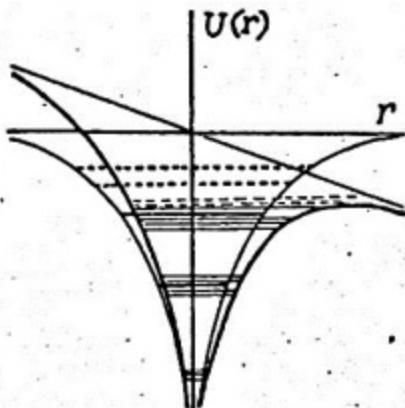


Рис.8. Атом (ион) во внешнем однородном поле; разрез по направлению поля. Жирные линии - невозмущенные уровни, тонкие - возмущенные

Снижение (58) качественно отличается от дебаевского. Поясним, к чему это может привести. В плазме одновременно могут содержаться ионы разной кратности. У каждого элемента потенциалы последовательных ионизаций  $I_k$  увеличиваются с ростом  $k$ ; тем самым, ионы большей кратности труднее ионизовать. Поскольку дебаевское снижение (20) и подобные ему быстро возрастают с увеличением  $k$ , то возможна ситуация, когда  $I_k + \Delta\varphi_k$  в пределах одной оболочки будет убывать с ростом  $k$ , то есть ионы большей кратности будут легче ионизоваться. Такой эффект наблюдался в численных расчетах термической ионизации, основывавшихся на модели МДХ. Это чисто модельный эффект; с физической точки зрения он представляется неразумным.

Однако микрополевое снижение (55) пропорционально не  $k$ , а

$k^{1/2}$ , то есть растет существенно слабее. Поэтому ситуация, в которой  $I_k + \Delta\phi_k$  будет убывать с ростом  $k$ , гораздо менее вероятна и, возможно, вообще не существует (мы не наблюдали ее в численных расчетах). Соответственно, картина термической ионизации, следующая из микрополевых представлений, является физически более правдоподобной.

Становится также понятной неадекватность усредненных полей дебаевского типа. Из рис.8 видно, что основной вклад в сдвиг потенциала дает мгновенное направление поле, то есть отклонение от сферической симметрии. Средние же поля сферически симметричны, а усреднение вектора поля по всем направлениям дает нулевой вектор, что означает потерю основной части эффекта ионизации полем.

Заметим, что использование среднего снижения (58) приводит к хорошим результатам для газов, в том числе плотных. Однако при плотностях, близких к твердотельным, нельзя забывать о законе распределения  $\Phi_k$ ; это приводит к квазизонным электронным спектрам и смягчению оболочечных эффектов [45], рассмотренным далее.

**2. Роль нейтральных частиц.** При больших плотностях и невысоких температурах расположение частиц вещества близко к плотной упаковке. Флуктуирующие микрополя описываются асимптотической моделью SHO; они невелики, и рассчитанные по ним сдвиги потенциалов стремятся к нулю при  $T \rightarrow 0$ . В этом случае на заселенность уровней основное влияние оказывают не они, а перекрывание электронных орбит ближайших соседей. Оно приводит к переходу уровней в непрерывный спектр (ионизация сжатием).

При низких температурах и больших плотностях значительна концентрация  $x_0$  нейтральных частиц. Их влияние учитывается следующим образом. В [46,47] был достаточно аккуратно вычислен геометрический формфактор  $\omega$ , определяющий заселенность энергетических уровней атомов и ионов при плотной упаковке. При некоторых допущениях его можно записать в виде

$$\omega(\varepsilon) = \exp(-\alpha k^3/[V(I_k - \varepsilon)^3]), \quad \alpha = 32\pi/81. \quad (60)$$

Воспользовавшись аппаратом, предложенным в [48], можно получить соответствующий сдвиг потенциала:

$$\Delta\phi_k = -Akx_0^{1/3}V^{-1/3}, \quad A = \alpha^{1/3} \quad (61)$$

Геометрическое обрезание (61) обеспечивает разумную ионизацию сжатием для плотных газов, но, разумеется, не может правильно

описать зонную структуру в холодном кристалле.

Таким образом, мы выбрали две модели, определяющие сдвиги потенциалов ионизации в плазме: микрополевую со сдвигом  $\Delta\phi_a$  и геометрическую с  $\Delta\phi_b$ . Так как микрополевой сдвиг обусловлен влиянием только заряженных частиц, а геометрический – только нейтральных, то эти два фактора не зависят друг от друга. Можно получить выражение для полного сдвига:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_a + \Delta\phi_b - \Delta\phi_a \Delta\phi_b / (\Delta\phi_a + \Delta\phi_b). \quad (62)$$

Заметим, что формфактор (60) и сдвиг (61) построены в довольно грубом приближении, когда нейтральные частицы моделируются твердыми сферами. Можно улучшить эти результаты, воспользовавшись более адекватными потенциалами молекулярного взаимодействия (типа Ленарда–Джонсона). Это может оказаться существенным в околоскритической области.

5. Формфактор. Зная полный сдвиг потенциала и пользуясь техникой [48], можно вычислить формфактор статистической суммы (35). Для водородоподобного атома или иона получается следующее выражение:

$$\omega(\epsilon) = 1 - \exp \left[ - \left| \frac{\Gamma(1+1/n)(I_k - \epsilon)}{\Delta\phi_k} \right|^n \right]. \quad (63)$$

где  $n \geq 2$  определяет "жесткость" ступеньки формфактора, а  $\Gamma$  – гамма-функция Эйлера.

Строго говоря, средний сдвиг (59) или (62) является наглядной, но не вполне адекватной характеристикой. Флуктуационная природа обрезания статистических сумм означает, что заселенность любого уровня будет ненулевой ( $\omega > 0$ ), хотя может оказаться и ничтожно малой. Если же придавать сдвигу  $\Delta\phi$  абсолютное значение, то любой уровень с  $I - \epsilon < \Delta\phi$  окажется совершенно не заселенным. Именно из-за этого для получения (63) использована специальная процедура [48].

Поэтому, более адекватным и простым является введение не среднего сдвига потенциала, а непосредственно формфактора. Возьмем отдельный электронный уровень водородоподобного иона в микрополе. Если он имеет энергию  $\epsilon_x$ , то он не будет ионизован при любой напряженности поля от 0 до  $E_x$ , определяемого формулой

(55), а в противном случае ионизуется (скорости процессов в атоме существенно выше скоростей локального изменения ионного микрополя, поэтому атом можно рассматривать в стационарном поле). Учитывая физический смысл формфактора, как вероятности существования уровня с энергией  $\epsilon_x$ , целесообразно положить

$$\omega_x = \int_0^{E_x} p(\beta) d\beta, \quad (64)$$

где  $E_x$  – поле, ионизующее уровень  $\epsilon_x$ .

На этом пути, естественно, учитывается вклад нейтральных частиц: перемножаются формфакторы  $\omega = \omega_a \omega_b$ , соответствующие заряженным и нейтральным частицам.

Отметим предельный случай водородоподобного иона, когда статистическая сумма, имеющая вид

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \omega_n \exp(-Z^2[1-1/n^2]/2T), \quad (65)$$

вычисляется особенно аккуратно. При наложении внешнего электрического поля происходит не только сдвиг, но и расщепление вырожденного по  $l$  водородоподобного уровня (эффект Штарка, который для водородоподобных атомов линеен).

Если пренебречь туннельным просачиванием электрона через барьер, то поле  $E_x$ , приводящее к ионизации уровня с энергией  $\epsilon_x$ , равно

$$\epsilon_x = E_x^2 / 4Z. \quad (66)$$

Для расчета изменившегося спектра можно применять теорию возмущений (ТВ), которая в первом порядке дает для энергетических уровней [37]

$$\epsilon_{n, n_1 n_2} = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{3En}{2Z} (n_1 - n_2), \quad (67)$$

где  $n_2, n_1$  – так называемые параболические квантовые числа, на которые наложено условие  $n_1 + n_2 = n - |m| - 1$ ,  $n_{1,2} \geq 0$ . Таким образом, уровень расщепляется на  $2n-1$  уровней с энергиями и вырождением соответственно:

$$\epsilon_{n,k} = -Z^2/2n^2 + 3Enk/2Z, \quad g_{n,k} = 2(n-|k|), \quad (68)$$

где  $k$  изменяется от  $-n+1$  до  $n-1$ .

Была проведена численная оценка границ применимости первого приближения ТВ. Оказалось, что они значительно шире теоретических рамок, и ТВ позволяет вести расчет уровней даже на пороге ионизации. Попутно была показана справедливость пренебрежения туннельным эффектом при расчете ионизующего поля [46,47].

Статистическая сумма (65) переходит в

$$G = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-Z^2[1-1/n^2]/2T) \sum_{k=-n}^{n-1} 2(n-|k|) \int_0^{\infty} p(\beta) \exp(-3pkE_0\beta/2ZT) d\beta, \quad (69)$$

где ионизирующая напряженность  $E_{n,k}$  определяется из уравнения (68):

$$E_{n,k} = \frac{8Z^3 \{1+(3k/8n)-[1+(6k/8n)]^{1/2}\}}{9k^2 n^2}. \quad (70)$$

Даже для идеальной плазмы, в которой  $p(\beta)$  описывается распределением Хольцмарка (506), интегралы в (69) приходится находить численными методами. Однако в этом случае линеаризация подынтегральных функций в (69) и разложение интегралов в ряд по верхнему пределу позволили построить несложную аппроксимацию

$$\omega_n \approx \int_0^B p(\beta) d\beta + 3.66 \cdot 10^{-4} \frac{Z^5}{TE_0} p(B) \frac{n^2 - 1}{n^8}, \quad B = \frac{Z^3}{16n^4 E_0}. \quad (71)$$

Ее применение при вычислении статистических сумм для большинства атомов в широком диапазоне температур и плотностей дает математическую погрешность не более 0.1%.

**6. Экспериментальное подтверждение.** Численные расчеты микрополевого формфактора для экспериментальных параметров плотной плазмы были произведены в [46,47]. На их основе были оценены заселенности возбужденных состояний и число заметных линий в спектрах излучения. Эти числа линий приведены в табл.2, помещенной выше.

Из пяти чисел строки в только третьем (случай наиболее плотного негорячего водорода) потребовалось учитывать вклад нейтральных частиц; учет только ионов предсказывал одну лишнюю линию, хотя и слабую, но заметную. В этом варианте число атомов примерно равно числу ионов. В остальных случаях доля нейтральных

частиц невелика, и их влиянием можно пренебречь.

Видно, что предсказываемые МПН числа линий точно совпали с наблюдаемыми в экспериментах. Это согласуется с выводами дискуссии 70-х годов [36] и показывает, что МПН справедлива в огромном диапазоне температур и плотностей для газовых состояний плазмы.

Заметим, что МПН правильно описывает не только число линий, но и плавное убывание их интенсивности вплоть до практического исчезновения при увеличении плотности вещества и меньшую интенсивность более близких к порогу фотозефекта линий.

Из табл.2 видно, что все остальные популярные модели неидеальности не совпадают с экспериментами. Таким образом, МПН – это сейчас единственная модель, адекватная эксперименту.

**7. Термодинамика МПН.** Выше было показано, что если известна поправка на неидеальность  $\Delta F$ , то из нее дифференцированием по концентрациям по формуле (8) можно получить сдвиги потенциалов  $\Delta\varphi$ . Поставим обратную задачу: пусть известны сдвиги  $\Delta\varphi_{ik}$ , зависящие от концентраций,  $T$  и  $V$ ; как найти согласованную с ними поправку  $\Delta F$ ?

В этом случае набор формул (8) с разными  $i, k$  является системой в частных производных для определения  $\Delta F$ . Эту систему надо решать совместно с уравнениями баланса частиц (1). Данная задача сведена в [48] к нахождению суммы однократных интегралов:

$$\Delta F = \sum_{k=1}^{Z_m} \int_0^{x_k} \sum_{j=1}^k \Delta\varphi_j(x, x_{k-1} \dots x_1) dx. \quad (72)$$

Здесь  $\Delta\varphi_j(x, x_{k-1} \dots x_1)$  – модельный сдвиг потенциала ионизации для  $(j-1)$ -го иона в системе частиц, состоящих из всех ионов с кратностью, меньшей или равной  $k$ .

Такое нетривиальное упрощение позволяет конструктивно строить решение обратной задачи. Так, если подставить в (72) известные сдвиги потенциалов в моделях МДХ, ОКП, БДХ и других, то можно точно вычислить однократные интегралы и восстановить соответствующие исходные поправки  $\Delta F$ .

Если подставить в (72) микрополевой сдвиг (59) или (62), то полученная поправка  $\Delta F$  определит модель МПН. Правда, интегралы при этом явно уже не берутся, но их нетрудно найти с высокой точностью стандартными численными методами, а затем численным дифференцированием найти поправки  $\Delta P$  и  $\Delta E$ . Так строится термоди-

намика МПН.

Интересна асимптотика выражения (72) для малых неидеальностей. В этом случае МАРЕХ переходит в распределение Хольцмарка [38] для идеального газа, а (72) аналитически интегрируется:

$$\Delta F \sim -k_s^2/R. \quad (73)$$

Это асимптотика ячеичного типа. Напомним, что для моделей дебаевского типа МДХ, ОКП и БДХ асимптотика имеет вид

$$\Delta F \sim -k_s^2/D_m.$$

Поскольку именно микрополевая модель подтверждена спектроскопическими экспериментами и в разреженной, и в плотной плазме, можно сделать важный вывод:

*дебаевская асимптотика ошибочна, а верна ячеичная асимптотика.* Этот вывод опровергает широко распространенное мнение о правильности дебаевской асимптотики, основанное на вере в применимости традиционных методов теории возмущений к плазме. Он вызывает новый интерес к модели "Дебая в ячейке", имеющей ячеичный предел (32).

В [49] построены программные комплексы ПЛАЗМА-5 и ПЛАЗМОЛ-1, позволяющие вычислять состав и термодинамические функции сложных неидеальных газоплазменных смесей. В них предусмотрена отдельная подпрограмма неидеальности, и включено несколько наиболее известных моделей неидеальности и описанная здесь МПН. По этим комплексам были проведены сравнительные расчеты.

В качестве тестируемого вещества был выбран Al (наличие трех оболочек хорошо позволяет отслеживать смягчение оболочных эффектов при больших плотностях). УРС строились в табличном виде в переменных  $T$ ,  $\rho$  на двойной логарифмической сетке в диапазоне  $\lg T$  (эВ) =  $-0.6 \div 3.0$ ,  $\lg \rho$  (г/см<sup>3</sup>) =  $-5.0 \div 2.0$ . Это позволяет охватить весь диапазон состояций газоплазменной смеси от идеальной до сильнонеидеальной; от слабо до полностью ионизованной; от сильноразреженной до практически твердотельных плотностей.

При расчетах учитывались разные модели статистических сумм (включая и согласованные с моделью неидеальности). Оказалось, что способ учета статистических сумм не меняет качественную картину УРС, выражаясь лишь в умеренных количественных различиях. Правда, выбор плохих моделей формфакторов ухудшает результаты —

так, обрезание уровней по температуре приводит к увеличению оболочечных эффектов при больших плотностях. Для наиболее аккуратного сравнения моделей неидеальности использовались расчеты с согласованными статистическими суммами.

На рис.3, приведенном ранее, показаны изолинии энергетического параметра неидеальности  $\gamma = -E_{pot}/E_{kin}$  для различных моделей.

Модель БДХ явно занижает значения неидеальности при больших плотностях. Кроме того, в ней при невысоких температурах  $\gamma$  почти не зависит от плотности и резко падает с уменьшением температуры. Для разреженной плазмы это правильно – при низких  $T$  там мало заряженных частиц, и вклад взаимодействия в энергию также мал. Однако с увеличением плотности начинается ионизация сжатием, межчастичные расстояния становятся существенно малыми, поэтому взаимодействие зарядов должно возрастать. Следовательно, поведение БДХ представляется явно нефизичным.

Модель ОКП, наоборот, преувеличивает вклад неидеальности. При некоторых плотностях  $\gamma$  достигает значения 2 и более, что приводит к отрицательности давления – плазменному фазовому переходу, не подтвержденному в экспериментах (для низких температур он происходит в модели при концентрации тяжелых частиц  $N \approx 4 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , причем  $\gamma$  меняется скачком практически от 0 до 2).

Микрополевая модель МПН разумно передает изменение параметра неидеальности. Максимальное значение  $\gamma \approx 1.6$ , что не приводит к отрицательным давлениям, но означает довольно сильную неидеальность.

На рис.4, также приведенном выше, показаны изотермы электронной концентрации  $x_e$  соответственно для ОКП, БДХ и МПН. Для ОКП четко виден фазовый переход, выражющийся в практической скачкообразной (при низких температурах) ионизации сжатием при  $\rho \approx 0.01 \text{ г/см}^3$  (это еще не сильно сжатое вещество). Здесь модель приводит к отрицательности энергии и давления. Начиная с этой же плотности, появляются области, где  $\partial P/\partial T < 0$ ,  $\partial E/\partial T < 0$ , что противоречит здравому смыслу.

Напротив, изотермы БДХ не описывают ионизацию сжатием и вообще слабо отличаются от расчетов по модели идеального газа.

МПН является промежуточной между БДХ- и ОКП-моделями. Она приводит к плавной ионизации сжатием, наступающей при достаточно высоких плотностях, причем этот процесс не похож на фазовый пе-

реход.

### 3. КВАЗИЗОНЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

1. Квазизонные спектры. Рассмотрим причины, ограничивающие применимость модели ИХР с микрополевой неидеальностью. В этой модели снижение потенциала ионизации рассматривается как число. На самом деле любой атом или ион находится в каждый момент времени в своем микрополе; для него  $\Delta\varphi_{1k}$  есть число, а его уровни остаются дискретными, сдвинутыми на величину  $\Delta\varphi_{1k}$ . Но разные атомы находятся в разных микрополях, поэтому для совокупности всех одинаковых атомов или ионов каждый электронный уровень превращается в так называемую *квазизону* [45], плотность состояний в которой соответствует распределению (57)–(58).

Это напоминает зоны в холодном кристалле (рис. 9). Однако имеются существенные отличия: 1) зона имеет резко очерченные границы, а "хвост" квазизоны неограничен; 2) глубокие зоны очень узки из-за большой подбарьерной экспоненты, а ширины всех квазизон близки; 3) при одинаковой плотности вещества ширины квазизон много больше, чем даже у верхних зон (особенно в случае многозарядных ионов).

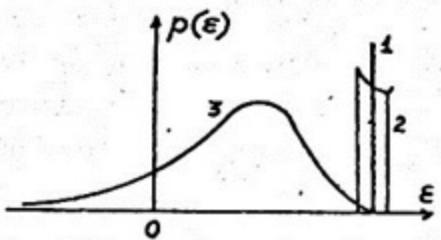


Рис.9. Электронные спектры: 1 - уровень, 2 - зона, 3 - квазизона

Ион (атом) имеет систему уровней, сгущающихся вблизи границы ионизации. На рис. 10 качественно показаны квазизоны для разной плотности вещества. При малых плотностях вещества квазизоны для каждого уровня узки и четко отделены друг от друга; модель ИХР хорошо применима. При умеренных плотностях наружные, близко расположенные квазизоны начинают сливаться, что ослабляет оболочечные эффекты и ухудшает точность модели ИХР. При больших плотностях все квазизоны, кроме самых глубоких, сливаются в сплошной спектр; модель ИХР становится неприменимой, но справедлива квантово-статистическая модель (КСМ) [45,50].

Это рассмотрение показывает, что при увеличении плотности

оболочечные эффекты ослабевают, и ионизационное УРС переходит в квантово-статистическое.

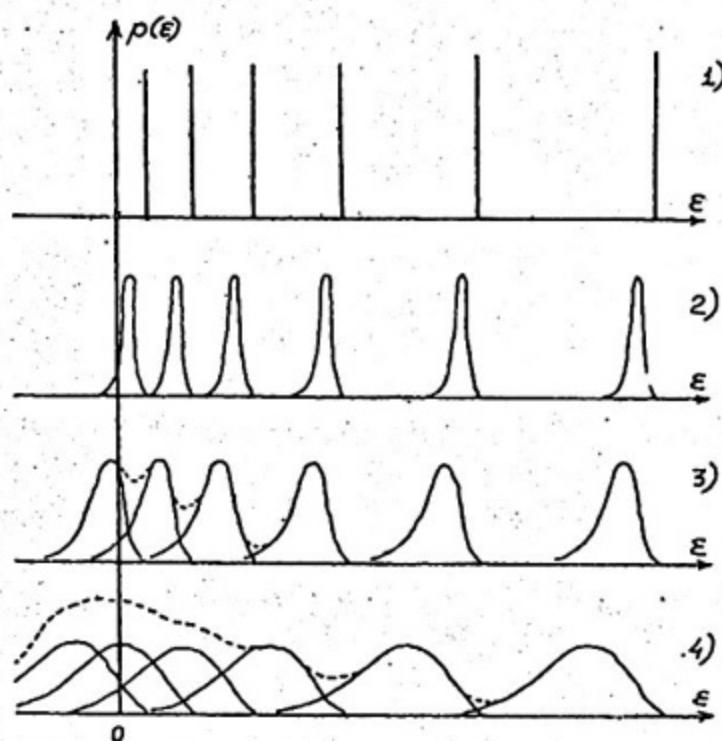


Рис.10. Квазизоны при разных плотностях вещества: 1 - нулевая, 2 - малая, 3 - умеренная, 4 - большая. Пунктиром изображена суммарная кривая

Заметим, что если понижать температуру при фиксированной (большой) плотности, то ширины квазизон уменьшаются благодаря убыванию кратности ионов. При температуре кристаллизации квазизоны переходят в зоны. Но в сильно сжатом твердом теле паружные зоны также существенно уширены, и вывод о справедливости КСМ сохраняется.

**2. Уравнение состояния.** Таким образом, широкодиапазонное УРС можно составить всего из трех "лоскутков" (рис.1). В газоплазменной области это модель ИХР, для сильно сжатого вещества – КСМ, для промежутка между ними – квазизонная модель (КЗМ). Правда, это УРС не является глобальным: оно не описывает смесь жидкость–пар, начало кривой холодного сжатия и плавления вещества.

Однако в области своей применимости оно существенно проще, чем другие аналогичные УРС. Например, известная библиотека SESAME [1-3] для описания той же области использует семь разных

моделей (рис.1); при этом границы применимости ряда моделей – например, модели Томаса–Ферми – нанесены необоснованно, как видно из сказанного выше.

Одновременно описанное здесь УРС является более точным. Оно проверялось по экспериментам в подземных взрывах [51], где на Al, Fe, Pb были проведены измерения ударной сжимаемости при 100–500 Мбар. Среднеквадратичное отличие нашей расчетной плотности от экспериментальной для Al составляло 2.4%, а для УРС SESAME оно было 4.1%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.M. More, J.F. Barnes, R.D. Cowan. Bull. Am. Soc. II, 1976, v.21, № , p.1153.
2. K.S. Holian. Los Alamos Nat. Lab., 1985, rep. LA-10160-MS.
3. D.A. Young, J.K. Wolford, F.J. Rogers, K.S. Holian. Theory of the aluminum shock equation of state to  $10^4$  Mbar. Phys. Lett., 1985, v.108A, №3, p.157–160
4. Зельдович Я.Б., Райзэр Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966, 686с.
5. Баско М.М. Уравнение состояния металлов в приближении среднего иона: М.: ИТЭФ, препр. №57, 1982, 44с.
6. Калиткин Н.Н., Ритус И.В., Миронов А.М. Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов: М.: ИПМат. АН СССР, препр. №43, 1983, 27с.
7. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Интерполяционные формулы для функций Ферми–Дирака // ЖВММФ, 1975, т.15, №3, с.768–771.
8. Норман Г.Э., Старостин А.Н. Термодинамика сильно неидеальной плазмы // ТВТ, 1970, т.8, вып.2, с.413–438.
9. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы // Ред. Л.С. Полак, М.: Наука, 1971, 241с.
10. Эбелинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. М.: Мир, 1979, 262с.
11. Фортов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. Черноголовка: ОИХФ и ИВТ АН СССР, 1984, 263с.
12. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Модели неидеальности плазмы: М.: ИПМат. АН СССР, препр. №16, 1989, 38с.
13. Тиман Л.Б. Влияние взаимодействия ионов на их равновесные

- концентрации в случае многократной термической ионизации газа // ЖЭТФ, 1954, т.27, вып.6(12), с.708–711.
14. Ломакин Б.Н., Фортов В.Е. Уравнение состояния неидеальной цезиевой плазмы // ЖЭТФ, 1972, т.63, вып.1(7), с.92–103.
  15. Сеченов В.А., Щекотов О.Е. Сравнение экспериментальных и расчетных термодинамических параметров сильнонеидеальной цезиевой плазмы // ТВТ, 1974, т.12, вып.3, с.652–654.
  16. Бушман А.В., Ломакин Б.Н., Сеченов В.А., Фортов В.Е., Щекотов О.Е., Шарипджанов И.И. Термодинамика неидеальной плазмы цезия // ЖЭТФ, 1975, т.69, вып.5(11), с.1624–1633.
  17. Веденов А.А., Ларкин А.И. Уравнение состояния плазмы // ЖЭТФ, 1959, т.36, вып.4, с.1133–1142.
  18. Ларкин А.И. Термодинамические функции низкотемпературной плазмы // ЖЭТФ, 1960, т.38, вып.6, с.1896–1898.
  19. Копышев В.П. Второй вирнальный коэффициент плазмы // ЖЭТФ, 1968, т.55, вып. 4(10), с.1304–1310.
  20. Hansen J.P. Statistical mechanics of dense ionized matter. I. Equilibrium properties of the classical one-component plasma // Phys. Rev. A, v.8, №6, p.3096–3109.
  21. Н.Н.Калиткин; И.В.Ритус. О поправках на неидеальность плазмы. М.: ИПМат. АН СССР, 1987, препр. №18, 22с.
  22. Ликальтер А.А. Взаимодействие атомов с электронами и ионами в плазме // ЖЭТФ, 1969, т.56, вып.1, с.240–245.
  23. Каклюгин А.С., Норман Г.Э. Уравнения состояния и ионизационного равновесия недебаевской плазмы // ТВТ, 1987, т.25, вып.2, с.209–217.
  24. Каклюгин А.С. Термодинамические свойства недебаевской плазмы: Кандидатская диссертация. М.: ИВТАН, 1987, 157с.
  25. F.Hensel, E.U.Franck. Metal–nonmetal transition in dense mercury vapor // Rev. Modern Phys., 1968, v.40, №4, p.697–703.
  26. В.А.Алексеев // ТВТ, 1968, т.6, №6, с.961–965.
  27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982, том IV, книга I, 622 с.
  28. F.G. Rogers, H.C. Grabske jr., D.J. Harwood. Bound eigenstates of static screened Coulomb potential // Phys. Rev. A, 1970, v.1, №6, p.1577–1586.
  29. K.M. Roussel, R.F. O'Connell. Variational solution of Schrödinger's equation for the static screened Coulomb potential

- // Phys. Rev. A, 1974, v.9, №1, p.52–56.
30. Н.Н. Калиткин, А.М. Миронов. Дебаевский сдвиг уровней. М.: ИПМат. АН СССР, 1981, препр. №74, 10с.
31. А.Ф. Никифоров, В.Б. Уваров. Коэффициенты поглощения света в плазме. М.: ИПМат. АН СССР, 1969, препр. №36, 26с.
32. В.П. Копышев. Об уравнении состояния плазмы // Вопросы атомной науки и техники, серия: Теоретическая и прикладная физика, 1989, вып.4, с.3–10.
33. C.F. Hooper jr., R.C. Mancini, D.P. Kilcrease, L.A. Woltz, M.C. Richardson, D.K. Bradley, P.A. Jaanimagi. Analysis of K- and L-shell spectra emitted from implosions of argon filled and argon/krypton filled microballoons // SPIE. High intensity laser-matter interactions. 1988, v.913, p.129–137.
34. Гордеев О.А., Ширков П.Д. К расчету проводимости плазмы в молекулярной области. М.: ИПМат. АН СССР, 1986, препр. №103.
35. Волокитин В.С., Ширков П.Д. Статистические суммы двухатомных молекул. М.: ИПМат. АН СССР, 1990, препр. №68.
36. Севастьяненко В.Г. Влияние взаимодействия частиц в низкотемпературной плазме на ее состав и оптические свойства. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1980, препр. №30.
37. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963, 640с.
38. J. Holtsmark // Ann.Phys.(Leipzig), 1919, v.58, p.577.
39. Голосной И.О., Калиткин Н.Н. Аппроксимация хольцмарковского распределения микрополя. М.: ИПМат. АН СССР, 1990, препр. №73, 28с.
40. Iglesias C.A., Hooper C.F.jr., De Witt H.E. Some approximate microfield distributions for multiply ionized plasma: A critique // Phys.Rev.A., 1983, v.28, №1, p.361–369.
41. Broyles A.A., Phys.Rev.A., 1955, v.100, p.1181–1190.
42. C.Iglesias, J.Lebowitz, D.McGowan. Electric microfield distribution in strongly coupled plasmas. // Phys.Rev.A., 1983, v.28, №3, p.1667–1672.
43. C.Iglesias, J.Lebowitz. Electric microfield distribution in multicomponent plasmas. // Phys.Rev.A., 1984, v.30, №4, p.2001–2004.
44. И.О. Голосной. Моделирование микрополя в неидеальной многокомпонентной плазме // Математическое моделирование, 1991, т.3, №9, с.49–54.

45. Калиткин Н.Н. Квазизонное уравнение состояния // Математическое моделирование, т.1, 1989, №2, с.64–108.
46. В.С.Волокитин, Н.Н.Калиткин. Статистические суммы водородо-подобных ионов. М.: ВЦММ АН СССР, 1991, препр. №11, 21с.
47. В.С.Волокитин, Н.Н.Калиткин. Модели статистических сумм атомов и молекул // Математическое моделирование. 1991, т.3, №5, с.49–60.
48. В.С.Волокитин. Самосогласованные модели неидеальной плазмы // Математическое моделирование. 1991, т.3, №8, с.47–52.
49. В.С.Волокитин. Расчет термодинамики и состава неидеальных газоплазменных смесей // Математическое моделирование. 1991, т.3, №7, с.51–56.
50. Н.Н.Калиткин. Модели вещества в экстремальном состоянии. В сборнике: Математическое моделирование: физико-химические свойства вещества. М.: Наука, 1989, с.114–161.
51. Е.Н.Аврорин, Б.К.Водолага, Н.П.Волошин, Г.В.Коваленко, В.Ф.Куропатенко, В.А.Симоненко, Б.Т.Черновлюк. Экспериментальное изучение эффектов на ударных адиабатах конденсированных веществ // ЖЭТФ, 1987, т.93, вып.2(8), с.613–626.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
2. ГАЗО-ПЛАЗМЕННЫЕ СМЕСИ	
1. Ионизационно-химическое равновесие. . . . .	5
1. Плазма (5). 2. Свободная энергия (6). 3. Уравнения МИХР (7) 4. Термодинамические функции (8).	
2. Традиционные модели неидеальности. . . . .	9
1. Плазменная теория возмущений (9). 2. Идеальная плазма (10). 3. Модель Дебая-Хюкеля (11). 4. Однокомпонентная плазма (13). 5. Модель БДХ (15). 6. Ячеичные модели (16). 7. Термодинамическая проверка (18).	
3. Статистические суммы. . . . .	21
1. Обрезание статистических сумм (21). 2. Традиционные способы обрезания (23). 3. Спектроскопическая проверка (26). 4. Статистические суммы молекул (30).	
4. Микрополевая модель неидеальности. . . . .	33
1. Флуктуирующие микрополе (33). 2. Модели микрополя (34). 3. Модификация APEX (MAPEX) (37). 4. Снижение потенциала ионизации (39). 5. Формфактор (42). 6. Экспериментальное подтверждение (44). 7. Термодинамика МПН (45).	
3. КВАЗИЗОНЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ	
1. Квазизонные спектры (48). 2. Уравнение состояния (49).	
Список литературы . . . . .	50