

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАЗМЫ

I.1. Термодинамика классических систем . . .	1	I.3. Квантовая статистика и термодинамика плазмы	27
I.2. Термодинамика квантовых систем	14	Список литературы	58

Раздел II

ТЕРМОДИНАМИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ. ДВА АСПЕКТА

Введение	59	II.3. Общие выводы	72
II.1. Асимптотики малых плотностей	60	Список литературы	110
II.2. Модель сжимаемого коволюма	66		

Раздел III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УДАРНО СЖАТОЙ ПЛАЗМЫ

Введение	111	III.6. Приближение к конденсированным плотностям. Ударные адиабаты пори- стых металлов (Ni, Fe, Cu).	125
III.1. Химическая модель плазмы в области малых плотностей.	113	III.7. Химическая модель при описании сверх- сильных нагревов и сжатий. Термоди- намика экстремально сжатых металлов в мульти-мегабарном диапазоне давле- ний (Al, Ni, Fe)	130
III.2. Проблема экстраполяции квазихимиче- ского подхода в область сильной неиде- альности	115	III.8. Термодинамика экстремально сжатого водорода и дейтерия	132
III.3. Эффективное взаимодействие зарядов. Модифицированный псевдопотенциаль- ный подход	117	III.9. Химическая модель плазмы как широ- кодиапазонное уравнение состояния . . .	134
III.4. Термодинамика ударно-сжатого ксенона и цезия в псевдопотенциальной модели	119	Список литературы	136
III.5. Модель ограниченного атома. Термоди- намика ударно-сжатого аргона и цезия	122		

Раздел IV

ПЛАЗМА МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ КОНДЕНСАЦИИ

Введение	140	IV.8. Уравнение типа Ван-дер-Ваальса	155
IV.1. Ионизация при сильной связи	141	IV.9. Трёхпараметрическое уравнение состоя-	156
IV.2. Конверсия ионов	143	ния	
IV.3. Металлическая плазма	144	IV.10. Критические точки металлов	158
IV.4. Атомная перколяция	145	IV.11. Полупроводниковая плазма	160
IV.5. Виртуальные атомы	147	IV.12. Заключение	161
IV.6. Металлизация жидкостей	149	Список литературы	162
IV.7. Модель атомных ячеек	152		

Раздел V

СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНЦЕПЦИИ МИКРОПОЛЯ В ПЛАЗМЕ

V.1. Понятие микрополя	163	V.4. Статистическая термодинамика плазмы	
V.2. Квазистатистические функции распределе-		с учётом микрополя	196
ния микрополя в плазме	165	V.5. Обсуждение	198
V.3. Методы описания флуктуирующих		Список литературы	199
во времени микрополей	191		

Раздел VI

КЛАСТЕРЫ В ПЛОТНЫХ ПАРАХ И ПЛАЗМЕ

Введение	203	VI.3. Теория гомогенной нуклеации с размер-	
VI.1. Неидеальные кластерные системы	203	ной поправкой	225
VI.2. Структурный переход в малых газопо-		VI.4. Кластеры в плотных парах щелочных	
добных кластерах	212	металлов	236
		Список литературы	245

Раздел VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕВЫРОЖДЕННОЙ ЧАСТИЧНО ИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ ОТ ГАЗОВОЙ ДО СИЛЬНО НЕИДЕАЛЬНОЙ. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОДХОД

Введение	248	VII.3. Вклад связанных состояний	257
VII.1. Аддитивность квантового и корреляци-		VII.4. Корреляционный вклад. Сравнение с ре-	
онного вкладов	249	зультатами численного моделирования	266
VII.2. Эффективный парный псевдопотенциал		VII.5. Термодинамические свойства неидеаль-	
как способ разделения вкладов связан-		ной плазмы	270
ных состояний и квантовых эффектов		Список литературы	276
в непрерывном спектре	251		

Раздел VIII

ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ МОДЕЛЬ НЕИДЕАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Введение	277	VIII.4. Термодинамические свойства неидеальной многокомпонентной химически активной плазмы произвольного состава. .	318
VIII.1. Модели уравнения состояния неидеальной плазмы	279	Заключение	342
VIII.2. Кулоновское взаимодействие частиц в химически активной плазме.	291	Список литературы.	342
VIII.3. Взаимодействия нейтральных частиц в химически реагирующей плазме. Псевдопотенциал Хилла.	303		

Раздел IX

ЭФФЕКТЫ НЕИДЕАЛЬНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Введение. Особенности проблемы неидеальности в плазме.	349	IX.2. Коррекция экстраполяционных свойств моделей неидеальности	371
IX.1. Термодинамика слабонеидеальной газовой плазмы	353	IX.3. Проблемы фазовых переходов в плазме и кулоновских моделях	379
		Список литературы.	424

Раздел X

СЛЕТЕРОВСКИЕ МОДЕЛИ СРЕДНЕГО ИОНА ДЛЯ СОКРАЩЁННОГО ОПИСАНИЯ ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ В ЗАДАЧАХ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ГАЗОДИНАМИКИ

Введение	429	X.4. Уравнение переноса излучения при ЛТР и спектральные пробеги излучения	484
X.1. Слетеровская водородоподобная модель изолированных ионов	439	X.5. Неравновесная слетеровская МСИ	496
X.2. Упрощённые модели неидеальной плазмы в области экстремальных состояний	453	X.6. Решение задачи Милна в приближении слетеровских МСИ при НЕЛТР	511
X.3. Уравнения Саха–Больцмана. Флуктуации и корреляции чисел заполнения при ЛТР	472	Список литературы.	526

Раздел I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАЗМЫ

I.1. Термодинамика классических систем

I.1.1. Классическое статистическое описание газа и плазмы. Газ и плазма являются средой, которая представляет собой совокупность большого числа N частиц, занимающих достаточно большой объём V . Типичными значениями отношения N/V при нормальных условиях являются числа порядка 10^{19} частиц в см^3 . Предполагается, что между частицами действуют парные силы, определяемые центрально-симметричным потенциалом $\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, так что энергия взаимодействия системы имеет вид суммы

$$\Phi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ — координаты частиц. В некоторых случаях при описании явлений в плотных газах и плазме возможен более сложный характер взаимодействия частиц, однако, далее будет использоваться выражение (1). В общих чертах отличие газа от жидкости можно определить с помощью отношения Φ_{ij}/kT , где kT — средняя кинетическая энергия частиц. Для газов, жидкостей и твёрдых тел, соответственно, имеем $\Phi_{ij}/kT \ll 1$, $\Phi_{ij}/kT \sim 1$, $\Phi_{ij}/kT \gg 1$. Как видно, в первом случае отсутствует взаимодействие между частицами; в третьем случае можно пренебречь средней кинетической энергией. Именно эти обстоятельства позволили создать современные теории идеального газа и идеального кристалла, которые базируются, соответственно, на предположениях о бесконечном разрежении частиц при их полной неупорядоченности и совершенной упорядоченности частиц при их большой плотности. В дальнейшем нашей задачей будет изучение поведения и свойств систем многих частиц, которые называют макроскопическими телами. Вообще говоря, составляя уравнения движения для каждой частицы системы и интегрируя их, в принципе можно получить все сведения о движении системы частиц. Однако, практически это невозможно из-за очень большого числа уравнений. Кроме того, невозможно опреде-

лить начальные состояния частиц, поскольку любое макроскопическое измерение даёт информацию лишь о средних величинах на большой совокупности частиц. Поэтому для описания закономерностей в макроскопических телах используются статистические методы, которые, однако, должны учитывать определённым образом динамические законы движения частиц. Общий характер физических свойств макроскопических тел в значительной степени не зависит от того, какой механикой описывается движение отдельной частицы как целого. Поэтому мы будем в основном пользоваться классической механикой, хотя в квантовой механике могут появиться некоторые особенности, а в отдельных случаях возможны даже определённые упрощения.

В классической механике состояние системы N частиц в данный момент времени t определяется заданием значений координат $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ и импульсов $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ всех частиц системы. Для краткости будем использовать обозначение $x_i = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$). Такое пространство $6N$ переменных называют $6N$ -мерным фазовым или Г-пространством. Указанные координаты могут быть декартовыми, полярными или другими координатами. Бесконечно малый объём фазового пространства имеет вид

$$d\Gamma = d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N \equiv dx_1 dx_2 \dots dx_N,$$

причём $dx_i = d^3r_i d^3p_i$, $d^3r_i = dx dy dz$, $d^3p_i = dp_x dp_y dp_z$. Всякое измерение физической величины $f(x_1, x_2, \dots, x_N; t)$ невозможно провести мгновенно: оно занимает определённое время. В опыте наблюдается среднее значение по времени этой величины, зависящей от фазовой точки в Г-пространстве в момент t :

$$\bar{f}(t) = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} f(x_1, x_2, \dots, x_N; t') dt'. \quad (2)$$

Вид выражения (2) соответствует предположению о том, что наблюдение ведётся в течение интервала времени τ между моментами времени t и $t + \tau$.

Естественно, что время τ должно быть таким, чтобы измерения были воспроизводимы в последующие интервалы времени, если только при этом не изменились внешние условия. Если в свойствах системы произошли самопроизвольные флуктуации или изменились внешние условия, то требуется определённое время, называемое временем релаксации, для «рассасывания» этих изменений в системе. При этом, если время τ больше времени релаксации, то средние будут разными до и после возникновения указанных изменений и окажутся независимыми друг от друга. На практике средние по времени не поддаются вычислению из-за отмеченных выше трудностей, связанных с решением уравнений движения и заданием начальных условий. Основная заслуга в решении проблемы вычисления средних значений физических величин принадлежит Дж.Гиббсу. Вместо отыскания средних по времени он предложил иную процедуру. Представим себе совокупность тождественных систем, хаотически распределённых по возможным состояниям, и будем производить усреднение по такой совокупности в некоторый момент времени. Такую совокупность называют ансамблем систем, который следует рассматривать как некоторое мысленное образование, представляющее в фиксированный момент времени свойства реальной системы в процессе её эволюции. Образно выражаясь, можно сказать, что статистический ансамбль как бы даёт «моментальную фотографию» эволюции макросистемы. На рис. 1 [13] представлена динамическая траектория реальной системы в Γ -простран-

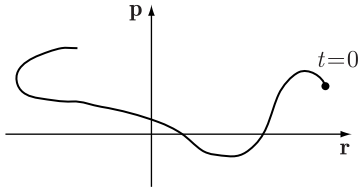


Рис. 1. Траектория системы в фазовом пространстве

стве за промежуток времени t ; \mathbf{p} и \mathbf{r} схематически обозначают $3N$ осей импульсов и $3N$ координатных осей. На рис. 2 [13] изображена небольшая часть статистического ансамбля. Эта часть ансамбля с помощью систем, взятых в один и тот же момент времени, представляет траекторию реальной системы за промежуток времени, указанный на рис. 1. На рис. 2 каждая точка представляет собой систему ансамбля. Полный ансамбль намного больше и сложнее, чем показанная на рис. 2 его небольшая часть. В классической статистической механике систем многих частиц вероятность распределения систем в ансамбле описывается функцией распределения $D_N(x_1, x_2 \dots x_N; t)$, так что величина $D_N(x_1, x_2 \dots x_N; t)dx_1, dx_2 \dots dx_N$ яв-

ляется вероятностью того, что в момент времени t система находится в состоянии, для которого координаты и импульсы первой частицы находятся в бесконечно малом объёме dx_1 около точки x_1

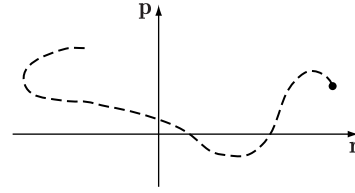


Рис. 2. Часть фазового пространства ансамбля с участком траектории, представленной на рис. 1

и т.д. вплоть до N -й частицы, координаты и импульс которой находятся в бесконечно малом объёме dx_N около точки x_N . Если функцию распределения нормировать,

$$\int D_N(x_1, x_2 \dots x_N; t) dx_1, dx_2 \dots dx_N = 1, \quad (3)$$

где интегрирование ведётся по всему Γ -пространству, то среднее значение физической величины определяется выражением

$$\langle f(t) \rangle = \int f(x_1, x_2 \dots x_N; t) \times \\ \times D_N(x_1, x_2 \dots x_N; t) dx_1, dx_2 \dots dx_N. \quad (4)$$

Усреднение с помощью функции распределения освобождает от необходимости следить за изменением истинного значения физической величины $f(x_1, x_2 \dots x_N; t)$ со временем с целью определения её среднего значения (2). Однако возникает вопрос об эквивалентности двух видов усреднения. Эта проблема является предметом обсуждения эргодической теории. Название «эргодическая» ввёл Гиббс от греческих слов $\epsilon\rho\gamma\omicron\nu$ — работа и $\omicron\delta\omicron\sigma$ — путь. В эргодической теории утверждается, что при $\tau \rightarrow \infty$ временное среднее (2) равно фазовому среднему (4). Не вдаваясь в подробности этой теории, укажем лишь важные свойства, которыми обладает эргодическая система. При временном усреднении, координаты $x_1, x_2 \dots x_N$, от которых зависит подынтегральная функция в (2), являются функциями времени и удовлетворяют динамическим уравнениям движения Гамильтона

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (i = 1, 2, \dots N), \quad (5)$$

где $H_N(x_1, x_2 \dots x_N)$ — функция Гамильтона, которую будем считать явно не зависящей от времени. С другой стороны, при усреднении по ансамблю (4) координаты $x_1, x_2 \dots x_N$ являются независимыми переменными и t рассматривается как параметр. Очевидно, что эквивалентность обоих видов усреднения возможна при условии,

что решение уравнений (5) фактически не будет зависеть от начальных условий, т.е. в процессе столкновений система должна «забыть» своё начальное положение. Имеется другое важное свойство эргодической системы. Если взять в начальный момент времени $t = 0$ некоторую ячейку фазового пространства $\delta\Gamma_0$ правильной формы, то с течением времени она может расплыться по всему фазовому пространству и принять причудливую форму типа амёбы (рис. 3 [10]). При

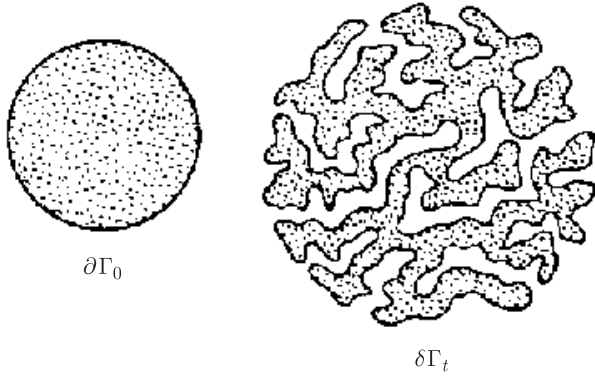


Рис. 3. Расплывание элемента фазового пространства

этом, как будет показано ниже, $\delta\Gamma_0 = \delta\Gamma_t$, т.е. объём ячейки фазового пространства сохраняется. Растекание означает, что точки, близко расположенные в начальный момент, с течением времени могут удаляться друг от друга настолько, что их движение будет независимым. Способность фазовой ячейки растекаться в фазовом пространстве и связанное с этим возникновение независимого движения точек принято называть перемешиванием. Перемешивание характерно для неустойчивых систем, в которых близкие вначале траектории с течением времени быстро удаляются друг от друга. При этом, если фазовое пространство системы является конечным, то фазовые траектории сильно в нём запутываются. Связь неустойчивости движения с явлением перемешивания впервые рассматривалась Н.С.Крыловым [17]. Перемешивание является достаточным, но не необходимым условием эргодичности системы. Эргодичностью обладает более широкий класс движений. Для этого необходимо лишь, чтобы траектории достаточно полно заполняли поверхность постоянной энергии. Этим свойством обладают почти все системы, совершающие финитное движение. Это можно понять из рис. 4. В эргодическом случае без перемешивания (периодическое движение) траектория последовательно заполняет фазовое пространство (рис. 4) [10]. При перемешивании фазовое пространство тоже заполняется, но иным (непериодическим) способом (рис. 4). Сначала за некоторое время T система достаточно равномерно покрывает сеткой траекторий всё фазовое пространство. Через время $2T$ это явление примерно повторится, таким образом, что размеры ячеек сетки окажутся приблизительно в два раза меньше. Таким образом, мы должны воспринять тот факт, что при решении системы уравнений (5), описывающих динамику систем многих частиц, их движение может происходить по случайным траекториям, причём траектории достаточно полно заполняют фазовое пространство. Это явление называется динамической стохастичностью. Также употребляются термины — хаос, нерегулярное движение. Явление хаоса присуще только нелинейным системам. Ниже мы вернёмся к рассмотрению этого явления.

вание является достаточным, но не необходимым условием эргодичности системы. Эргодичностью обладает более широкий класс движений. Для этого необходимо лишь, чтобы траектории достаточно полно заполняли поверхность постоянной энергии. Этим свойством обладают почти все системы, совершающие финитное движение. Это можно понять из рис. 4. В эргодическом случае без перемешивания (периодическое движение) траектория последовательно заполняет фазовое пространство (рис. 4) [10]. При перемешивании фазовое пространство тоже заполняется, но иным (непериодическим) способом (рис. 4). Сначала за некоторое время T система достаточно равномерно покрывает сеткой траекторий всё фазовое пространство. Через время $2T$ это явление примерно повторится, таким образом, что размеры ячеек сетки окажутся приблизительно в два раза меньше. Таким образом, мы должны воспринять тот факт, что при решении системы уравнений (5), описывающих динамику систем многих частиц, их движение может происходить по случайным траекториям, причём траектории достаточно полно заполняют фазовое пространство. Это явление называется динамической стохастичностью. Также употребляются термины — хаос, нерегулярное движение. Явление хаоса присуще только нелинейным системам. Ниже мы вернёмся к рассмотрению этого явления.

I.1.2. Уравнение Лиувилля. В I.1.1 было отмечено, что объём ячейки фазового пространства сохраняется. Это свойство доказывается теоремой Лиувилля, согласно которой для систем, подчиняющихся динамическим уравнениям Гамильтона (5), фазовый объём остаётся постоянным при движении системы. То есть, если в начальный момент времени фазовые точки $x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0$ непрерывно заполняли некоторую область начальных значений Γ_0 в фазовом пространстве, а в момент времени t они заполняют область Γ_t , то соответствующие фазовые объёмы

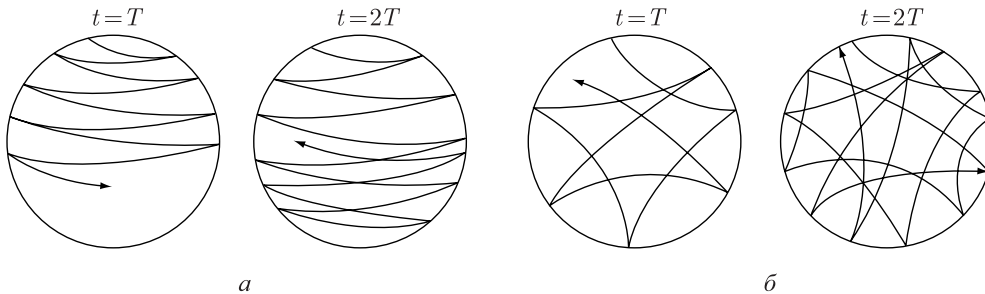


Рис. 4. Различие между регулярным эргодическим (а) и перемешивающим (б) движениями

равны между собой:

$$\int_{\Gamma_0} dx_1^0, dx_2^0, \dots, dx_N^0 = \int_{\Gamma_t} dx_1, dx_2, \dots, dx_N. \quad (6)$$

Доказательство можно произвести с помощью замены переменных интегрирования x_1, x_2, \dots, x_N на $x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0$ в правой части этого равенства [11]:

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma_t} dx_1, dx_2, \dots, dx_N &= \\ &= \int_{\Gamma_0} \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} dx_1^0, dx_2^0, \dots, dx_N^0, \end{aligned}$$

где $\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)/\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)$ — якобиан преобразования, имеющий вид функционального определителя с элементами $\partial x_i/\partial x_k^0$. Чтобы доказать теорему, нужно показать, что этот якобиан равен единице. Воспользуемся свойством определителей

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} = \frac{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)},$$

где x'_1, x'_2, \dots, x'_N — значения координат и импульсов в произвольный момент времени t' . Продифференцируем это тождество по t , считая t' постоянным:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} &= \\ &= \frac{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)}. \end{aligned}$$

Отсюда, полагая $t' = t$, будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} &= \\ &= \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_i}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \mathbf{r}_i} \right), \end{aligned}$$

т. е. отличный от нуля результат в правой части дают лишь члены якобиана, расположенные на главной диагонали. Но в силу уравнений (5) сумма в правой части этого выражения равна нулю, так как

$$\frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_i}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} = 0.$$

Таким образом, производная по времени от якобиана преобразования равна нулю, а якобиан с учётом условия $(x_1, x_2, \dots, x_N) \rightarrow (x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0)$ при $t \rightarrow 0$ равен единице. Из теоремы (6), как следствие, получается уравнение Лиувилля для функции распределения $D_N(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Если сохраняется фазовый объём, то должна сохраняться

и плотность вероятности распределения систем (фазовых точек) в этом объёме. Условие сохранения можно записать в виде уравнения неразрывности в фазовом пространстве,

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (D_N \dot{\mathbf{r}}_i) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} (D_N \dot{\mathbf{p}}_i) \right] = 0, \quad (7)$$

т. е. ансамбль систем можно рассматривать как жидкость с плотностью D_N и вектором скорости течения $\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_N$. Продолжая аналогию с жидкостью, учтём, что сумма по $i = 1, 2, \dots, N$ в левой части равенства (7) является оператором дивергенции в $6N$ -мерном фазовом пространстве. В связи с тем, что оператор равен нулю, движение фазовой «жидкости» несжимаемо, также, как движение обычной несжимаемой, жидкости в трёхмерном пространстве, скоростью которой \mathbf{V} подчиняется уравнению с $\text{div } \mathbf{V} = 0$. Если продифференцировать произведение функций в уравнении неразрывности и учесть условия сохранения фазового объёма (6), а также исключить величины $\{\dot{\mathbf{r}}_i, \dot{\mathbf{p}}_i\}$, согласно уравнениям (5), то получим уравнение Лиувилля

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_N}{\partial t} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H_D}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \equiv \\ &\equiv \{H_N, D_N\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где сумма в правой части записывается в виде скобок Пуассона $\{H_N, D_N\}$. Это уравнение является основным для построения равновесных и неравновесных классических ансамблей; оно даёт принципиальную возможность вычислять D_N в любой момент времени t , если она известна в моменты времени t_0 (начальный момент времени $t = t_0$ не отличается от начального момента времени $t = 0$). Можно ожидать в соответствии с эргодической теорией, что любые начальные распределения будут с течением времени приближаться к равновесному распределению за время релаксации, т. е. за тот промежуток времени, в течение которого должен обязательно произойти переход к статистическому равновесию. Поэтому общей задачей в физике жидкостей и газов является отыскание приближённых законов перехода к равновесию и, естественно, определение макроскопических равновесных параметров. Употребление в этой формулировке слова «приближённых» подчёркивает, что не следует стремиться к получению точного решения для D_N . Последнее связано с решением уравнения (8), что является непреодолимой математической задачей и не очень нужной, поскольку необходимо вычислить лишь некоторые средние макроскопические величины.

I.1.3. Цепочка уравнений для s -частичных функций распределения. Будем исходить из представления, что в большинстве случаев интересующие нас макроскопические величины зависят не от всей функции распределения D_N в Γ -пространстве, а от вероятностей того, что в некотором элементе объёма dx_1 фазового пространства находится одна частица, в элементе объёма dx_1, dx_2 — две частицы, в элементе объёма dx_1, dx_2, \dots, dx_s — s частиц, независимо от положения других частиц, причём $s \ll N$. Такое сокращённое описание системы будет определяться частичными функциями распределения, которые получаются интегрированием D_N по всем переменным, кроме x_1, x_2, \dots, x_s :

$$V^{-s} F_s(x_1, x_2, \dots, x_s; t) = \int D_N(x_1, x_2, \dots, x_N; t) dx_{s+1} \dots dx_N, \quad (9)$$

где $F_s(x_1, x_2, \dots, x_N; t)$ — функция распределения, определённая таким образом, что

$$V^{-s} F_s(x_1, x_2, \dots, x_N; t) dx_1, dx_2, \dots, dx_s$$

даёт вероятность того, что в момент времени t динамические состояния данной группы частиц находятся соответственно в бесконечно малых фазовых объёмах dx_1, dx_2, \dots, dx_s . Интегрирование ведётся по объёму Γ_{N-s} -пространства. Чтобы получить систему уравнений для частичных функций распределения нужно конкретизировать вид гамильтониана системы.

Мы будем пользоваться общепринятой формой гамильтониана в виде суммы трёх слагаемых: K — кинетической энергии системы N частиц массы m_i , потенциальной энергии частиц во внешнем поле $U_i(\mathbf{r}_i)$ и потенциальной энергии взаимодействия частиц в виде (1):

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + U_i(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (10)$$

Гамильтониан (10) и другие приведённые выше величины записаны в форме, соответствующей системе одинаковых частиц. Отметим, что для одинаковых частиц функция распределения D_N должна быть симметричной функцией координат x_1, x_2, \dots, x_N . Требование симметричности не противоречит уравнению Лиувилля (8), поскольку гамильтониан (10) также симметричен. При выводе общих уравнений проще рассматривать систему одинаковых частиц, а, затем, достаточно просто можно провести обобщение результатов на систему частиц разных сортов. Интегрируя уравнение Лиувилля по x_{s+1}, \dots, x_N и учитывая при этом

вид гамильтониана (10) и определение s -частичной функции распределения (9), находим [3]

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U_i}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{1 \leq i < j \leq s} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] F_s = \\ & = \frac{N}{V} \left(1 - \frac{s}{N} \right) \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial \Phi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d^3 r_{s+1} d^3 p_{s+1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Как видно, мы имеем дело с цепочкой уравнений, где уравнение для F_s содержит ещё и функцию распределения F_{s+1} . Физически это означает незамкнутость любой группы из s частиц, взаимодействующих с остальными $N - s$ частицами. Последнее уравнение системы при $s = N$ является замкнутым и тождественным уравнению Лиувилля (8). Уравнения (11) были выведены Боголюбовым и чуть позже и независимо Борном, Грином, Кирквудом, Ивоном, поэтому в литературе их называют уравнениями ББГКИ. Как уже отмечалось, нас будут интересовать группы с ограниченным числом частиц, когда можно пренебречь отношением s/N . Отсюда возникает задача нахождения асимптотических выражений для F_s при $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$, так что концентрация частиц $n = N/V$ остаётся постоянной величиной. Определённые таким образом асимптотические функции распределения F_s будут описывать реальные системы с весьма большим конечным числом частиц, находящихся в большом, но конечном макроскопическом объёме. Для макроскопического описания состояния системы многих частиц, вообще говоря, достаточно знать две первые функции распределения $F_1(x_1, t)$ и $F_2(x_1, x_2, t)$. Например, в равновесном случае, используя те же приёмы вычислений, что и при выводе цепочки уравнений ББГКИ (11), для средней энергии системы будем иметь

$$\begin{aligned} \langle H_N \rangle &= \int H_N D_N dx_1 dx_2 \dots dx_N = \\ &= \frac{N}{V} \int \frac{p^2}{2m} F_1(x_1) dx_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int \Phi_{12}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2. \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогичная ситуация имеет место и для других равновесных и неравновесных макроскопических параметров. Таким образом, если удастся вычислить функции F_1 и F_2 , то можно определить все макроскопические свойства системы многих частиц. Решение проблемы упрощается, ес-

ли в уравнениях присутствует малый параметр. Как уже отмечалось, такой параметр существует, если система представляет собой достаточно разреженный газ, в котором средняя кинетическая энергия гораздо больше потенциальной энергии. Для выделения малого параметра запишем систему уравнений ББГКИ в безразмерной форме. Для этого введём безразмерные переменные: $t' = t/\tau$, где τ — характерный масштаб времени — время пробега частицы на характерном среднем расстоянии между частицами $n^{-1/3}$. Для определения τ нам потребуется скорость свободного движения частиц до столкновения, которую можно отождествить со средней тепловой скоростью частиц $v_T = (3kT/m)^{1/2}$. Тогда $\tau = n^{-1/3}/v_T$. С учётом этих рассуждений, введём безразмерную координату $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/n^{-1/3}$ и безразмерный импульс $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/mv_T$ ($i = 1, 2, \dots, s$). Учитывая, что потенциал $\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ отличен от нуля только при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < r_0$, где r_0 — эффективный радиус взаимодействия между частицами, вместо элемента объёма d^3r_{s+1} в правой части системы уравнений (11) удобно ввести безразмерную величину $d\mathbf{r}'_{s+1} = d\mathbf{r}_{s+1}/r_0^3$. Для потенциальной энергии Φ_{ij} введём характерную величину Φ_0 , так что $\Phi'_{ij} = \Phi_{ij}/\Phi_0$. Для потенциала внешних сил характерную величину обозначим через U_0 . Кроме того, заметим, что $F_{s+1}d^3\mathbf{p}_{s+1}$ имеет ту же размерность, что и F_s , равную $[p]^{-3s}$. Последнее следует из определения (9). С учётом всех указанных обстоятельств безразмерная форма уравнений (11) будет иметь вид [7]

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t'} + \sum_{i=1}^s \left(\mathbf{p}'_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_i} - \frac{U_0}{3kT} \frac{\partial U'_i}{\partial \mathbf{r}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\Phi_0}{3kT} \sum_{1 \leq i < j \leq s} \frac{\partial \Phi'_{ij}}{\partial \mathbf{r}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} \right] F'_s = \\ & = \frac{\Phi_0}{3kT} nr_0^3 \sum_{i=1}^s \int \frac{\partial \Phi'_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}'_i} \cdot \frac{\partial F'_{s+1}}{\partial \mathbf{p}'_i} d^3r'_{s+1} d^3p'_{s+1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Как видно, это уравнение содержит, три безразмерных параметра $U_0/3kT$, $\Phi_0/3kT$ и nr_0^3 . Параметр $U_0/3kT$ характеризует вклад внешней силы, которая действует на каждую частицу в отдельности и поэтому существенных трудностей при решении уравнений (13) этот вклад не даёт. Принципиальное значение для возможности решения системы уравнений (13) имеют два других параметра $\Phi_0/3kT$ и nr_0^3 , если хотя бы один из них мал. В случае разреженного газа среднее расстояние между частицами $n^{-1/3}$ гораздо больше радиуса действия сил r_0 , следовательно, в этом случае малым параметром является nr_0^3 . При этом

взаимодействие может быть сильным, но короткодействующим, т. е. $\Phi_0/kT \sim 1$. Термин «короткодействующий» относится к потенциалам, которые при $r \rightarrow \infty$ достаточно быстро стремятся к нулю (по крайней мере, как r^{-n} , где $n \geq 3$). Типичным примером является потенциал Леннард-Джонса (рис. 5):

$$\Phi(r) = 4\Phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (14)$$

Он содержит два параметра r_0 и Φ_0 . При $r = r_0$ функция $\Phi(r)$ обращается в нуль. Параметр Φ_0 определяет глубину минимума функции $\Phi(r)$. Па-

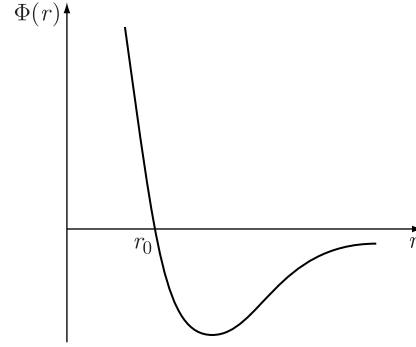


Рис. 5. Потенциал Леннард-Джонса

раметр r_0 в данном случае можно принять за эффективный радиус взаимодействия между частицами. Потенциалы такого типа характерны для сил взаимодействия между нейтральными частицами — атомами и молекулами. Слабое взаимодействие реализуется, если малым параметром является Φ_0/kT .

Особый интерес представляет случай, когда $\Phi_0/kT \ll 1$, но в сфере взаимодействия находится много частиц, так что $nr_0^3 \gg 1$. Такая ситуация характерна для систем, где силы взаимодействия между частицами являются дальнodelствующими, например, для плазмы, где заряженные частицы взаимодействуют по закону Кулона. Здесь требуется обсудить физический смысл величины r_0 . Сам по себе кулоновский потенциал не содержит параметра, который можно принять за радиус взаимодействия между заряженными частицами. Однако в плазме каждая заряженная частица окружена «атмосферой» с избытком частиц противоположного знака, экранирующих электрическое поле частицы. Расстояние, на котором происходит экранирование — порядка пространственного масштаба разделения зарядов и равно, как будет показано ниже, $r_D = (kT/4\pi e^2 n)^{1/2}$. Это расстояние представляет собой эффективный радиус действия сил и называется дебаевским радиусом. На расстоянии

$\sim r_D$ параметр в правой части уравнения (13) с учётом соотношения для r_D будет равен

$$nr_0^3 \cdot \frac{\Phi_0}{kT} = nr_D^3 \frac{e^2}{n^{-1/3} kT}, \quad (15)$$

где принято $\Phi_0 \sim e^2/n^{-1/3}$. Это условие выполняется для газовой плазмы во многих практически важных случаях. Случай, когда $\Phi_0/kT \ll 1$ и $nr_0^3 \sim 1$, соответствует слабому взаимодействию между частицами. Такая ситуация возникает обычно для квантовых систем.

I.1.4. Термодинамика плотных нейтральных газов. В равновесии функция распределения D_N не зависит от времени, поэтому в уравнении Лиувилля (8) скобки Пуассона будут равны нулю. Это означает, что D_N является функцией гамильтониана H . Явный вид этой функции был установлен Гиббсом и называется распределением Гиббса или каноническом распределением:

$$D_N = \frac{1}{Z_N} \exp \{-\beta H\}, \quad (16)$$

где для удобства введено обозначение $\beta = 1/kT$. Выражение для множителя Z_N , называемого статистической суммой канонического ансамбля, получается из условия нормировки (16):

$$Z_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \times \int_V \exp \{-\beta H\} d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 d^3p_N. \quad (17)$$

Здесь интеграл поделён на размер элементарной фазовой ячейки $(2\pi\hbar)^{3N}$ и величину $N!$, исключающую тождественные перестановки частиц. Если взять гамильтониан в виде (10) и выполнить простое интегрирование по импульсам, то будем иметь

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{1 \leq i \leq N} U_i(\mathbf{r}_i) - \beta \sum_{1 \leq i \leq N} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} d^3r_1 \dots d^3r_N, \quad (18)$$

где $\lambda = (2\pi\hbar^2\beta/m)^{1/2}$ — длина волны де Бройля. Основной задачей в равновесной статистической механике является вычисление статистической суммы Z_N , от которой зависят термодинамические величины. В классической механике это связано с вычислением интеграла (18) по конфигурационному пространству $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Чтобы упростить задачу, потенциал внешнего поля U_i обычно не рассматривается, поскольку внутренние статистические свойства системы зависят от по-

тенциала взаимодействия между частицами Φ_{ij} . Таким образом, проблема изучения равновесных свойств классических жидкостей и газов заключается в возможности вычисления конфигурационного интеграла

$$Q_N = \int_V \exp \left\{ -\beta \sum_{1 \leq i \leq N} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} d^3r_1 \dots d^3r_N = \lambda^{3N} N! Z_N \quad (19)$$

при заданном потенциале взаимодействия. Заметим, что в отсутствии взаимодействия, когда $\Phi_{ij} = 0$, конфигурационный интеграл равен V^N , и $Z_N = V^N/\lambda^{3N} N!$ представляет собой статистическую сумму идеального газа. Если воспользоваться известной термодинамической формулой

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{\beta, N}, \quad (20)$$

то получим уравнение состояния идеального газа $\beta p = N/V$. Интеграл (19) не удаётся вычислить точно даже для случая потенциала твёрдых сфер:

$$\Phi(r) = \infty, \quad r \leq \sigma; \quad \Phi(r) = 0, \quad r > \sigma, \quad (21)$$

где σ — диаметр сферы. Эффективный приближённый метод вычисления конфигурационного интеграла разработан Дж. Майером [21]. Теория Майера основана на групповых разложениях, комбинаторных методах и диаграммной технике. Майер ввёл функцию

$$f_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \exp \{-\beta \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\} - 1. \quad (22)$$

В соответствии со свойствами потенциальной энергии взаимодействия двух частиц, функции f_{ij} весьма малы при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > r_0$, стремятся к -1 при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| < r_0$ и являются ограниченными во всей области расстояний. Подынтегральное выражение в конфигурационном интеграле можно разложить по группам из одной, двух, трёх и т. д. частиц:

$$\begin{aligned} Q_N &= \int_V d^3r_1 \dots d^3r_N \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) = \\ &= \int_V d^3r_1 \dots d^3r_N [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N-1,N}) + \\ &\quad + (f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13} + \dots)]. \end{aligned} \quad (23)$$

Как видно, здесь имеется возможность учитывать не только парные, но и взаимодействия трёх и более частиц. Общая структура выражения (23) и разбиение частиц по группам приобретает наглядный вид, если каждой группе частиц сопоставить диаграмму. Каждой из координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ приведём в соответствие пронумерованную жирную точку, а каждому множителю f_{ij} — линию,

соединяющую i -ю и j -ю точки. Тогда интеграл (23) можно представить в диаграммной записи:

$$Q_N = \int_V d^3 r_1 \dots d^3 r_N \times \\ \times \left[1 + \left(\bullet \text{---} \bullet + \dots + \overset{N-1}{\bullet} \text{---} \overset{N}{\bullet} \right) + \left(\overset{2}{\bullet} \text{---} \overset{1}{\bullet} + \overset{1}{\bullet} \text{---} \overset{2}{\bullet} + \overset{3}{\bullet} \text{---} \overset{1}{\bullet} + \overset{2}{\bullet} \text{---} \overset{3}{\bullet} + \dots \right) + \dots \right]. \quad (24)$$

Диаграммы могут быть разделены на связные, т. е. такие, в которых все точки связаны друг с другом линиями, и несвязные, в которых имеются изолированные друг от друга группы точек или отдельные точки. Под знаком интеграла (24) изображены только связные диаграммы. Однако здесь имеются и несвязные диаграммы, например,

$$f_{12} f_{34} f_{45} = \overset{4}{\bullet} \text{---} \overset{3}{\bullet} \text{---} \overset{2}{\bullet} \text{---} \overset{1}{\bullet}, \quad (25)$$

где частицы 1, 2 и 3, 4, 5 не связаны друг с другом. Связные диаграммы для одной и той же группы частиц могут отличаться друг от друга по топологии их построения. В первой круглой скобке под знаком интеграла (24) присутствуют топологически одинаковые диаграммы, они отличаются только нумерацией точек и дают одинаковые вклады в интеграл. Во второй скобке три первые диаграммы топологически одинаковы — третья диаграмма имеет другую топологию и даёт в интеграл вклад, отличный от трёх первых диаграмм. Будем называть k -группой любую k -частично связную диаграмму и введём понятие группового интеграла $b_k(V, T)$, определив его как произведение нормирующего множителя $1/k!V\lambda^{3k-3}$ на сумму интегралов, соответствующих всем различным k -группам. В этом определении различными k -группами считаются как диаграммы, отличающиеся своей топологией, так и диаграммы, отличающиеся нумерацией точек. При $k = 1$ диаграмма (\bullet) является 1-группой, и соответственно этому

$$b_1 = \frac{1}{V} \int_V d^3 r_1 = 1. \quad (26)$$

диаграмма $1 \bullet \text{---} \text{---} \bullet 2$ является 2-группой, соответственно,

$$b_2 = \frac{1}{2!V\lambda^3} \int_V d^3 r_1 d^3 r_2 f_{12} = \frac{1}{2!\lambda^3} \int d^3 r_{12} f_{12}(|\mathbf{r}_{12}|). \quad (27)$$

Последний интеграл получен при переходе к координатам центра инерции $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ и относительному радиусу-вектору $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Четыре 3-группы присутствуют под знаком интеграла (24)

во второй круглой скобке, и групповой интеграл b_3 равен

$$b_3 = \frac{1}{3!V\lambda^6} \int_V d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 (f_{12} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{23} f_{13}). \quad (28)$$

При $k = 4$ существует уже 38 связных групп, т. е. по мере рассмотрения групп старших порядков, проблема вычисления соответствующих групповых интегралов существенно усложняется. Групповые интегралы обладают двумя важными свойствами. Первое из них заключается в том, что $b_k(V, T)$ есть величина безразмерная. Второе свойство связано с существованием для $b_k(V, T)$ конечного предела при $V \rightarrow \infty$, поскольку из k интегрирований лишь одно ведётся по конечному объёму V . Остальные $k - 1$ интегрирований можно осуществить для бесконечных объёмов, так как все множители $f_{ij} \rightarrow 0$ при $|\mathbf{r}_{ij}| \gg r_0$. Поэтому групповые интегралы b_k можно считать независимыми от V . Любая N -частичная диаграмма представляет собой произведение нескольких групп, с числом точек не превышающих N . Например, пятичастичная диаграмма (25) является произведением двух связных групп — двухчастичной и трёхчастичной. Если число k -групп есть m_k , то имеет место соотношение

$$\sum_{k=1}^N k \cdot m_k = N. \quad (29)$$

Для того же примера (25) из (29) следует, что $m_1 = m_4 = m_5 = 0$, $m_2 = m_3 = 1$. Ясно также, что если $m_N = 1$, то все остальные $m_k = 0$. Заданный набор целых чисел $\{m_k\}$, удовлетворяющих условию (29), определяет некоторую диаграмму не единственным способом, так как существует много способов построить k -группу, а также много способов распределения частиц по группам. Во второй круглой скобке выражения (24) первые три диаграммы построены одним способом (три частицы и две линии), третья диаграмма построена другим способом (три частицы — три линии), кроме того, в первых трёх диаграммах частицы размещены тремя различными способами. Таким образом, набор целых чисел $\{m_k\}$ определяет некоторую совокупность диаграмм. Исходя из характера разложения (23), можно символически записать выражение для k -частичного группового интеграла,

$$b_k = \frac{1}{V k! \lambda^{3k-3}} \int_V d^3 r_1 \dots d^3 r_k \sum_{1 \leq i < j \leq k} \prod f_{ij}, \quad (30)$$

где сумма берётся по всем произведениям, относящимся к одной и той же группе. В каждый член подынтегрального выражения группового интеграла входит произведение не менее $k - 1$ и не

более $k(k-1)/2$ функций f_{ij} . Конфигурационный интеграл можно выразить через групповые интегралы [21]

$$Q_N = N! \lambda^{3N} \sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{1}{m_k!} \left(\frac{V b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k}, \quad (31)$$

где суммирование производится по всем наборам чисел m_k с учётом условия (29). Отсюда для статистической суммы (17) будем иметь

$$Z_N = \sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{1}{m_k!} \left(\frac{V b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k}. \quad (32)$$

Однако из-за условия (29) и сложной структуры пользоваться этим выражением затруднительно. Переход к статистической сумме большого канонического ансамбля Z_G позволяет освободиться от условия (29) и получить простое выражение

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_k\}} \frac{z^N}{m_k!} \prod_{k=1}^N \left(\frac{V b_k}{\lambda^3} \right)^{m_k} = \\ &= \exp \left\{ \frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} z^k b_k \right\}, \end{aligned} \quad (33)$$

где $z = \exp(\beta\mu)$ — активность, μ — химический потенциал. Через большую статистическую сумму выражаются все термодинамические параметры. Для давления и плотности частиц, учитывая (33), имеем, соответственно,

$$p = \frac{1}{\beta V} \ln Z_G = \frac{1}{\beta \lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} z^k b_k, \quad (34)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V} \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial z} \right)_{\beta, V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} k z^k b_k. \quad (35)$$

Выражения (34) и (35) описывают в параметрической форме уравнение состояния неидеальных газов и простых жидкостей. Если исключить параметр z , то получим уравнение состояния в форме так называемого вириального разложения [21]:

$$\beta \frac{pV}{N} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left(\frac{N \lambda^3}{V} \right)^{k-1}. \quad (36)$$

Связь между коэффициентами a_k и b_k устанавливается подстановкой в (36) выражений (34) и (35) и приравниванием коэффициентов при одинаковых степенях z . Например,

$$a_1 = b_1, \quad a_2 = -b_2, \quad a_3 = 4b_2^2 - 2b_3. \quad (37)$$

Таким образом, все вириальные коэффициенты a_k могут быть выражены через предельные значения групповых интегралов при $V \rightarrow \infty$. Вычислим

приближённо a_2 , пользуясь характерной особенностью потенциалов для короткодействующих взаимодействий. Из (27) имеем

$$\begin{aligned} -a_2 = b_2 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \left[\int_0^{\sigma} (e^{-\beta\Phi_{12}} - 1) r^2 dr + \right. \\ &\quad \left. + \int_{\sigma}^{\infty} (e^{-\beta\Phi_{12}} - 1) r^2 dr \right]. \end{aligned}$$

Считая частицу абсолютно твёрдой сферой с радиусом $\sigma/2$, воспользуемся в первом интеграле потенциалом (21); во втором интеграле разложим экспоненту $e^{-\beta\Phi_{12}} \simeq 1 - \beta\Phi_{12}$, пользуясь тем, что силы притяжения для характерного потенциала типа (14) малы. В этом случае будем иметь

$$b_2 = \frac{1}{\lambda^3} (\beta a - b),$$

где величины $b = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3$ — учетверённый объём частицы — и

$$a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} |\Phi_{12}(|r|)| r^2 dr$$

связаны, соответственно, с собственным объёмом частиц и средним значением потенциальной энергии сил притяжения между частицами. Таким образом, при учёте только парных взаимодействий, принимая во внимание (36) и (37), имеем

$$\frac{\beta pV}{N} = 1 + \frac{Nb}{V} - \beta a \frac{N}{V}. \quad (38)$$

Отсюда можно получить интерполяционную формулу, описывающую приближённо не только свойства неидеального газа, но и жидкости. Для этого произведём в (38) замену

$$1 + \frac{Nb}{V} \simeq \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)^{-1},$$

которая грубо учитывает малую сжимаемость жидкости: при $p \rightarrow \infty$, $V \rightarrow Nb$. Нетрудно заметить, что при такой замене получается уравнение Ван-дер-Ваальса.

В настоящее время известны семь первых вириальных коэффициентов. Из них a_2 , a_3 , и a_4 выражаются через элементарные функции. Коэффициенты более высокого порядка получены с использованием аналитического и численного интегрирования, а также методом Монте-Карло. Известные семь вириальных коэффициентов имеют следующие численные значения [32]:

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{b}{\lambda^3}, \quad a_3 = 0,625 \left(\frac{b}{\lambda^3} \right)^2, \\ a_4 &= 0,28695 \left(\frac{b}{\lambda^3} \right)^3, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_5 &= (0,1103 \pm 0,0003) \left(\frac{b}{\lambda^3} \right)^4, \\
a_6 &= (0,0386 \pm 0,0004) \left(\frac{b}{\lambda^3} \right)^5, \\
a_7 &= (0,0138 \pm 0,0004) \left(\frac{b}{\lambda^3} \right)^6,
\end{aligned} \quad (39)$$

Существует также оценка $a_8 \simeq 0,004(b/\lambda^3)^7$. Уравнению состояния в виде вириального ряда по плотности (36) можно дать относительно простую физическую интерпретацию, рассматривая взаимное расположение частиц как функцию температуры и плотности. По мере уменьшения температуры и возрастания плотности в газах будут образовываться группы из двух, трёх и т.д. частиц, до тех пор пока не возникнет жидкая фаза, в которой все частицы будут связаны друг с другом. На рис. 6 приведена диаграмма

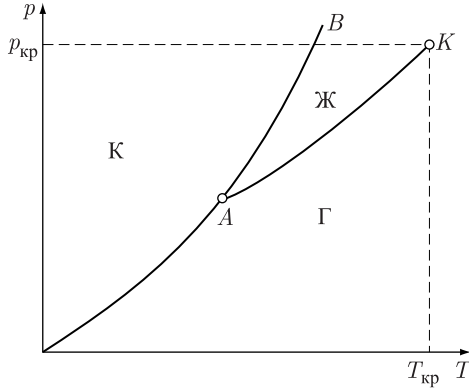


Рис. 6. Диаграмма агрегатных состояний равновесной однокомпонентной системы в p, T — координатах

состояний для однокомпонентной системы простейшего вида с одной кристаллической фазой и одной тройной точкой A , в которой возможно равновесное сосуществование газовой, жидкой и кристаллической фаз. В критической точке K имеет место равновесное сосуществование газа (пара) и жидкости при наступлении тождественности этих фаз. Здесь возникает вопрос, какие области агрегатных состояний вещества и насколько точно можно описать на диаграмме рис. 6 с помощью вириального разложения (36). Ясно, что любое разложение по плотности (если считать плотность малым параметром) не годится для описания твёрдого тела. Поэтому вблизи кривых AO и AB разложение (36) не применимо. Это можно подтвердить следующей оценкой: из модели твёрдых сфер следует, что регулярная (кристаллическая) плотная упаковка соответствует значениям величины $nb/4 = 0,7505$: в этом случае второй и седьмой коэффициенты (39) ряда (36) соответственно равны ~ 3 и ~ 10 , откуда

можно предполагать, что ряд расходится. Из той же модели твёрдых сфер следует, что область существования жидкой фазы, ограниченной кривой AK , характеризуется значением параметра $nb = 1,8518$. Эта величина соответствует минимальному объёму и максимальному отношению $p/nkT = 10,3$, при которых устойчива жидкая фаза. Тогда второй и седьмой члены ряда (39) соответственно равны 1,8518 и 0,5564, что указывает на возможность сходимости всего ряда. Однако, Майер и другие авторы не смогли на основе разложения (36) доказать существования конденсации в критической точке K . Расчёты с использованием вириального ряда (36) показывают также, что в области температур ниже критической значения термодинамических параметров могут заметно отличаться от экспериментальных, и это отличие возрастает с ростом плотности. В следующем параграфе мы рассмотрим другой подход в статистической теории плотных газов, не связанный непосредственно с необходимостью вычисления статистической суммы.

I.1.5. Функции распределения неидеальных газов. В I.1.2 было показано, что при потенциале взаимодействия (1) для описания состояния систем многих частиц достаточно знать две первые функции распределения $F_1(x_1; t)$, $F_2(x_1, x_2; t)$. В равновесном случае одночастичная функция распределения является максвелловской, и первый член выражения (12) для средней энергии системы равен энергии идеального газа. Поэтому для описания термодинамических свойств системы многих частиц необходимо знать только двухчастичную функцию распределения $F_2(x_1, x_2)$. Общее выражение для равновесной s -частичной функции распределения можно получить, если (16) подставить в (9) и проинтегрировать по импульсам $\mathbf{p}_{s+1} \dots \mathbf{p}_N$:

$$\begin{aligned}
F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) &= F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \times \\
&\times \frac{\beta}{(2\pi m)^{3s/2}} \prod_{1 \leq i \leq s} \exp\left(-\frac{\beta p_i^2}{2m}\right). \quad (40)
\end{aligned}$$

Здесь в правой части присутствует s -частичная функция распределения в координатном пространстве:

$$\begin{aligned}
F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) &= \\
&= \frac{V^s}{Q_N} \int_V \exp\left(-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}\right) d^3 r_{s+1} \dots d^3 r_N. \quad (41)
\end{aligned}$$

Цепочку уравнений для этих функций можно получить из цепочки уравнений (11) для равновесного случая. Для этого нужно воспользоваться

выражением (40), произвести векторное дифференцирование по \mathbf{p}_i и проинтегрировать по \mathbf{p}_{s+1} . В результате получим

$$\sum_{1 \leq i \leq s} \frac{\mathbf{p}_i}{m} \left\{ \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} + \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij} \right) F_s + \right. \\ \left. + \beta \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} F_{s+1} d^3 r_{s+1} \right\} = 0.$$

В силу независимости импульсов \mathbf{p}_i между собой выражение в фигурных скобках будет равно нулю, и мы приходим к цепочке уравнений Боголюбова для равновесных функций распределения в конфигурационном пространстве [3], [7]:

$$\frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_1} + \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left(\sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij} \right) F_s + \\ + \beta \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} F_{s+1} d^3 r_{s+1} = 0. \quad (42)$$

Для короткодействующего потенциала, где имеется эффективный радиус взаимодействия между частицами r_0 , в интегральном члене уравнений (42) возникает параметр nr_0^3 , который является малым для газов в обычных условиях. Формально решение цепочки уравнений можно искать в виде ряда по плотности

$$F_s = F_s^{(0)} + F_s^{(1)} + F_s^{(2)} + \dots \quad (43)$$

Подставив это разложение в уравнение (42) и собрав члены при одинаковых плотностях, получим

$$\frac{\partial F_s^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \beta F_s^{(0)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij} = 0, \quad (44)$$

$$\frac{\partial F_s^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \beta F_s^{(1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij} + \\ + \beta \int \frac{\partial \Phi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} F_{s+1}^{(0)} d^3 r_{s+1} = 0.$$

Внешнее поле мы не будем рассматривать, поскольку оно не вносит принципиальных изменений в характер преобразований. Из первого уравнения этой системы непосредственно получается нулевое приближение:

$$F_s^{(0)} = \gamma_s^{(0)} \exp \left(-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij} \right).$$

Для определения константы $\gamma_s^{(0)}$ воспользуемся определением (41). Если все $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow \infty$, то $\Phi_{ij} \rightarrow 0$, $Q_N \rightarrow V^N$, поэтому $F_s \rightarrow 1$ и, следовательно, $\gamma_s^{(0)} = 1$. Выпишем выражения для двухча-

стичной и трёхчастичной функций распределения в нулевом приближении:

$$F_2^{(0)} = \exp(-\beta \Phi_{12}), \quad (45)$$

$$F_3^{(0)} = \exp[-\beta(\Phi_{12} + \Phi_{13} + \Phi_{23})], \quad (46)$$

Подставляя $F_s^{(0)}$ во второе уравнение системы (44), получаем при $s = 2$ замкнутое уравнение для двухчастичной функции распределения. Заметим, что это уравнение можно записать в форме

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left[F_2^{(1)} \exp(-\beta \Phi_{12}) - \int d^3 r_3 e^{-\beta(\Phi_{13} + \Phi_{23})} \right] = 0,$$

откуда

$$F_2^{(1)} \exp(\beta \Phi_{12}) = \int d^3 r_3 e^{-\beta(\Phi_{13} + \Phi_{23})} + \gamma_2^{(1)}.$$

Постоянная $\gamma_2^{(1)}$ определяется, если ввести функцию Майера (22), произвести замену координат $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 = \mathbf{r}'$ и воспользоваться условиями $F_2^{(1)}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, $f(|\mathbf{r}|) \rightarrow 0$ при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$. Тогда

$$\gamma_2^{(1)} = - \int \exp[-\beta \Phi(|\mathbf{r}'|)] d^3 r'$$

и

$$F_2^{(1)} = \exp[-\beta \Phi(|\mathbf{r}|)] \int f(|\mathbf{r}'|) f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3 r'. \quad (47)$$

Аналогично находятся и другие коэффициенты разложения (43). Подставляя (45) и (47) в (43), приходим к приближённому выражению для двухчастичной функции распределения:

$$F(r) \equiv F_2(|\mathbf{r}|) = \exp[-\beta \Phi(|\mathbf{r}|)] \times \\ \times \left\{ 1 + n \int f(|\mathbf{r}'|) f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3 r' + \dots \right\}. \quad (48)$$

Функцию $F_2(|\mathbf{r}|)$ называют бинарной или радиальной функцией распределения. Мы будем пользоваться последним названием. Формула для давления в зависимости от радиальной функции распределения имеет вид [25]

$$\beta p = n - \frac{2\pi n^2}{3} \beta \int_0^\infty \frac{d\Phi(r)}{dr} F(r) r^3 dr. \quad (49)$$

Если в (49) подставить выражение (48) и воспользоваться потенциалом твёрдых сфер, то получим два первых вириальных коэффициента (49).

Существует другой подход, позволяющий выразить уравнение состояния $p(n, \beta)$ через радиальную функцию распределения $F(r; n, \beta)$. Он основан на рассмотрении флуктуации числа частиц в некотором замкнутом объёме, находящемся внутри V . В результате устанавливается связь между

изотермической сжимаемостью системы и радиальной функцией распределения [26]:

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{\beta} = 1 + 4\pi n \int_0^{\infty} [F(r) - 1] r^2 dr. \quad (50)$$

Если функция $F(r; n, \beta)$ точная, то уравнения (49) и (50) должны давать одинаковую зависимость $p(n, \beta)$. Однако, если пользоваться приближёнными значениями $F(r; n, \beta)$, то результаты могут оказаться отличающимися друг от друга. В этом случае можно попытаться подчинить функции $F(r, n, \beta)$ дополнительным условиям согласования. Однако для этого нужно рассматривать, по крайней мере, трёхчастичные взаимодействия. Существует ещё одно важное обстоятельство, связанное с формулой (50). Сюда явным образом не входит потенциал взаимодействия $\Phi(r)$ и, следовательно, он, в принципе, может быть любым и определять вид радиальной функции $F(r, n, \beta)$.

Все предыдущие теоретические результаты относятся к случаю обычных неидеальных газов, когда цепочка уравнений (42) содержит малый параметр. Для жидкости необходим другой подход. Поиски эффективных методов расчёта радиальной функции $F_2(r) = F(r)$ является главной задачей статистической теории жидкости. При этом, естественно, возникает проблема обрыва цепочки уравнений (42) и получения замкнутого уравнения для функции $F(r)$. Простейший способ обрыва был предложен Кирквудом и заключается в аппроксимации трёхчастичной функции распределения произведением радиальных функций:

$$F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = F(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) F(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|). \quad (51)$$

Это приближение называется суперпозиционным. Смысл его заключается в том, что если записать

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = -\beta \ln F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = -\beta \sum_{1 \leq i < j \leq 3} \ln F(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

то $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ можно интерпретировать как «потенциал средней силы», который обладает такими же свойствами, как и основной потенциал взаимодействия (1). Исключая из второго уравнения цепочки (42) функцию F_3 и используя приближение (51), получаем нелинейное интегральное уравнение Боголюбова–Борна–Грина, связывающее функции $F(r)$ и $\Phi(r)$ [3, 25]. Однако, даже для простейшего вида потенциала взаимодействия твёрдых сфер (24), это уравнение можно решить только с помощью ЭВМ. Кроме того, полученные численные результаты уступают по точности результатам некоторых других теорий. Поэтому бо-

лее подробно указанную теорию мы здесь рассматривать не будем, а остановимся на двух других приближённых и интегральных уравнениях для функции $F(r)$, достаточно подробно изученных и считающихся наиболее точными. Это так называемое гиперцепное приближение и приближение Перкуса–Йевики [26, 33]. Оба уравнения можно получить из цепочки уравнений (42) с помощью суммирования бесконечной последовательности майеровских диаграмм, или функциональными методами. Однако, чтобы избежать сложных и громоздких вычислений, мы выберём менее строгий, но более простой путь вывода этих уравнений. С этой целью воспользуемся уравнением Орнштейна и Цернике [22]:

$$g(r) = C(r) + n \int C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) g(r') d^3 r', \quad (52)$$

где парная корреляционная функция,

$$g(r) = F(r) - 1, \quad (53)$$

связывается с другой радиальной функцией $C(r)$, называемой прямой корреляционной функцией. Зная $g(r)$, мы можем найти $C(r)$ и наоборот. С этой точки зрения введение $C(r)$ просто расширяет набор понятий, используемых при изучении свойств жидкости, не углубляя наши представления о ней. Однако, это расширение оказалось очень полезным промежуточным звеном при построении теории жидкости. Очевидно, что все три функции $F(r)$, $g(r)$ и $C(r)$ несут одинаковую информацию о структуре и термодинамических свойствах системы. Введём в дополнение к уравнению (52) ещё одну связь между прямой $C(r)$ и полной $g(r)$ корреляционными функциями:

$$C(r) = g(r) - \ln [1 + g(r)] - \beta \Phi(r). \quad (54)$$

Если это выражение подставить в формулу (52), то получим замкнутое гиперцепное уравнение для функции $F(r)$:

$$\ln F(r) + \beta \Phi(r) = n \int [F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - 1] \times \\ \times [F(r') - 1 - \ln F(r') - \beta \Phi(r')] d^3 r'. \quad (55)$$

Уравнение Перкуса–Йевики получается, если положить

$$C(r) = F(r) [1 - \exp(-\beta \Phi(r))], \quad (56)$$

что вместе с (52) приводит к уравнению

$$F(r) \exp(-\beta \Phi(r)) = 1 + n \int [F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - 1] F(r') \times \\ \times [1 - \exp(-\beta \Phi(r'))] d^3 r'. \quad (57)$$

При выборе соотношений типа (54), (56) нужно, естественно, руководствоваться определёнными

ми принципами. Во-первых, найденная из (55) и (57), или из других приближённых уравнений, функция $F(r)$ должна приводить к правильным значениям нескольких первых членов разложения (48). Во-вторых, функция $F(r)$ должна иметь правильное асимптотическое поведение при $r \rightarrow \infty$. Оказывается, что это поведение можно проверить с помощью точного результата, который заключается в том, что на основе выражения (41) получено асимптотическое значение функции $g(r)$ вдали от критической точки [33]:

$$g(r) = F(r) - 1 \rightarrow -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T^2 \Phi(r)$$

при $r \rightarrow \infty$, где $(\partial n / \partial p)_T$ — изотермическая сжимаемость среды, потенциал взаимодействия $\Phi(r)$ не должен зависеть от плотности. Всем этим тре-

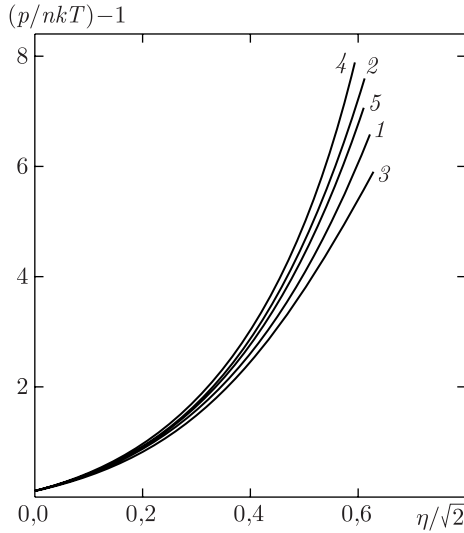


Рис. 7. Уравнение состояния системы твёрдых шаров [26]. 1 — теория Перкуса–Йевики, уравнение (49); 2 — теория Перкуса–Йевики, уравнение (50); 3 — гиперцепная теория, уравнение (49); 4 — гиперцепная теория, уравнение (50); 5 — расчёты по методу молекулярной динамики [31]

бованиям соотношения (55) и (57) удовлетворяют. Уравнение Перкуса–Йевики (57) проще гиперцепного уравнения (55) и может быть получено из последнего, если положить $\ln [F(r) \exp(\beta\Phi(r))] \simeq F(r) \exp[-\beta\Phi(r)] - 1$. Поэтому уравнение (57) изучено более подробно и для потенциала твёрдых сфер (21) допускает точное решение. Если ввести функцию

$$\tau(r) = rF(r) \exp(\beta\Phi(r)), \quad (58)$$

которая остаётся конечной при $r < \sigma$, то подстановка этой функции при потенциале (21) в урав-

нение (57) приводит к уравнению [26]

$$\tau(x) = \left[1 + 24\eta \int_0^1 \tau(x') dx' \right] x - 12\eta \int_0^1 \tau(x') dx' \int_{|x-x'|}^{x+x'} \Theta(t-1) \tau(t) dt, \quad (59)$$

где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда ($\Theta(x) = 0$ при $x < 0$ и $\Theta(x) = 1$ при $x > 0$) и введены безразмерные единицы длины и плотности:

$$x = \frac{r}{\sigma}, \quad \eta = \pi n \frac{\sigma^3}{6} < 1 \quad (60)$$

(для плотной упаковки шаров $\eta = 0,7405$). Решение уравнения (59) есть непрерывная кусочно-дифференцируемая функция с разрывами производных при целых значениях x . Поэтому задача сводится к нахождению из уравнения (59) последовательности функций $\tau_n(x)$, заданных каждая в интервале $n \leq x \leq n+1$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Вплоть до значений $\eta = 0,7405$ достаточно знать функцию, которая при $0 \leq x \leq 1$ оказывается равной

$$\tau_0(x) = \frac{1}{2(1-\eta)^4} [2(1+2\eta)^2 x - 3\eta(2+\eta)^2 x^2 + \eta(1+2\eta)^2 x^4]. \quad (61)$$

Подстановка $\tau_0(x)$ в уравнения (12) и (49) приводит к результату

$$\beta E = \frac{3}{2} n; \quad \beta p = n \frac{1+2\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2}. \quad (62)$$

Плотность $\eta = 1$ соответствует сплошному заполнению веществом всего пространства; в этом предельном случае давление становится бесконечным. Такая плотность, конечно, не достижима, так как при регулярной плотной упаковке твёрдых сфер $nv_0 = 1$ и $\eta = 2\sqrt{\pi}/6 = 0,7405$, где $v_0 = \sigma^3/\sqrt{2}$ — объём, приходящийся на одну сферу в регулярной плотноупакованной системе N сфер.

Уравнение состояния можно получить и на основе соотношения (50). Принимая во внимание (21) и (58)–(61) и выполняя интегрирование, будем иметь

$$\beta p' = n \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}. \quad (63)$$

Как видно, формулы (62) и (63) не совпадают, и $p' > p$. При малых плотностях давления близки, но с ростом плотности различие становится заметным и достигает 21. Это видно из рис. 7, где приведены зависимости $\beta p/n - 1$ от $\eta/\sqrt{2}$, построенные по уравнениям (62), (63), а также для гиперцепного приближения (55) и по результатам расчётов на

ЭВМ методом молекулярной динамики, который следует считать точным [31]. Видно, что уравнение Перкуса–Йевики даёт лучшие результаты, особенно, если использовать соотношение (50) для сжимаемости. Важной величиной в теории плотных газов и жидкостей является структурный фактор $S(k)$. Эта функция является фурье-образом кор-

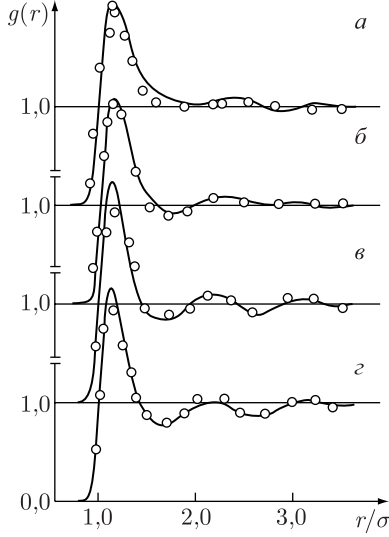


Рис. 8. Сравнение радиальной функции распределения, рассчитанной по уравнению Перкуса–Йевики с потенциалом Леннарда–Джонса (сплошные линии), с рассчитанной по экспериментальным данным для аргона (точки) [35]: а — $T^* = 1,361$, $n^* = 0,167$; б — $T^* = 1,319$, $n^* = 0,319$; в — $T^* = 1,19461$, $n^* = 0,541$; г — $T^* = 1,277$, $n^* = 0,541$

реляционной функции $g(r)$:

$$S(k) - 1 = n \int g(r) e^{ik \cdot r} = \frac{4\pi\eta}{k} \int_0^\infty [F(r) - 1] r \cdot \sin kr \cdot dr.$$

Через $S(k)$ выражаются сечения когерентного рассеяния пучков рентгеновских лучей, а также электронов или медленных нейтронов в жидкости. Благодаря этому структурный фактор для реальных одноатомных жидкостей может быть определён экспериментально. Результаты расчётов функции $F(r, n, \beta)$ по аппроксимации Перкуса–Йевики (56) с потенциалом Леннарда–Джонса (14) хорошо совпадают с экспериментальными данными для реальных жидкостей. На рис. 8 приведено такое сравнение для аргона при нескольких значениях температуры и плотности. Результаты вполне удовлетворительны, а при высоких плотностях даже улучшаются. При наличии сил при-

тяжения между частицами аппроксимация Перкуса–Йевики описывает фазовый переход жидкость–пар, а также и существование критической точки.

I.2. Термодинамика квантовых систем

I.2.1. Статистическое описание квантовых систем заряженных частиц. Система заряженных частиц (плазма) принципиально отличается от нейтральных газов и жидкостей. Отличия связаны с дальнодействующим характером кулоновского потенциала, что проявляется в коллективности взаимодействия (в нём участвуют много частиц) и в квантовом характере взаимодействия на малых расстояниях между отрицательно и положительно заряженными частицами. В качестве примера рассмотрим плазму, состоящую из электронов и соответствующего количества положительно заряженных ядер при температуре достаточно близкой к абсолютному нулю [19]. Средняя энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядрами (отнесённая к одному электрону) равна $\Phi_0 \sim Ze^2 / (Zn^{-1})^{1/3}$, где Z — число зарядов ядра, $(Zn^{-1})^{1/3}$ — среднее расстояние между электронами и ядрами. Вместо температуры здесь нужно взять среднюю кинетическую энергию электронов $E_F = p_F^2 / 2m = \hbar^2 / 2m n^{2/3}$, p_F — импульс Ферми. Тогда условием малости взаимодействия будет являться неравенство

$$\frac{Ze^2}{E_F (Zn^{-1})^{1/3}} \ll 1,$$

откуда следует, что

$$n \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^3 Z^2,$$

т.е. в отличие от классических систем, взаимодействие между электронами и ядрами тем меньше, чем больше плотность частиц. Из приведённого примера видно, что при определённых условиях (в данном случае этим условием является температура близкая к абсолютному нулю) возникает необходимость квантового подхода при рассмотрении системы многих частиц. Такая необходимость возникает в случае больших чисел заполнения квантовых состояний (как в данном примере), а также, если столкновение частиц происходит по квантовым законам. Большие числа заполнения соответствуют распределениям Ферми–Дирака для фермионов или Бозе–Эйнштейна для бозонов. Только в предельном случае малых чисел заполнения справедливо распределение Максвелла–Больцмана. Применимость этого распределения определяется условием $n\lambda^3 \ll 1$, где $\lambda = (2\pi\hbar^2\beta/m)^{1/2}$ — длина волны де-Бройля.

Квантовый или классический характер взаимодействия зависит от того, каким законам подчиняется движение взаимодействующих частиц на малых расстояниях. Например, классический характер взаимодействия между заряженными частицами определяется неравенством $\beta e^2/n^{-1/3} \ll 1$, где βe^2 — амплитуда кулоновского рассеяния, характеризующая наименьшее расстояние, на котором заряженная частица рассеивается, т. е. остаётся ещё свободной. В квантовой механике состояние динамической системы определяется волновой функцией Ψ , которая является функцией времени t , координат частиц $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, дискретных спиновых переменных $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$. Обозначения, связанные с последними, мы опускаем и будем вводить там, где будет необходимо. Функция $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (64)$$

где \hat{H} — гамильтониан, который является оператором:

$$\hat{H} = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\mathbf{r}_i} + U_i(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (65)$$

$$\Delta_{\mathbf{r}_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

— оператор Лапласа, который появляется при замене импульсов, фигурирующих в классическом гамильтониане (10), на операторы

$$\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (66)$$

Уравнение Шрёдингера полностью определяет Ψ в любой момент времени t , если она известна в начальный момент $t = 0$. Волновая функция позволяет получить вероятностное представление о состоянии системы частиц, так как выражение

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N$$

является вероятностью того, что в любой момент времени t координаты системы $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ находятся в бесконечно малом объёме $d^3r_1, d^3r_2, \dots, d^3r_N$. Условием нормировки является

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N = 1. \quad (67)$$

Любой физической величине f (координате, импульсу, гамильтониану и т.д.) соответствует определённый линейный оператор \hat{f} (для импуль-

са (66), для гамильтониана (65)). Среднее значение величины f определяется выражением

$$\langle f(t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \times \hat{f}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (68)$$

Здесь оператор \hat{f} не зависит от времени, но эта зависимость имеется в волновой функции Ψ , удовлетворяющей нестационарному уравнению Шрёдингера. Поскольку величина $\Psi(t)$ входит во все формулы для средних значений, то от времени будут зависеть и наблюдаемые свойства системы. Такой подход называется представлением Шрёдингера. Звёздочка означает комплексно сопряжённую величину. Для вещественных физических величин соответствующие операторы \hat{f} и их средние значения $\langle f \rangle$ также являются вещественными, поэтому $\langle f \rangle = \langle f \rangle^*$. Отсюда следует, что операторы, соответствующие вещественным физическим величинам, являются эрмитовыми операторами.

Кроме представления Шрёдингера, в квантовой механике существует эквивалентное представление Гейзенберга, в котором зависимость от времени перенесена с волновой функции на операторы. В этом случае формула (68) для среднего значения имеет вид

$$\langle f(t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; 0) \times \hat{f}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; 0) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N, \quad (69)$$

где $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; 0)$ — волновая функция в начальный момент времени $t = 0$. Оператор $\hat{f}(t)$ удовлетворяет уравнению [19]

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{f}\hat{H}]. \quad (70)$$

Здесь введены квантовые скобки Пуассона. В частности, если в качестве оператора $f(t)$ взять координату $\mathbf{r}_i(t)$, а затем оператор импульса (66), то из (70) получаем соответственно два операторных уравнения,

$$\frac{d\hat{\mathbf{p}}_i}{dt} = [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}_i], \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_i], \quad (71)$$

аналогичные уравнениям Гамильтона в классической механике. Из формул (68) и (69) видно, что для вычисления средних значений необходимо знать произведение функций $\Psi\Psi^*$. Поэтому удобнее использовать не уравнение Шрёдингера (64) для нахождения функций Ψ и Ψ^* , а уравнение для функции

$$\rho_N(q, q'; t) = \Psi(q, t)\Psi^*(q', t), \quad (72)$$

где для сокращения записи введены обозначения $q = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, $q' = \{\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N\}$ [19].

Эта функция называется матрицей плотности, и в квантовой механике она играет роль, подобную функции распределения D_N в классической механике. Если продифференцировать (72) по времени и использовать уравнение Шрёдингера (64) для функций Ψ и Ψ^* , то получим квантовое уравнение Лиувилля,

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \rho_N - \rho_N \hat{H}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \rho_N], \quad (73)$$

которое по форме отличается от классического (8) тем, что вместо классических скобок, присутствуют квантовые скобки Пуассона и имеется множитель $1/i\hbar$. Кроме того, матрица плотности ρ_N является комплексной функцией координат q и q' , в то время как D_N — действительная функция координат и импульсов. Различие между уравнениями (70) и (73), заключающееся в изменении порядка следования операторов в коммутаторе, имеет ясный физический смысл. Оно означает, что матрица плотности ρ_N есть не динамическая переменная, а обобщённая функция состояния и что, следовательно, она изменяется во времени в представлении Шрёдингера. Разумеется, в представлении Гейзенберга матрица плотности является постоянной во времени (с помощью матрицы плотности (72) возможно описание замкнутых систем, обладающих волновой функцией — такое состояние называют *чистым*). Но могут быть ситуации, когда системе нельзя приписать волновую функцию $\Psi(q, t)$. Например, наблюдаемая величина может относиться к малой области, расположенной внутри большого объёма газа. Для того чтобы описать эту систему в рамках обычной квантовой механики, надо было бы включить её в весь объём газа, который представляет собой уже замкнутую систему, обладающую волновой функцией. Для описания такой замкнутой системы нужен дополнительный набор динамических переменных $y = \{y_1, \dots, y_s\}$. В этом случае матрица плотности определяется посредством

$$\rho_N(q, q'; t) = \int \Psi(q, y; t) \Psi^*(q', y; t) dy, \quad (74)$$

которая удовлетворяет тому же уравнению (73). Таким образом, состояния незамкнутой системы (их называют *смешанными*) обладают лишь матрицей плотности, и для них нельзя осуществить полную систему измерений. Из определения (74) следует, что матрица плотности обладает свойством «эрмитовости»:

$$\rho_N^*(q, q', t) = \rho_N(q', q, t). \quad (75)$$

Диагональные элементы этой матрицы,

$$\rho_n(q, q, t) = \text{Sp } \rho_N = \int |\Psi(q, y)|^2 dy,$$

определяют распределение вероятности для координат системы. Здесь введён шпур (след) Sp , обо-

значающий сумму диагональных элементов. С помощью матрицы плотности определяется среднее значение любой физической величины:

$$\bar{f} = \int [\hat{f} \rho_N(q, q', t)]_{q'=q} d^3 q, \quad (76)$$

где \hat{f} действует только на переменные q . После такого воздействия нужно положить $q' = q$. Рассмотрим более подробно уравнение (73). Перепишем его в виде

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} + \hat{H}^* \right) \rho_N(q, q'; t) = 0, \quad (77)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона (65), а \hat{H}^* — тот же оператор, действующий на штрихованные переменные. В квантовомеханическом случае, так же как и в классическом, на основании уравнения Лиувилля (73) можно получить цепочку уравнений для s -частичных функций распределения, которые по форме определяются аналогично классическим (11) [7]:

$$\begin{aligned} & \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} - \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}'_j{}^2} \right) - \right. \\ & \left. - \sum_{1 \leq i < j \leq N} [\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \Phi_{ij}(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|)] \right\} \times \\ & \times \rho_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_s; t) = \\ & = \frac{N}{V} \int \sum_{1 \leq j \leq s} d^3 r_{s+1} [\Phi_{j,s+1}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{s+1}|) - \\ & - \Phi_{j,s+1}(|\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}'_{s+1}|)] \times \\ & \times \rho_{s+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_{s+1}; t). \quad (78) \end{aligned}$$

Наиболее близко к классической цепочке уравнений (11) получается квантовомеханическая цепочка уравнений для матрицы плотности в смешанном координатно-импульсном представлении, предложенном Вигнером. В этом представлении матрица плотности определённым образом связывается с матрицей плотности (72) в координатном представлении [2].

1.2.2. Основные уравнения квантовой статистики. В 1.2.1 мы уже касались условий, при которых возникает необходимость квантового подхода при рассмотрении системы многих частиц. Здесь нас будет интересовать система заряженных частиц (плазма), находящаяся в равновесии при некоторой конечной температуре. В отличие от нейтральных газов в плазме силы взаимодействия между заряженными частицами являются дальнедействующими, благодаря чему, эффекты, связанные с взаимодействием, при тем-

пературах $\sim 10^4 K$ могут быть значительными уже при плотностях заряженных частиц $\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$. При этом, взаимодействие между электронами и ионами нужно рассматривать на основе законов квантовой механики, поскольку на расстояниях меньших кулоновской амплитуды рассеяния βe^2 могут возникать связанные состояния. Кроме того, состояния электронов характеризуются уже конечными числами заполнения и, таким образом, начинают проявляться эффекты статистики Ферми–Дирака. В I.1.4 рассмотрено для равновесного случая формальное решение (16) классического уравнения Лиувилля (8). В квантовой механике ему соответствует уравнение для матрицы плотности (73). Решение последнего по форме можно записать в таком же виде,

$$\rho_N = \frac{1}{Z_N} \exp \{-\beta \hat{H}\}, \quad (79)$$

и рассматривать как квантовое распределение Гиббса. Операторы ρ_N и \hat{H} являются коммутирующими, причём, по определению, оператор

$$e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\beta \hat{H})^k.$$

Нормирующий множитель Z_N соответствует статистической сумме, определяющей все термодинамические свойства квантовой системы. Заметим, что квантовая статистическая сумма, в отличие от классической, является безразмерной величиной. Введём ненормированную матрицу плотности и рассмотрим её как функцию параметра β [24]:

$$\rho'_N(\beta) = e^{-\beta \hat{H}}. \quad (80)$$

Дифференцируя это равенство по β , получим уравнение

$$\frac{\partial \rho'_N}{\partial \beta} = -\hat{H} \rho'_N. \quad (81)$$

Начальное условие для него имеет вид

$$\rho'_N(0) = 1. \quad (82)$$

Это известное уравнение Блоха; оно превращается в уравнение Шрёдингера (64), если β заменить на it/\hbar . Такая формальная аналогия позволяет использовать многие методы решения уравнения Шрёдингера для вычисления матрицы плотности ρ'_N . Уравнение (81) можно записать в координатном представлении:

$$\frac{\partial \rho'_N(q, q'; \beta)}{\partial \beta} = -\hat{H} \rho'_N(q, q'; \beta), \quad (83)$$

где для наборов координат введены обозначения $q = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, $q' = \{\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N\}$. Оператор \hat{H} действует только на переменные q . Начальным условием для этого уравнения является

$$\rho'_N(q, q'; 0) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (84)$$

Решение уравнения (83) с граничным условием (84) имеет вид

$$\rho'_N(q, q'; \beta) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} \Psi_n(q) \Psi_n^*(q'). \quad (85)$$

Здесь Ψ_n, E_n , соответственно, ортонормированные собственные волновые функции и собственные значения уравнения $\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$; $\{n\} = n_1, n_2, \dots, n_N$ — набор квантовых чисел, характеризующих состояния системы с волновыми функциями $\Psi_{n_1}, \Psi_{n_2}, \dots, \Psi_{n_N}$, на которые может быть разложена полная волновая функция системы. Далее из условия нормировки,

$$\int \rho_N(q, q; \beta) dq = \frac{1}{Z_N} \int \rho'_N(q, q; \beta) dq = 1,$$

если использовать решение (85) и ортонормированность функций $\Psi_n(q)$, получается выражение для статистической суммы:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\{n\}} \int e^{-\beta E_n} \Psi_n(q) \Psi_n^*(q) dq = \\ &= \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} = \text{Sp } e^{-\beta E_n}. \end{aligned} \quad (86)$$

При изучении квантовых систем удобно использовать большой канонический ансамбль для систем с переменным числом частиц. Матрица плотности для этого ансамбля определяется следующим образом:

$$\rho = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} \exp \{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})\} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \rho_N, \quad (87)$$

где μ — химический потенциал, $z = \exp(\beta \mu)$ — активность. Возможность последнего равенства определяется коммутативностью операторов \hat{H} и \hat{N} . Шнур от оператора $e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$ определяет «большую статистическую сумму»:

$$\begin{aligned} Z_G &= \text{Sp } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n\}} \exp[-\beta(E_{n,N} - \mu N)] = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N. \end{aligned} \quad (88)$$

В квантовой механике для приближённого решения многих задач используется теория возмущений [19]. Эта теория применяется в том случае, если гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (89)$$

и рассматривать \hat{H}_1 как малую поправку (возмущение) к оператору \hat{H}_0 . При этом предполагается, что задача с оператором \hat{H}_0 решается точно.

Чтобы развить теорию возмущений для статистической суммы (88), удобно перейти к «представлению взаимодействия», полагая, что в гамильтониане (65) роль \hat{H}_0 играют операторы кинетической энергии и потенциальной энергии внешнего поля, а малой поправкой \hat{H}_1 является потенциальная энергия взаимодействия частиц:

$$\hat{H}_1 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (90)$$

Введём оператор \hat{R} , как функцию обратной температуры β :

$$\hat{R}(\beta) = \exp \left[\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right] \exp \left[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}) \right]. \quad (91)$$

Дифференцируя это равенство по β и учитывая (89) (90), получим уравнение Блоха в представлении взаимодействия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{R}}{\partial \beta} &= -e^{\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} (\hat{H} - \hat{H}_0) e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \\ &= -\hat{H}_1(\beta) \hat{R}(\beta), \end{aligned} \quad (92)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_1(\beta) &= \exp \left[\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right] \times \\ &\times \hat{H}_1 \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right]. \end{aligned} \quad (93)$$

Вместе с условием $\hat{R}(0) = 1$ уравнение (92) эквивалентно интегральному уравнению

$$\hat{R}(\beta) = 1 - \int_0^\beta \hat{H}_1 \hat{R}(\beta) d\beta. \quad (94)$$

Применяя к (94) итерационную процедуру, приходим к решению:

$$\begin{aligned} \hat{R}(\beta) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \\ &\times \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{H}_1(\beta_1) \dots \hat{H}_1(\beta_n). \end{aligned} \quad (95)$$

Перепишем это решение в более удобной форме:

$$\begin{aligned} \hat{R}(\beta) &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \times \\ &\times \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\beta_1 \dots d\beta_n \hat{T} \left[\hat{H}_1(\beta_1) \dots \hat{H}_1(\beta_n) \right]. \end{aligned} \quad (96)$$

Оператор \hat{T} , присутствующий в этом выражении, называют обычно оператором упорядочения. Он располагает операторы $\hat{H}_1(\beta_i)$ в порядке убывания переменных β_i . Слева направо $\beta > \beta_1 > \beta_2 > \dots > \beta_n > 0$. Смысл перехода от (95) к (96) состоит в том, что вводится общий для всех интегралов верхний предел β . Формальное доказательство эквивалентности выражений (95) и (96) можно построить методом индукции. Введём большую статистическую сумму системы невзаимодействующих частиц,

$$Z_G^0 = \text{Sp} \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right], \quad (97)$$

и обозначение для средней величины по большому каноническому ансамблю системы невзаимодействующих частиц:

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{T} \left[\hat{H}_1(\beta_1) \dots \hat{H}_1(\beta_n) \right] \right\rangle_0 &= \\ &= \frac{\text{Sp} \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right] \hat{T} \left[\hat{H}_1(\beta_1) \dots \hat{H}_1(\beta_n) \right]}{\text{Sp} \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right]}. \end{aligned} \quad (98)$$

Тогда, учитывая (88), (91) и (98), будем иметь следующее [2, 12]:

$$\begin{aligned} \frac{Z_G}{Z_G^0} &= \left\langle \hat{R}(\beta) \right\rangle_0 = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \times \\ &\times \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\beta_1 \dots d\beta_n \left\langle \hat{T} \left[\hat{H}_1(\beta_1) \dots \hat{H}_1(\beta_n) \right] \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (99)$$

Выражение (99) носит формальный характер, и для его использования в практических расчётах требуется определённым образом преобразовать оператор (93) и операторное произведение в подынтегральном выражении.

1.2.3. Метод вторичного квантования в статистической физике. В настоящем параграфе рассматривается применение метода вторичного квантования к анализу ряда теории возмущений для большой статистической суммы. Следующим шагом, позволяющим приблизиться к практическим расчётам членов ряда теории возмущений для большой статистической суммы (99), является использование метода вторичного квантования. Прежде всего запишем необходимые для дальнейших исследований соотношения, которые являются основными в методе вторичного квантования [2]. Здесь роль независимых переменных играют не координаты частиц, а числа частиц $N_1, N_2, \dots, N_k, \dots$ (числа

заполнения) в различных квантовых состояниях $1, 2, \dots, k, \dots$. Состояния системы описываются волновой функцией $\Psi(N_1, N_2, \dots, N_k, \dots)$, симметричной для бозонов и антисимметричной для фермионов. Квадрат модуля $|\Psi|^2$ определяет вероятности различных значений чисел N_1, N_2, \dots . При таком выборе независимых переменных операторы различных физических величин должны формулироваться в терминах их воздействия на функции чисел заполнения. Мы не будем излагать подробно указанный метод, отсылая читателя к соответствующей литературе (см., например, [2]). Рассмотрим лишь необходимые для дальнейших исследований квантовополевые операторы и укажем их свойства. Основными операторами в методе вторичного квантования являются операторы уничтожения частиц $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ и рождения частиц $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$. Эти операторы удовлетворяют соотношениям коммутации

$$\begin{aligned}\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{q}}^+ - \eta\hat{a}_{\mathbf{q}}^+\hat{a}_{\mathbf{k}} &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}, \\ \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{q}} - \eta\hat{a}_{\mathbf{q}}\hat{a}_{\mathbf{k}} &= 0, \\ \hat{a}_{\mathbf{k}}^+\hat{a}_{\mathbf{q}}^+ - \eta\hat{a}_{\mathbf{q}}^+\hat{a}_{\mathbf{k}}^+ &= 0,\end{aligned}\quad (100)$$

где $\eta = 1$ для бозонов, и $\eta = -1$ для фермионов, $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ — символ Кронекера; нижние индексы ($\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$) указывают, что данный оператор описывает одночастичное состояние с импульсом \mathbf{p} , который является параметром. Таким образом, с помощью указанных операторов можно строить теорию в терминах чисел заполнения, используя импульсное представление для физических величин. Перестановочные соотношения (100) для фермионов соответствуют тому условию, что в данном энергетическом состоянии должно находиться не более одной частицы $\hat{H}_k^2 = \hat{H}_k$. С помощью оператора $\hat{a}_{\mathbf{q}}^+$ и $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ можно ввести так называемые операторы $\hat{\Psi}$ [2], где координаты \mathbf{r} рассматриваются как параметры. Поскольку амплитуда вероятности для невзаимодействующей частицы с импульсом \mathbf{k} равна $(1/\sqrt{V})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, то указанные операторы можно представить в виде разложений

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \\ \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}\quad (101)$$

Оператор $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ уничтожает частицу, а оператор $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$ создаёт частицу в точке поля \mathbf{r} . Они удовлетворяют соотношениям коммутации, аналогичным (100):

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\mathbf{r}_1)\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_2) - \eta\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_2)\hat{\Psi}(\mathbf{r}_1) &= \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \\ \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1)\hat{\Psi}(\mathbf{r}_2) - \eta\hat{\Psi}(\mathbf{r}_2)\hat{\Psi}(\mathbf{r}_1) &= 0,\end{aligned}\quad (102)$$

$$\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_1)\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_2) - \eta\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_2)\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_1) = 0,$$

где $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ — дельта-функция. Эти операторы используются в том случае, когда теория строится в терминах чисел заполнения в координатном представлении. Далее нам потребуются выражения для числа частиц и гамильтониана (65) через операторы $\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^+$ и $\hat{\Psi}(\mathbf{r}), \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$. Число заполнения N_k и плотность числа частиц $n(\mathbf{r})$ в точке \mathbf{r} определяются, соответственно, выражениями

$$N_k = \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}; \quad n(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}). \quad (103)$$

Полное число частиц равно

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} = \int \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (104)$$

Исходя из описанных свойств операторов (100)–(104), кинетическую и потенциальную энергию внешнего поля, воздействующую на каждую частицу в отдельности, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} U_k \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_k N_k + \sum_{\mathbf{k}} U_k N_k = \\ &= - \int \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \Delta \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d^3r + \int \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) U \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d^3r,\end{aligned}\quad (105)$$

где $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m$ — кинетическая энергия частицы, U_k — потенциал внешнего поля в импульсном представлении. Оператор (90) в представлении вторичного квантования отличается от \hat{H}_0 тем, что потенциал $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ относится к паре частиц и действует на функции от \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j . Такой оператор может быть выражен через операторы $\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^+$ и $\hat{\Psi}(\mathbf{r}), \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$ посредством

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \frac{1}{2V} \sum_{\{\mathbf{k}\}} u_k \hat{a}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}_2} \hat{a}_{\mathbf{k}_1} = \\ &= \frac{1}{2} \int \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_1) \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \times \\ &\quad \times \hat{\Psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2.\end{aligned}\quad (106)$$

В первом выражении в правой части суммирование производится по всем импульсам $\{\mathbf{k}\} = \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}$. Кроме того сюда входит фурье-образ потенциала $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, зависящего лишь от относительного расстояния $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$:

$$u_k = \int \Phi(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r. \quad (107)$$

С физической точки зрения данное представление \hat{H}_1 описывает процессы столкновения двух частиц с импульсами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , при котором происходит передача импульса \mathbf{k} , но полный импульс сохраняется, так что импульсы принимают значения $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}$ и $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}$. Отметим, что все основные формулы (103)–(107), которые нам потребуются в дальнейшем, применимы как к бозонам, так и к фермионам. Чтобы избежать излишней громоздкости записи формул, мы не рассматривали зависимости от спиновых координат, которые так же как и \mathbf{k}, \mathbf{r} , являются в методе вторичного квантования параметрами. Однако это не нарушает общности приведённых формул. Действительно, если физическая величина зависит от импульсов (или координат) и обладает спином σ , то каждому импульсу \mathbf{k}_i соответствует компонента спина σ_i (или координате \mathbf{r}_i). Поэтому в формулах всегда можно учесть указанную зависимость. Если в формулах присутствует суммирование по импульсам или интегрирование по координатам, то необходимо добавлять суммирование по компонентам спинов. Применим теперь изложенный аппарат для представления общего члена ряда (96) в терминах метода вторичного квантования. Заметим, что этот ряд соответствует символическому разложению экспоненты,

$$\hat{R}(\beta) = \hat{T} \exp \left[- \int \hat{H}_1(\beta_1) d\beta_1 \right], \quad (108)$$

поэтому все необходимые преобразования достаточно проделать для показателя экспоненты, а затем результат можно представить опять в виде ряда. В дальнейшем нам будет удобнее пользоваться координатным представлением, т. е. использовать операторы (101). Подставляя в выражение (93) второе из равенств (106), будем иметь

$$\begin{aligned} \hat{H}_1(\beta_1) = \frac{1}{2} \int d^3r_1, d^3r_2 \bar{\Psi}^+(\mathbf{r}_1, \beta_1) \bar{\Psi}^+(\mathbf{r}_2, \beta_1) \times \\ \times \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \Psi(\mathbf{r}_2, \beta_1) \bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \beta_1), \end{aligned} \quad (109)$$

где введены новые операторы в представлении взаимодействия:

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}(\mathbf{r}, \beta) = \exp \left[\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right] \times \\ \times \Psi(\mathbf{r}) \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right], \\ \bar{\Psi}^+(\mathbf{r}, \beta) = \exp \left[\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right] \times \\ \times \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \exp \left[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N}) \right]. \end{aligned} \quad (110)$$

По аналогии с временными операторами, удовлетворяющими уравнению (70), эти операторы так-

же можно назвать гейзенберговскими, если «временем» считать величину β . Они подчиняются тем же правилам коммутации (102), что и операторы $\hat{\Psi}$, $\hat{\Psi}^+$. Вместо потенциала $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ удобно ввести зависящий от β потенциал

$$\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \beta_1 - \beta_2) = \delta(\beta_1 - \beta_2) \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (111)$$

Используя (91), гамильтониану взаимодействия (89) и оператору (108) можно придать симметричную форму по отношению к координатам и обратным температурам частиц. Это позволяет ввести для них обозначения

$$i = \{\mathbf{r}_i, \beta_i\}, \quad \int di = \int_0^\beta d\beta_i \int d^3r_i. \quad (112)$$

Учитывая (109), (111) и (112), оператор (108) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{R}(\beta) = \hat{T} \exp \left[-\frac{1}{2} \int d1 d2 \hat{\Psi}^+(1) \hat{\Psi}^+(2) \times \right. \\ \left. \times \Phi(1, 2) \bar{\Psi}(2) \bar{\Psi}(1) \right]. \end{aligned} \quad (113)$$

Если разложить экспоненту (113) в ряд, затем взять среднее по формуле (98), то для большой статистической суммы (99) получим следующее выражение:

$$\frac{Z_G}{Z_G^0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} C_n, \quad (114)$$

где введено обозначение

$$\begin{aligned} C_n = (-1)^n \times \\ \times \int \prod_{i=1}^n di di' \left\langle T \left(\bar{\Psi}^+(i) \bar{\Psi}^+(i') \Phi(i, i') \bar{\Psi}(i') \bar{\Psi}(i) \right) \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (115)$$

Как видно, в подынтегральное выражение (115) входит произведение из n парных потенциалов взаимодействия $\Phi(i, i')$ и $4n$ операторов уничтожения $\bar{\Psi}(i)$ и рождения частиц $\bar{\Psi}^+(i)$ в представлении взаимодействия, взятых в различных пространственных и температурных точках. Отметим, что в формуле (115) среднее вычисляется с помощью оператора системы невзаимодействующих частиц $e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})}$. Эти средние обращаются в нуль за исключением тех случаев, когда число операторов рождения равно числу операторов уничтожения в тех же состояниях. Статистическое среднее от пары операторов называется спариванием. Спаривания $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle_0$, $\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \rangle_0$, в силу двух

последних условий (100), равны нулю. Отличны от нуля следующие спаривания:

$$\begin{aligned}\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle_0 &= \langle N_{\mathbf{k}} \rangle_0 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta}, \\ \langle \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \rangle_0 &= \langle 1 + \eta N_{\mathbf{k}} \rangle_0 = \frac{1}{1 - \eta e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}},\end{aligned}\quad (116)$$

где $\eta = -1$ для фермионов и $\eta = 1$ для бозонов, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$, $\langle N_{\mathbf{k}} \rangle_0$ — средние числа заполнения по большому каноническому ансамблю системы невзаимодействующих частиц. Важным обстоятельством при выводе формул (115) и (116) является неизменность среднего значения (шпура) при циклических перестановках операторов. Например в [12],

$$\begin{aligned}\text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \right] &= \text{Sp} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \right] = \\ &= \text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right].\end{aligned}$$

Поэтому имеем

$$\begin{aligned}\text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \right] &= \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \right] = \\ &= e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \text{Sp} \left[e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} (1 + \eta \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}) \right].\end{aligned}\quad (117)$$

Учитывая (101) и (102), можно показать, что этими же свойствами обладают и операторы $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$, $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$, а также операторы (110) в гейзенберговском представлении.

I.2.4. Термодинамическая диаграммная техника. В этом разделе вычислим термодинамический потенциал системы частиц, используя метод функций Грина и диаграммную технику. Для построения полной термодинамики квантовой системы многих частиц удобнее вычислять вместо Z_G термодинамический потенциал Ω как функцию переменных β, μ и V . Потенциал Ω связан с «большой статистической суммой» известным соотношением [18]

$$-\beta\Omega = \ln Z_G. \quad (118)$$

Логарифмируя равенство (114), можно записать

$$-\beta\Delta\Omega = -\beta(\Omega - \Omega_0) = \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} C_n \right], \quad (119)$$

где Ω_0 — термодинамический потенциал системы невзаимодействующих частиц, $\Delta\Omega$ — вклад в термодинамический потенциал от взаимодействия между частицами. Главной задачей является вычисление среднего от произведения опера-

торов в выражении (115). Для этого нужно использовать правила спаривания (116) и циклические перестановки операторов для средних значений (117). Обозначим через $A_{\mathbf{k}}$ любой из рассматриваемых в I.2.3 операторов рождения и уничтожения частиц и объединим все соотношения коммутации (100)–(102) в одно выражение:

$$\hat{A}_{\mathbf{k}} \hat{A}_{\mathbf{q}} - \eta \hat{A}_{\mathbf{q}} \hat{A}_{\mathbf{k}} = \delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}),$$

$$\delta(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \begin{cases} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} & \text{— для фермионов;} \\ \pm \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} & \text{— для бозонов.} \end{cases} \quad (120)$$

(плюс для $\hat{A}_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}$, минус для $\hat{A}_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}^+$). В итоге, вместо (116), получаем формулу, обобщающую спаривание всех рассмотренных операторов рождения и уничтожения частиц [12]:

$$\langle \hat{A}_{\mathbf{k}} \hat{A}_{\mathbf{q}} \rangle_0 = \frac{\delta(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{1 - \eta (e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)})^{\pm 1}}, \quad (121)$$

где «плюс» или «минус» соответственно относится к $\hat{A}_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}$ и $\hat{A}_{\mathbf{k}} = \hat{a}_{\mathbf{k}}^+$. Проблема приведения произведения операторов в выражении (115) к виду, позволяющему приступить к практическим расчётам, заключается в определении суммы произведений спариваний. Эта процедура является содержанием теоремы Вика [2, 12]. При этом необходимо соблюдать следующие правила (для фермионов):

- 1) оператор $\hat{A}_{\mathbf{k}}$ в произведении переносится в крайнее правое положение;
- 2) при перестановке пары операторов добавляется знак минус;
- 3) оператор $\hat{A}_{\mathbf{k}}$ в произведении переносится в крайнее левое положение.

Эти правила распространяются и на большее число операторов. Например, среднее от произведения четырёх фермионных операторов \hat{A}_i , можно представить в виде

$$\begin{aligned}\left[1 + (e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)})^{\pm 1} \right] \langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle_0 &= \\ &= \delta(1,2) \langle \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle_0 - \delta(1,3) \langle \hat{A}_1 \hat{A}_3 \rangle_0 + \\ &\quad + \delta(1,4) \langle \hat{A}_2 \hat{A}_3 \rangle_0.\end{aligned}$$

С помощью (120) и (121) это выражение можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle_0 &= \langle \hat{A}_1 \hat{A}_2 \rangle_0 \langle \hat{A}_3 \hat{A}_4 \rangle_0 - \\ &\quad - \langle \hat{A}_1 \hat{A}_3 \rangle_0 \langle \hat{A}_2 \hat{A}_4 \rangle_0 + \langle \hat{A}_1 \hat{A}_4 \rangle_0 \langle \hat{A}_2 \hat{A}_3 \rangle_0.\end{aligned}$$

В общем случае получается формула (для фермионов)

$$\langle A_1 A_2 \dots A_{2n} \rangle_0 = \sum_p (-1)^p \langle A_{i_1} A_{i_2} \rangle_0 \langle A_{i_3} A_{i_4} \rangle_0 \dots \langle A_{i_{2n-1}} A_{i_{2n}} \rangle_0. \quad (122)$$

Здесь сомножители располагаются в порядке возрастания первых индексов $i_1 < i_2 < \dots < i_{2n-1}$. Если последовательность i_1, i_2, \dots, i_{2n} получается из исходной последовательности $1, 2, \dots, 2n$ с помощью чётного числа перестановок, то число p чётно, в противном случае оно нечётно. Другими словами, члены в правой части (122) имеют знак плюс или минус в зависимости от чётности или нечётности перестановки. При выводе формулы (122) использованы следующие правила:

1) рассматриваются все возможные комбинации спариваний операторов и по всем комбинациям производится суммирование;

2) каждой такой комбинации приписывается знак в соответствии с чётностью или нечётностью перестановок, которые необходимо сделать в исходном произведении, чтобы получить данную комбинацию;

3) в случае бозонов знак минус при перестановках отсутствует.

Среднее от парных произведений операторов рождения и уничтожения частиц по определению являются функциями Грина системы невзаимодействующих частиц, которые можно выразить через операторы Гейзенберга (110) [2], [12]:

$$G^+(\mathbf{r}_1, \beta_1; \mathbf{r}_2, \beta_2) = \langle \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1, \beta_1) \bar{\Psi}^+(\mathbf{r}_2, \beta_2) \rangle_0 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - (\beta_1 - \beta_2)(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} (1 + \eta n_{\mathbf{k}}), \quad (123)$$

$\beta_1 > \beta_2;$

$$G^-(\mathbf{r}_2, \beta_2; \mathbf{r}_1, \beta_1) = \pm \langle \bar{\Psi}^+(\mathbf{r}_2, \beta_2) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1, \beta_1) \rangle_0 = \pm \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - (\beta_1 - \beta_2)(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} n_{\mathbf{k}}, \quad (124)$$

$\beta_1 < \beta_2;$

здесь знаки «плюс» и «минус» относятся, соответственно, к случаям бозе- и ферми-частиц. Величина

$$n_{\mathbf{k}} = \left[e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta \right]^{-1} \quad (125)$$

означает число заполнения в импульсном представлении. Последние равенства получены с помощью соотношения (121) для операторов $\hat{\Psi}$ и $\hat{\Psi}^+$. Функции G^+ и G^- называют соответственно запаздывающей и опережающей функциями Грина. Функцию (123) можно рассматривать как ампли-

туду вероятности процесса, при котором частица рождается в точке (\mathbf{r}_2, β_2) , затем, «охлаждаясь», распространяется до точки (\mathbf{r}_1, β_1) и уничтожается. Функция (124) является амплитудой вероятности процесса, который происходит с увеличением температуры. Такой процесс в квантовой теории рассматривается как распространение «дырки», т. е. из точки (\mathbf{r}_1, β_1) удаляется частица, и возникает дырка, а затем это состояние распространяется до точки (\mathbf{r}_2, β_2) , где дырка уничтожается, и появляется частица. При совпадающих обратных температурах $\beta_1 = \beta_2$ процесс описывается функцией (124). Используя теорему Вика (122) для гейзенберговских операторов $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \beta)$, $\bar{\Psi}^+(\mathbf{r}, \beta)$, можно записать выражение (115) в терминах функций Грина (123) и (124). Дальнейший анализ этого выражения приобретает наглядность и существенно облегчает практические расчёты, если воспользоваться диаграммной техникой Фейнмана [24]. Введём графическое изображение для функций Грина (123) (124). Представим их в виде вертикальных линий и укажем стрелкой направление распространения дырки и частицы:

$$G^-(\mathbf{r}_1, \beta_1; \mathbf{r}_2, \beta_2) = \begin{array}{c} \mathbf{r}_1 \beta_1 \\ \downarrow \\ \mathbf{r}_2 \beta_2 \end{array}; \quad (126)$$

$$G^+(\mathbf{r}_1, \beta_1; \mathbf{r}_2, \beta_2) = \begin{array}{c} \mathbf{r}_1 \beta_1 \\ \uparrow \\ \mathbf{r}_2 \beta_2 \end{array},$$

Волнистыми линиями с координатами на концах обозначим парные потенциалы взаимодействия (111). Из (115) следует, что графики для функций Грина образуют замкнутые линии (петли), а точки замыкания (узлы) содержат концы линий взаимодействия, и каждому узлу приписываются свои координаты. В качестве примера рассмотрим первый член ряда теории возмущений:

$$-C_1 = \int d1 d1' \Phi(1, 1') \times \langle T[\bar{\Psi}^+(1) \bar{\Psi}^+(1') \hat{\Psi}(1) \hat{\Psi}(1')] \rangle_0. \quad (127)$$

Применяя теорему (122), будем иметь

$$\begin{aligned}
 -C_1 &= \\
 &= \int d1 d2 \Phi(1,2) \left\{ \langle \bar{\Psi}^+(1) \hat{\Psi}(1) \rangle_0 \langle \bar{\Psi}^+(2) \hat{\Psi}(2) \rangle_0 + \right. \\
 &\quad \left. + \eta \langle \bar{\Psi}^+(1) \hat{\Psi}(2) \rangle_0 \langle \bar{\Psi}^+(2) \hat{\Psi}(1) \rangle_0 \right\} = \\
 &= \int d1 d2 \Phi(1,2) \{ G^-(1; 1) G^-(2; 2) + \\
 &\quad + \eta G^-(1; 2) G^-(2; 1) \} = \\
 &= \text{[Diagram: Two circles connected by a wavy line, labeled 1 and 2]} + \dots \text{[Diagram: Two circles connected by a wavy line, labeled 1 and 2]} \quad (128)
 \end{aligned}$$

Здесь используются обозначения (112) и введены функции Грина (124), описывающие распространение дырки. Интегралам от этих функций сопоставлены их графические изображения. Как видно, величина C_1 описывается двумя топологически различными диаграммами. Первая из них имеет аналог в классическом пределе и, следовательно, описывает прямое взаимодействие между частицами. Вторая диаграмма возникает только в квантовом случае и связана с обменными эффектами. Структура величин (115) с учётом (122) такова, что диаграммы могут быть разделены на две группы — связанных и несвязанных диаграмм. Если в диаграмме гриновские петли имеют хотя бы одну общую точку (узел) с потенциальными линиями, то такая диаграмма называется связанной. Анализ выражения (115) при $n \geq 2$ показывает, что оно распадается, в соответствии с теоремой Вика (122), на сумму произведений интегралов меньшей кратности. Каждый такой интеграл описывается определённой совокупностью связанных диаграмм, которые линейны по объёму системы V [2]. С другой стороны очевидно, что произведениям интегралов соответствуют несвязанные диаграммы, и они не обязаны быть пропорциональными объёму. Последнее обстоятельство чрезвычайно затрудняет анализ ряда теории возмущений, поскольку его члены C_n могут содержать неверные зависимости от объёма. Поэтому в теории систем многих частиц используется разложение по связанным диаграммам. Последнее получается, например, на основе известной теоремы из теории графов [34], которая формулируется следующим образом: если диаграммы топологически различны, и вклад диаграммы, распадающейся на несвязанные части, равен произведению каждой части, то для производящих функций несвязанных $F(x)$ и связанных $f(x)$ диаграмм справедливо соотношение

$$1 + F(x) = \exp[f(x)], \quad (129)$$

где x — некоторый параметр разложения. Чтобы удовлетворить условию этой теоремы, необходимо подсчитать число топологически одинаковых диаграмм, которые отличаются только нумерацией узлов. В n -м члене ряда теории возмущений число эквивалентных диаграмм равно $2^{n-1}(n-1)!$, поэтому, обозначая через \bar{C}_n n -й член ряда, описываемый топологически различными диаграммами, запишем

$$C_n = 2^{n-1}(n-1)! \bar{C}_n.$$

Таким образом, если в (129) положить

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\bar{C}_n}{2^n} \quad \text{и} \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[C_n]_{\text{св}}}{2^n},$$

где $[C_n]_{\text{св}}$ — обозначает связанные диаграммы, то выражение (119) с учётом указанных представлений можно записать в виде

$$-\beta \Delta \Omega = \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\bar{C}_n}{2^n} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[C_n]_{\text{св}}}{2^n}. \quad (130)$$

Для системы заряженных частиц параметром разложения x является квадрат заряда электрона e^2 . Для суммирования диаграмм множитель $1/n$ в (130) неудобен, поэтому он обычно устраняется с помощью дополнительного интегрирования по e^2 с учётом того, что $[C_n]_{\text{св}}$ пропорционально $(e^2)^n$, если потенциал взаимодействия кулоновский. В этом случае выражение (130) можно представить в виде

$$-\beta \Delta \Omega = \frac{1}{2} \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \sum_{n=1}^{\infty} [C_n]_{\text{св}}. \quad (131)$$

Формула (131) является основной в квантовой термодинамике системы заряженных частиц. Именно на её основе можно проводить конкретные расчёты термодинамических функций.

Для практических расчётов удобно провести более детальный анализ связанных диаграмм. Рассмотрим топологически неэквивалентные связанные диаграммы с одинаковым количеством петель, линий взаимодействия, а также линий частиц и линий дырок. Введём для них обозначение $C_{2n-t,t}^{(n,m)}$, где n — число линий взаимодействия, m — число петель, t — число дырок и $2n-t$ — число линий частиц в диаграмме. Например, диаграммам в (128) соответствуют обозначения $C_{0,2}^{(1,2)}$ и $C_{0,2}^{(1,1)}$. Так как в связанных диаграммах $m \leq n+1$ и, кроме того, число линий дырок ограничивается условием $m \leq t \leq n+1$, то связанные диаграммы $[C_n]_{\text{св}}$ в (131) можно расположить в определённом

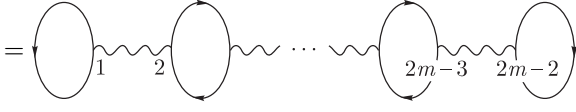
порядке:

$$[C_n]_{\text{св}} = \sum_{t=2}^{n+1} C_{2n-t,t}^{(n,1)} + \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{t=m}^{n+m-1} C_{2(n+m-2)-t,t}^{(n+m-2,m)} \quad (132)$$

Здесь выделена сумма обменных диаграмм с одной петлей $C_{2n-t,t}^{(n,1)}$. Смысл этого представления становится понятным, если рассмотреть последовательность величин $[C_1]_{\text{св}}, [C_2]_{\text{св}}, \dots$. Как видно,

$$[C_1]_{\text{св}} = C_{0,2}^{(1,1)} + \sum_{m=2}^{\infty} C_{m-2,m}^{(m-1,m)}$$

объединяет обменную диаграмму первого порядка (вторая диаграмма (128)) и другие диаграммы с числом линий взаимодействия на единицу меньше числа петель. Это наименьшее число линий взаимодействия, которое позволяет образовать связанную диаграмму из данного числа петель. Диаграмма

$$C_{m-2,m}^{(m-1,m)} =$$


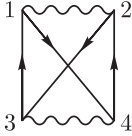
(133)

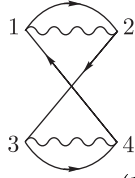
в случае кулоновского потенциала пропорциональна параметру $e^{2(m-1)}$, и это есть низший порядок по e^2 из всех порядков, которые могут содержать связанные диаграммы, имеющие m петель. Здесь две внешние петли и верхние части внутренних петель соответствуют m функциям Грина (124); нижние части внутренних петель описывают $m-2$ функций Грина (123) (распространение частиц). Эти диаграммы называются цепными. Если $[C_1]_{\text{св}}$ есть сумма членов ряда (132) низшего порядка по e^2 от каждой связанной группы петель, то член ряда (132)

$$[C_2]_{\text{св}} = C_{2,2}^{(2,1)} + C_{1,3}^{(2,1)} + \sum_{m=2}^{\infty} \left(C_{m,m}^{(m,m)} + C_{m-1,m+1}^{(m,m)} \right) \quad (134)$$

содержит следующий по сложности класс диаграмм, где порядок по e^2 на единицу больше. Первым двум членам в разложении (134) соответствуют топологически различные обменные диа-

граммы:

$$C_{2,2}^{(2,1)} =$$


$$C_{1,3}^{(2,1)} =$$


(135)

В диаграмме $C_{m,m}^{(m,m)}$ число петель совпадает с аналогичным числом в диаграмме (133), но имеет на одну линию взаимодействия больше. Указанную диаграмму топологически можно образовать только одним способом — соединяя линии взаимодействия внешние петли в диаграмме (133). Эта диаграмма называется кольцевой и играет большую роль в термодинамике системы взаимодействующих заряженных частиц. Последнюю диаграмму $C_{m-1,m+1}^{(m,m)}$ в сумме (134) можно построить из цепной диаграммы (133), если дополнить её линией взаимодействия, расположенной внутри какой-либо петли. Это единственная возможность образовать связанную диаграмму из m линий дырок и $m-1$ линий частиц. Располагая линию взаимодействия поочерёдно в каждой петле, получаем сумму из m диаграмм. Если продолжить анализ членов ряда (132), то легко заметить, что диаграммы $C_{2n-t,t}^{(n,1)}$ и $C_{2(n+m-2)-t,t}^{(n+m-2,m)}$ можно построить путём последовательного добавления линий взаимодействия, соответственно, в петлю (128) и в цепную диаграмму (133) при соблюдении определённого соответствия между числом линий дырок и частиц. Из дальнейших рассмотрений будет видно, что такая структура ряда (132) позволяет последовательно учитывать вклады от взаимодействия в термодинамические функции системы заряженных частиц. Суммируем теперь общие правила построения диаграмм и написания соответствующих им интегралов.

1. Прежде всего следует изобразить все связанные топологически неэквивалентные диаграммы $C_{2n-t,t}^{(n,1)}$, $C_{2(n+m-2)-t,t}^{(n+m-2,m)}$, входящие в выражение (132).

2. Чтобы правильно определить количество линий частиц и дырок в связанной диаграмме, нужно установить в узлах определённый порядок расположения обратных температур, $\beta > \beta_1 > \beta_2 > \dots > \beta_{n+m-2}$, и соответствующих им координат $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n+m-2}$. Например, линии взаимодействия располагать одну над другой так, чтобы нумерация соответствующих узлов в диаграмме увеличивалась сверху вниз $1, 2, \dots, n+m-2$ и нечётные номера стояли слева, а чётные — справа. Выбрать направление обхода гриновских функций. Тогда все отрезки линий, заключённые между узлами, где направление обхода идёт от меньшей обратной

температуры к большей, будут линиями частиц, и им нужно приписать функцию (123) и, наоборот, если обход совершается от большей обратной температуры к меньшей (или они одинаковы), то соответствующая линия будет дыркой, и ей нужно сопоставить функцию (124).

3. Производится интегрирование по координатам каждого узла, $i = (\mathbf{r}_i, \beta_i)$, ($di = d^3r_i d\beta_i$), и суммирование по спиновым переменным, если таковые рассматриваются. Интегрирование по β_i осуществляется в интервале $0-\beta$.

4. В плазме содержится как минимум два сорта частиц — электроны и ионы. При использовании теоремы Вика спариваются частицы одного сорта, поэтому функции Грина в каждой петле диаграммы, описывающей распространение и уничтожение частицы, должны относиться к одному сорту частиц. В диаграммах каждой петле нужно приписать определённый сорт частицы, учесть все разные комбинации и просуммировать по всем сортам частиц.

5. Аналогично учитываются и спины частиц — в функциях Грина спины сохраняются, поэтому каждой сплошной линии в диаграмме нужно приписать свои спиновые координаты и произвести суммирование по ним. В результате возникает статистический вес частицы: $g_a = 2s_a + 1$, где s_a — спин частицы сорта a .

6. Результат умножается на $(-1)^n \eta^m g_a^m$, где n — число линий взаимодействия, m — число петель в диаграмме. Затем в соответствии с формулой (132) производится суммирование.

1.2.5. Фурье-преобразование функций Грина. Функции Грина (123) и (124) являются разрывными функциями переменной $\tau = \beta_1 - \beta_2$, испытывая при $\tau = 0$ скачок. Наличие разрыва существенно затрудняет вычисление интегралов при рассмотрении членов ряда (115). Технику вычислений можно значительно упростить, если ввести причинную функцию Грина, определённую на интервале $(-\beta, \beta)$ [2]:

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \Theta(\tau)G^+(\mathbf{r}, \tau) + \Theta(-\tau)G^-(\mathbf{r}, \tau), \quad (136)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\Theta(\tau) = 1$, при $\tau > 0$, и $\Theta(\tau) = 0$, при $\tau < 0$. Очевидно, что $G(\mathbf{r}, \tau)$, при $\tau > 0$, описывает рождение частицы в точке \mathbf{r}_2, β_2 и её уничтожение в точке \mathbf{r}_1, β_1 . Если $\tau < 0$, то функция $G(\mathbf{r}, \tau)$ описывает уничтожение частицы в точке \mathbf{r}_1, β_1 и рождение частицы в точке \mathbf{r}_2, β_2 . Преимущество введения функции (136) заключается в том, что её можно разложить в ряд Фурье по переменной τ :

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_n \tau} G(\mathbf{r}, \omega_n),$$

$$G(\mathbf{r}, \omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} e^{-i\omega_n \tau} G(\mathbf{r}, \tau) d\tau, \quad \omega_n = \frac{\pi}{\beta} n. \quad (137)$$

Коэффициенты Фурье, определяемые второй формулой (137), с помощью определения (136) можно представить в виде

$$G(\mathbf{r}, \omega_n) = \frac{1}{2} \left[\int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G^+(\mathbf{r}, \tau) d\tau + \int_{-\beta}^0 e^{i\omega_n \tau} G^-(\mathbf{r}, \tau) d\tau \right].$$

Произведём замену переменной $\tau \rightarrow \tau + \beta$ во втором интеграле:

$$(G\mathbf{r}, \omega_n) = \frac{1}{2} \left[\int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G^+(\mathbf{r}, \tau) d\tau + \int_0^{\beta} e^{i\omega_n(\tau-\beta)} G^-(\mathbf{r}, \tau - \beta) d\tau \right]. \quad (138)$$

Рассматривая вторые выражения для функций Грина (123) и (124) и учитывая обозначение (125), легко показать, что

$$G^-(\mathbf{r}, \tau - \beta) = \eta G^+(\mathbf{r}, \tau). \quad (139)$$

Это соотношение можно доказать и на основе операторных определений этих функций, если воспользоваться циклической перестановкой операторов, аналогичной (117). Подставляя (139) во второй интеграл выражения (138), получаем

$$G(\mathbf{r}, \omega_n) = \frac{1}{2} (1 + \eta e^{-i\omega_n \beta}) \int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G^+(\mathbf{r}, \tau) d\tau.$$

Из рассмотрения множителя перед этим интегралом следует, что

$$\omega_n = \begin{cases} (2n+1)\pi/\beta & \text{для ферми-частиц,} \\ 2n\pi/\beta & \text{для бозе-частиц,} \end{cases} \quad (140)$$

и коэффициент Фурье всегда определяется выражением

$$G(\mathbf{r}, \omega_n) = \int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} G^+(\mathbf{r}, \tau) d\tau. \quad (141)$$

Перейдём в выражениях (123), (124) к термодинамическому пределу $V \rightarrow \infty$. При этом суммы по \mathbf{k} заменяются на интегралы по правилу

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \dots$$

В результате для G^+ будем иметь разложение Фурье:

$$G^+(\mathbf{r}, \tau) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-\tau(\varepsilon_k - \mu)} (1 + \eta n_k), \quad (142)$$

где фурье-образ

$$G^+(\mathbf{k}, \tau) = -(1 + \eta n_k) e^{-\tau(\varepsilon_k - \mu)} \quad (143)$$

является функцией Грина в импульсном представлении. Подставим (142) в (141) и произведём элементарное интегрирование по τ . Учитывая затем выражения для частоты (140) и принимая во внимание определение (125), получаем для коэффициента Фурье (141) следующее выражение:

$$G(\mathbf{r}, \omega_n) = \int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{i\omega_n - \varepsilon_k + \mu} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (144)$$

Здесь подынтегральную функцию

$$G(\mathbf{k}, \omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_k + \mu} \quad (145)$$

можно считать функцией Грина в импульсном и частотном представлении. Через эту функцию можно выразить члены ряда теории возмущений (132) и построить соответствующую диаграммную технику, где переменными являются \mathbf{k} и ω_n [2]. Мы будем пользоваться диаграммной техникой в координатном пространстве, которая обсуждалась в предыдущем параграфе. При этом, однако, вместо двух функций (123) и (124) будем пользоваться причинной функцией Грина (137), где коэффициенты Фурье имеют вид (145), т. е.

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_n \tau)}}{i\omega_n - \varepsilon_k + \mu} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}. \quad (146)$$

Ниже будет видно, что использование этой функции существенно облегчает технику вычислений. В представлении (123) и (124) функции Грина, как уже отмечалось, имеют разрыв при $\beta_1 = \beta_2$. Действительно, переходя в этих выражениях от суммирования к интегрированию по \mathbf{k} и рассматривая их разность, при $\beta_1 = \beta_2$ имеем

$$\begin{aligned} G^+(\mathbf{r}_1, \beta_1, \mathbf{r}_2, \beta_1) - G^-(\mathbf{r}_1, \beta_1, \mathbf{r}_2, \beta_1) &= \\ &= -\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \end{aligned}$$

Это обстоятельство существенно затрудняет вычисление интегралов по переменным β_i при рассмотрении членов ряда (132). Дело в том, что при интегрировании необходимо выделять области, где функции G^+ и G^- непрерывны, но с ростом n (порядка приближения) число таких областей быстро растёт. Использование функции (146) позволяет устранить эту проблему, поскольку указанная функция непрерывна во всей области интегрирования. Кроме того, интегрирование по β_i легко

осуществляется, поскольку в (146) переменная τ входит только в показатель экспоненты. Правда, здесь возникает проблема суммирования по частотам, но, как будет видно в дальнейшем, она решается достаточно просто. Основные правила написания диаграмм и соответствующих им выражений были сформулированы в 1.2.4. Дополним их с учётом разложения (146):

- интегрирование по координатам $d\mathbf{i} = d^3r_i d\beta_i$ выполняется элементарно и приводит к результату $\delta(\sum_i \mathbf{k}_i) \delta(\sum_i \omega_i)$, где $\delta(\sum_i \mathbf{k}_i)$ является дельта-функцией, которая выражает закон сохранения импульса в каждом узле; $\delta(\sum_i \omega_i)$ — символ Кронекера, выражающий закон сохранения в узлах дискретной «частоты»;

- по всем независимым импульсам и частотам диаграммы производится интегрирование и суммирование;

- результат умножается на $(-1)^n \eta_a^m g_a^m$, и производится суммирование по всем сортам частиц;

- не рассматриваются все связанные диаграммы, у которых имеется хотя бы одна петля с одним узлом. При суммировании по сортам частиц диаграммы, содержащие такие фрагменты, дают множитель, характеризующий электронейтральность плазмы,

$$\sum_a n_a Z_a = 0, \quad (147)$$

или, что то же самое,

$$\sum_a Z_a \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = 0,$$

где n_a — концентрация частиц сорта a , Z_a — зарядовое число.

При вычислении вклада различных диаграмм в термодинамический потенциал возникает произведение функций Грина (137), где требуется выполнить суммирование по частотам (140). Такое суммирование может быть выполнено, если воспользоваться разложениями в ряд Фурье функций:

$$n_k e^{(\varepsilon_k - \mu)\tau} = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{i\omega_n - \varepsilon_k + \mu}, \quad (148)$$

$$(1 + \eta n_k) e^{-(\varepsilon_k - \mu)\tau} = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega_n \tau}}{i\omega_n - \varepsilon_k + \mu}. \quad (149)$$

Формула (148) используется, если функция Грина описывает дырку, формула (149), если функция Грина соответствует частице. В качестве примера рассмотрим диаграммы (128). Если потенциал взаимодействия является кулоновским, то первая диаграмма из-за условия (147) даёт нулевой вклад в термодинамический потенциал. Вторая диаграм-

ма, в соответствии с вышеприведёнными правилами, описывается выражением

$$C_{0,2}^{(1,1)} = \eta_a g_a \int d1 d2 \Phi_{aa}(12) G_a(12) G_a(21).$$

Подставим сюда потенциал (111), считая его кулоновским, а также функции Грина в виде (146) и введём явные обозначения для координат:

$$\begin{aligned} C_{0,2}^{(1,1)} = & \eta_a g_a \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^\beta d\beta_2 \delta(\beta_1 - \beta_2) \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{e_a^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ & \times \sum_{n_1, n_2} \int \frac{d^3 k_1 d^3 k_2}{(2\pi)^6 \beta^2} \frac{e^{i[\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \omega_{n_1}(\beta_1 - \beta_2)]}}{i\omega_{n_1} - \varepsilon_{k_1} + \mu} \times \\ & \times \frac{e^{i[\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) - \omega_{n_2}(\beta_2 - \beta_1)]}}{i\omega_{n_2} - \varepsilon_{k_2} + \mu}. \end{aligned} \quad (150)$$

Здесь интегрирование по β_1 и β_2 легко выполняется. При интегрировании по пространственным координатам и импульсам удобно ввести новые переменные: $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = 2\mathbf{R}$, $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 2\mathbf{q}$. Кроме того, введём фурье-образ (107) кулоновского потенциала:

$$u_{\mathbf{k}}^{ab} = \int d^3 r \frac{e_a e_b}{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{4\pi e_a e_b}{k^2}. \quad (151)$$

Тогда выражение (150) преобразуется к следующему:

$$\begin{aligned} C_{0,2}^{(1,1)} = & \frac{\eta_a g_a 4\pi e_a^2 V}{(2\pi)^6 \beta} \int \frac{d^3 k d^3 q}{k^2} \times \\ & \times \sum_{n_1, n_2} \frac{e^{i\omega_{n_1} 0}}{i\omega_{n_1} - \varepsilon_{\mathbf{q}+\mathbf{k}/2} + \mu} \cdot \frac{e^{-i\omega_{n_2} 0}}{i\omega_{n_2} - \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{k}/2} + \mu}. \end{aligned} \quad (152)$$

Объём V в этом выражении возник при интегрировании по $d^3 r$, поскольку в термодинамике одно из интегрирований по координатному пространству нужно производить по конечному объёму системы. Кроме того, здесь оставлены множители $\exp(\pm i\omega_n 0)$, чтобы подчеркнуть, что соответствующие функции Грина описывают дырки и возникают вследствие спаривания операторов $\Psi(\mathbf{r}, \beta)$ и $\bar{\Psi}^+(\mathbf{r}, \beta)$. Суммирование по n_1, n_2 осуществляется с помощью формулы (148) при $\tau = 0$. В результате будем иметь

$$\frac{1}{V} C_{0,2}^{(1,1)} = \frac{\eta_a g_a 4\pi e_a^2}{(2\pi)^6} \beta \int \frac{d^3 k}{k^2} d^3 q n_{\mathbf{q}+\frac{\mathbf{k}}{2}}^a n_{\mathbf{q}-\frac{\mathbf{k}}{2}}^a. \quad (153)$$

Введём новую величину — активность, делённую на длину волны де Бройля в кубе: $\zeta_a = \lambda_a^{-3} e^{\beta\mu_a}$,

где $\lambda_a = (2\pi\beta\hbar^2 m_a^{-1})^{1/2}$. Это удобно потому, что при переходе к классическому пределу при $\beta\mu_a \rightarrow -\infty$, когда функция распределения (125) переходит в больцмановскую,

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}}^a & \rightarrow \exp \left\{ \beta \left(\mu_a - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_a} \right) \right\} = \\ & = \zeta_a \lambda_a^3 \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_a} \right), \end{aligned} \quad (154)$$

ζ_a стремится к плотности числа частиц идеального газа, $\zeta_a \rightarrow N_a/V$. Если же в системе существенны квантовые эффекты, но активность $z_a = e^{\beta\mu_a} < 1$, то функцию распределения можно разложить в степенной ряд по z_a . Это даёт возможность вычислять статистические интегралы типа (153) и получать явные значения вкладов от различных диаграмм в термодинамические функции. Используя такой подход, вычислим интеграл (153). Для этого перемножим степенные ряды для двух функций распределения:

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}/2}^a n_{\mathbf{q}-\mathbf{k}/2}^a & = z_a^2 \sum_{s=0}^{\infty} (\eta_a z_a)^s \times \\ & \times \sum_{j=1}^{s+1} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2 (\mathbf{q} + \mathbf{k}/2)^2}{2m_a} j - \right. \\ & \left. - \frac{\beta \hbar^2 (\mathbf{q} - \mathbf{k}/2)^2}{2m_a} (s+2-j) \right\}. \end{aligned} \quad (155)$$

Если ограничиться первым членом этого ряда и подставить его в (153), то после интегрирования получим

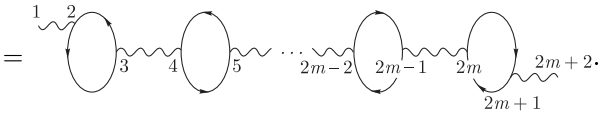
$$\frac{C_{0,2}^{(1,1)}}{V} \simeq \frac{\eta_a g_a \zeta_a}{8\pi\beta} (\lambda_a \varkappa_a)^2, \quad (156)$$

где $\varkappa_a = (4\pi\beta e_a^2 \zeta_a)^{1/2}$ — обратный радиус частиц сорта a , выраженный через активность ζ_a . Безразмерный параметр $\lambda_a \varkappa_a$ является ответственным за влияние обменных эффектов на термодинамические функции плазмы.

I.3. Квантовая статистика и термодинамика плазмы

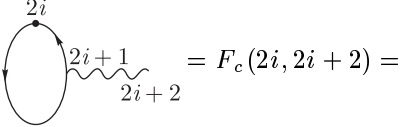
I.3.1. Эффективный потенциал. Кольцевые диаграммы. Сумма цепных диаграмм (133), как уже отмечалось, не даёт вклада в термодинамический потенциал вследствие условия электронейтральности (147). Однако они являются составляющими частями более сложных диаграмм, которые играют важную роль в теории систем заряженных частиц. Рассмотрим

указанные диаграммы, добавив к внешним петлям две линии взаимодействия:

$$C_{m,m}^{(m+1,m)} =$$


$$(157)$$

В таком виде эти диаграммы (или их суммы по m) можно соединить с петлями других диаграмм и, таким образом, построить более сложные диаграммы. Запишем выражение для суммы диаграмм (157) и обобщим его на случай частиц разного сорта. При этом интегрирование произведём по всем координатам, за исключением координат свободных концов линий взаимодействия 1 и $2m+2=2'$. Вначале запишем выражение для элемента, характеризующего частицу c -го сорта:



$$= F_c(2i, 2i+2) =$$

$$= \int G^+(2i, 2i+1) G^-(2i+1, 2i) \times$$

$$\times \Phi(2i+1, 2i+2) d(2i+1). \quad (158)$$

Из таких элементов легко построить диаграмму (157), если к узлу $2i$ присоединить линию взаимодействия предыдущего элемента, а к концу линии взаимодействия $2i+2$ узел последующего элемента. Таким образом, будем иметь

$$\Phi_{ab}^{\Phi}(1, 2') = \Phi_{ab}(1, 2') +$$

$$+ \sum_{m=1}^{\infty} \int d2 \dots d(2m) d3 \dots d(2m+1) C_{m,m}^{(m+1,m)} =$$

$$= \Phi_{ab}(1, 2') + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \int \Phi_{ab}(1, 2) \times$$

$$\times \prod_{i=1}^m \sum_c F_c(2i, 2i+2) d(2i). \quad (159)$$

Здесь к сумме диаграмм (157) добавлен кулоновский потенциал $\Phi_{ab}(1, 2')$. Для системы заряженных частиц это выражение играет роль «эффективного потенциала». Диаграммную технику можно строить, фактически, как и прежде, используя вместо кулоновского эффективный потенциал. Займёмся преобразованием выражения (159). Рассмотрим функцию (158). Подставляя в подынтегральное выражение функции Грина (123) и (124),

а также используя фурье-представление кулоновского потенциала (107) в виде (111), после элементарного интегрирования по координатам $2i+1 = \{\mathbf{r}_{2i+1}, \beta_{2i+1}\}$, получим

$$\sum_c F_c(2i, 2i+2) = \sum_c \int \frac{d^3 k'_i}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e_c^2}{|\mathbf{k}'_i|^2} \times$$

$$\times e^{i\mathbf{k}'_i \cdot (\mathbf{r}_{2i} - \mathbf{r}_{2i+2})} \Lambda_{\mathbf{k}'_i}^c(\beta_{2i} - \beta_{2i+2}), \quad (160)$$

где

$$\Lambda_{\mathbf{k}'_i}^c(\beta_{2i} - \beta_{2i+2}) = \int \frac{d^3 k''_i}{(2\pi)^3} \left(1 + \eta_c n_{\mathbf{k}'_i + \mathbf{k}''_i}^c\right) \times$$

$$\times n_{\mathbf{k}'_i}^c e^{-(\beta_{2i} - \beta_{2i+2})(\varepsilon_{\mathbf{k}'_i + \mathbf{k}''_i} - \varepsilon_{\mathbf{k}''_i})}. \quad (161)$$

Величину $\sum_c 4\pi e_c^2 \Lambda_{\mathbf{k}'_i}^c$, стоящую под знаком интеграла (160), разложим в ряд Фурье:

$$\sum_c 4\pi e_c^2 \Lambda_{\mathbf{k}'_i}^c = \frac{1}{\beta} \sum_{n_i=-\infty}^{\infty} \Pi_{\mathbf{k}'_i}^{(n_i)} e^{\frac{2\pi i n_i}{\beta} (\beta_{2i} - \beta_{2i+2})}, \quad (162)$$

где

$$\Pi_{\mathbf{k}'_i}^{(n_i)} = \sum_c 4\pi e_c^2 \beta \int_0^1 d\tau \Lambda_{\mathbf{k}'_i}^c e^{-2\pi i n_i \tau}. \quad (163)$$

Учитывая (160) и представления (162) и (163), запишем

$$\sum_c F_c(2i, 2i+2) = \sum_{n_i=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3 k'_i}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\mathbf{k}'_i|^2} \Pi_{\mathbf{k}'_i}^{(n_i)} \times$$

$$\times e^{i\mathbf{k}'_i \cdot (\mathbf{r}_{2i} - \mathbf{r}_{2i+2}) + \frac{2\pi i n_i}{\beta} (\beta_{2i} - \beta_{2i+2})}. \quad (164)$$

Подставим этот результат в (159) и произведём интегрирование по координатам $\mathbf{r}_{2i}, \beta_{2i}$. При этом получается произведение дельта-функций и символов Кронекера:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \delta(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}'_1) \delta(\mathbf{k}'_3 - \mathbf{k}'_2) \dots$$

$$\dots \delta(\mathbf{k}'_m - \mathbf{k}'_{m-1}) e^{-i\mathbf{k}'_m \cdot \mathbf{r}'_2},$$

$$e^{\frac{2\pi i n_1 \beta_1}{\beta}} \delta_{n_1, n} \delta_{n_2, n_1} \delta_{n_3, n_2} \dots \delta_{n_m, n_{m-1}} e^{-\frac{2\pi i n_m \beta_2}{\beta}},$$

откуда

$$\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}'_3 = \dots = \mathbf{k}'_m = \mathbf{k},$$

$$n_1 = n_2 = n_3 = \dots = n_m = n.$$

Первое из этих равенств выражает закон сохранения импульсов, второе — закон сохранения частот

при взаимодействии между частицами. Используя указанные законы, будем иметь

$$\begin{aligned} \Phi_{ab}^3(\mathbf{r}_1\beta_1; \mathbf{r}_2\beta_2) &= \Phi_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e_a e_b}{k^2} \left[\frac{\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}}{k^2} \right]^m \times \\ &\times \exp \left[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{2\pi i n}{\beta} (\beta_1 - \beta_2) \right], \end{aligned} \quad (165)$$

где принято $\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2$, $\beta'_2 = \beta_2$. Выражение (161) и коэффициент Фурье (163), с учётом законов сохранения и замены переменных $\mathbf{k}'_i = \mathbf{q}$, $\beta_{2i} - \beta_{2i+2} = \tau$, приобретают вид

$$\begin{aligned} \Lambda_{\mathbf{k}}^c(\tau) &= \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} (1 + \eta_c n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}^c) n_{\mathbf{q}}^c \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{\beta \hbar^2}{2m_c} \tau [q^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{k})^2] \right\}, \end{aligned} \quad (166)$$

$$\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)} = \sum_c 4\pi \beta e_c^2 \int_0^1 d\tau \Lambda_{\mathbf{k}}^c(\tau) e^{-2\pi i n \tau}. \quad (167)$$

Интеграл в (164) расходится при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ (большие расстояния) из-за накопления числа множителей $1/k^2$. С другой стороны, сумма таких интегралов по m даёт геометрическую прогрессию, которая является конечной величиной:

$$\begin{aligned} \Phi_{ab}^3(\mathbf{r}_1\beta_1; \mathbf{r}_2\beta_2) &= \Phi_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &+ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e_a e_b}{k^2} \left[\frac{1}{1 + \Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}/k^2} - 1 \right] \times \\ &\times \exp \left[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{2\pi i n}{\beta} (\beta_1 - \beta_2) \right]. \end{aligned} \quad (168)$$

Формула справедлива как для фермионов, так и для бозонов. Величина $D_{\mathbf{k}}^{(n)} = 1 + \Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}/k^2$ является обобщённой диэлектрической проницаемостью. Подынтегральное выражение в (168) сложным образом зависит от величин \mathbf{k} и n и в явном виде (168) вычислить нельзя. Однако, если $z < 1$, то можно получить разложение в виде степенного ряда по активности z , таким образом, упростить формулу (168). Такой подход был уже продемонстрирован при выводе приближённого выражения (156) на основе разложения (155). Принимая во внимание определение (168) и перемножая степенные ряды, получим

$$(1 + \eta_c n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}^c) \exp \left\{ \frac{\beta \hbar^2}{2m_c} \tau [q^2 - (\mathbf{q} + \mathbf{k})^2] \right\} =$$

$$= z_c \sum_{s=0}^{\infty} (\eta_c z_c)^s \sum_{j=0}^s \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2m_c} \tau \left[(\mathbf{q} + \mathbf{k})^2 (j + \tau) + q^2 (s + 1 - j - \tau) \right] \right\}. \quad (169)$$

Используя это разложение, легко вычислить интеграл (166):

$$\begin{aligned} \Lambda_{\mathbf{k}}^c &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\eta_c z_c)^s}{(s+1)^{3/2}} \times \\ &\times \sum_{j=0}^s \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_c} \frac{(j+1)(s+1-j-\tau)}{s+1} \right\}. \end{aligned}$$

Произведём здесь замену переменной $\tau \rightarrow \tau(s+1) - j$ и подставим результат в (167):

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{k}}^{(n)} &= \sum_c 4\pi \beta e_c^2 \zeta_c \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\eta_c z_c)^s}{\sqrt{s+1}} \times \\ &\times \sum_{j=0}^s \int_{\frac{j}{1+s}}^{\frac{1+j}{1+s}} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_c} (s+1)\tau(1-\tau) - \right. \\ &- 2\pi i n (s+1)\tau \left. \right\} d\tau = \sum_c 4\pi \beta e_c^2 \zeta_c \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(\eta_c z_c)^s}{\sqrt{s+1}} \times \\ &\times \int_0^1 \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_c} (s+1)\tau(1-\tau) - \right. \\ &- 2\pi i n (s+1)\tau \left. \right\} d\tau. \end{aligned} \quad (170)$$

Величина (170) имеет более простой вид, чем (167), но и в этом случае найти значение эффективного потенциала (168) в явном виде не представляется возможным. Это можно сделать в двух предельных случаях. При высоких температурах параметр взаимодействия $\beta e^2 n^{1/3}$ (см. I.2.1) мал, и система заряженных частиц является разреженным классическим газом. Взаимодействие в такой системе из-за дальнего действия характера кулоновского потенциала распространяется на большие расстояния и охватывает много частиц. Большим расстояниям соответствуют малые импульсы, поэтому учёт взаимодействий можно осуществить, рассматривая предел величины $\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}$ при малых значениях импульса. При низких температурах малым параметром взаимодействия является $Ze^2(Zn)^{1/3}(E_F)^{-1}$. Для электронов этот параметр можно представить в виде $4\pi \beta e^2 n_e^{1/3} (n_e \lambda_e^3)^{-2/3}$, откуда видно, что в квантовом газе взаимодействие мало из-за высокой плот-

ности, что характерно при сильном вырождении, когда параметр вырождения $n_e \lambda_e^3$ гораздо больше температурного параметра $\beta e^2 n^{1/3}$. В этом случае наибольший вклад во взаимодействия между заряженными частицами опять дают малые передачи импульсов. В обоих случаях параметры взаимодействия пропорциональны e^2 , поэтому эту величину можно рассматривать как размерный параметр малости и пользоваться теорией возмущений. Отметим, что в последнем случае разложения (155), (169) и формула (170) не применимы, и при определении предельного выражения для $\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}$ при малых \mathbf{k} нужно исходить из начальных формул (166) и (167). В случае высоких температур и малых импульсов передачи, разложение экспоненты в (167) по степеням k^2 приводит к приближённым формулам для $n = 0$ и $n \geq 1$:

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{k}}^{(0)} &\simeq \sum_c 4\pi\beta e_c^2 \zeta_c \left(1 - \frac{1}{6} \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_c}\right) \simeq \\ &\simeq \kappa^2 - \frac{k^2}{24\pi} (\lambda_e \kappa_e)^2, \quad (171) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_{\mathbf{k}}^{(n)} &\simeq \sum_c 4\pi\beta e_c^2 \zeta_c \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_c} \cdot \frac{1}{4\pi^2 n^2} \simeq \\ &\simeq \frac{k^2}{2 \cdot (4\pi)^3 n^2} (\lambda_e \kappa_e)^2. \quad (172) \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения

$$\kappa^2 = \sum_c 4\pi\beta e_c^2 \zeta_c, \quad \kappa_e^2 = 4\pi\beta e_e^2 \zeta_e, \quad (173)$$

которые соответствуют обратным радиусам экранирования Дебая в большом ансамбле для всех сортов частиц и электронов. Введём также аналогичное обозначение для ионов

$$\kappa_i^2 = \sum_c 4\pi\beta e_c^2 \zeta_c, \quad (174)$$

где суммирование производится только по сортам ионов. При выводе формул (171) и (172) учитывался только первый член ряда (170). Кроме того, приближённые равенства получены в предположении, что ионы являются классическими частицами, поскольку длины волн де Бройля для ионов λ_i гораздо меньше соответствующей длины λ_e для электронов. Таким образом, формулы (171) и (172) учитывают вклад квантовых эффектов от электронов с точностью до значений параметра $(\lambda_e \kappa_e)^2$ включительно. Используя эти формулы, можно вычислить интеграл в (168). Для этого из суммы по n нужно выделить член с $n = 0$ и рассмотреть его отдельно от остальной суммы. После простых преобразований и интегрирования по угло-

вым сферическим координатам получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} \Phi_{ab}^{\Phi}(\mathbf{r}_1, \beta_1; \mathbf{r}_2, \beta_2) &= \frac{2e_a e_b \gamma^2}{\pi |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ &\times \int_0^\infty \frac{dk \cdot k \cdot \sin k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{k^2 + \gamma^2 \kappa^2} - \frac{4e_a e_b}{\pi |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{(\lambda_e \kappa_e)^2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \sum_{n=1}^\infty \frac{\cos [2\pi n(\beta_1 - \beta_2)/\beta]}{n^2 + (\lambda_e \kappa_e)^2 / (16\pi^3)} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \sin k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \\ &= \frac{e_a e_b \gamma^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-\kappa \gamma |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{e_a e_b}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \frac{(\kappa_e \lambda_e)^2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \sum_{n=1}^\infty \frac{\cos [2\pi n(\beta_1 - \beta_2)/\beta]}{n^2 + (\lambda_e \kappa_e)^2 / 16\pi^3}, \quad (175) \end{aligned}$$

где

$$\gamma = \left[1 - \frac{(\lambda_e \kappa_e)^2}{24\pi}\right]^{-1/2}.$$

Первый член этой формулы является потенциалом Дебая с квантовой поправкой $(\lambda_e \kappa_e)^2$; второй — имеет квантовое происхождение и зависит от разности обратных температур $\beta_1 - \beta_2$ при распространении частицы из точки \mathbf{r}_1 в точку \mathbf{r}_2 . Характерно, что зависимость от координат здесь кулоновская. Физически это означает, что в квантовой области расстояний на распространение частиц (её охлаждение или нагревание) экранирование не влияет. Таким образом, в приближении малых импульсов, когда можно пренебречь членами порядка $(\lambda_e \kappa_e)^2$, эффективный потенциал является дебаевским:

$$\Phi_{ab}^D(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e_a e_b}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-\kappa |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (176)$$

С помощью эффективного потенциала (168) легко найти выражение для суммы кольцевых диаграмм. Для этого модифицируем элемент (158), заменяя в нём кулоновскую линию взаимодействия на эффективный потенциал, который будем изображать пунктирной линией:

$$\Phi_{ab}^{\Phi}(1, 2) = (1 - - - - 2). \quad (177)$$

После такой замены замкнём свободный конец линии взаимодействия $2i + 2$ на узел $2i$ и для удобства переобозначим координаты узлов $2i + 1 = 1$, $2i + 2 = 2$. В результате получим сумму

$$C_{0,2}^{(1,1)} + \sum_{m=2}^\infty C_{m,m}^{(m,m)},$$

состоящую из известной нам диаграммы (128) (вторая диаграмма) и суммы кольцевых диаграмм.

Если использовать формулы (164) и (165) (без кулоновского потенциала, который входит в диаграмму $C_{0,2}^{(1,1)}$), то получим

$$\begin{aligned} \sum_{m=2}^{\infty} C_{m,m}^{(m,m)} &= \sum_{m=2}^{\infty} (-1)^m \sum_c \int F_c(1,2) d1 d2 = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3 k}{1 + \Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}/k^2} \left(\frac{\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}}{k^2} \right)^2. \end{aligned} \quad (178)$$

Суммирование начинается с $m = 2$, поскольку диаграмма с двумя петлями и одной линией взаимодействия равна нулю из-за условия электронейтральности (147). Вклад в термодинамический потенциал от кольцевых диаграмм получается после интегрирования по заряду выражения (178) в соответствии с формулой (131) [23]:

$$\begin{aligned} -\frac{\beta \Delta \Omega^k}{V} &= \beta \Delta p^k = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left[\frac{\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}}{k^2} - \ln \left(1 + \frac{\Pi_{\mathbf{k}}^{(n)}}{k^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (179)$$

Это выражение можно применять как для фермионов, так и для бозонов. В теории Дебая–Хюккеля оно приводит к формуле (188), а при низких температурах ($\beta \rightarrow \infty$) к формуле Гелл-Манна и Бракнера для корреляционной энергии электронного газа [4]. Хотя, как теория Дебая–Хюккеля, так и Гелл-Манна и Бракнера, получены на основе теории возмущений, где параметром разложения является e^2 , первая из них описывает предельный случай малой плотности газа, а вторая — случай больших плотностей. Это объясняется тем, что в классическом случае безразмерным параметром является $\beta e^2 n^{1/3}$, с другой стороны при $\beta \rightarrow \infty$, безразмерным параметром (см. I.2.1) является $m_e e^2 / \hbar^2 n^{1/3}$. Поэтому в классическом случае всякое разложение по степеням e^2 есть одновременно разложение по степеням плотности (или по степеням активности в большом каноническом ансамбле), пригодное при малых значениях последней. С другой стороны, при низких температурах разложение по степеням e^2 есть одновременно разложение по степеням обратной плотности, пригодное при больших плотностях. Оба эти результата следуют из формулы (179).

Кольцевые диаграммы составляют первую часть суммы (134); второй член нужно опустить, поскольку диаграммы $C_{m-1,m+1}^{(m,m)}$ содержат одну или две петли, связанных лишь одной линией взаимодействия. Первые два члена описывают обменные эффекты, и в общем случае их следует учитывать. Выражение для обменной диаграммы

(первая диаграмма (135) записывается в соответствии с общими правилами:

$$C_{2,2}^{(1,2)} = \eta_a g_a \int \Phi_{aa}(1,2) \Phi_{aa}(3,4) G(1,3) \times \\ \times G(2,4) G(4,1) G(3,2) d1 d2 d3 d4.$$

После подстановки функций (146) и фурье-представлений потенциалов (151) в форме (111), можно выполнить интегрирование по пространственным и температурным координатам, принимая во внимание обозначения (112). При этом получают четыре δ -функции от импульсов и один символ Кронекера от частот, что является следствием законов сохранения импульсов и частот в узлах диаграммы. Затем производится три элементарных интегрирования по импульсам и одно суммирование по частотам. Один из законов сохранения импульсов выполняется тождественно. Это приводит к появлению множителя $\delta(\mathbf{k} = 0)$, пропорционального объёму системы:

$$\delta(\mathbf{k} = 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}})_{\mathbf{k}=0} d^3 r = \frac{V}{(2\pi)^3}.$$

В результате получается выражение

$$\begin{aligned} C_{2,2}^{(2,1)} &= -\frac{g_a \eta_a V}{(2\pi)^9 \beta^2} \sum_{n_1, n_2, m} \int d^3 k_1 d^3 k_2 d^3 q \times \\ &\times \frac{u_{\mathbf{q}}^a u_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}^a}{(i\omega_{n_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \mu_a)(i\omega_{n_2} + i\omega_m - \varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}} + \mu_a)} \times \\ &\times \frac{1}{(i\omega_{n_2} - i\omega_m - \varepsilon_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}} + \mu_a)(i\omega_{n_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2} + \mu_a)}. \end{aligned}$$

После суммирования по частотам (с помощью формул (148), (149)), будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} C_{2,2}^{(2,1)} &= \frac{g_a \eta_a m_a \beta}{(2\pi)^9} \int \frac{d^3 k_1 d^3 k_2 d^3 q}{\hbar^2(\mathbf{k}, \mathbf{q})} u_{\mathbf{k}_1}^a u_{\mathbf{q}}^a \times \\ &\times \left[n_{\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1/2+\mathbf{q}/2}^a n_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_1/2+\mathbf{q}/2}^a - \right. \\ &\left. - n_{\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1/2-\mathbf{q}/2}^a n_{\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_1/2-\mathbf{q}/2}^a \right]. \end{aligned} \quad (180)$$

Для второй диаграммы запишем окончательный результат:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} C_{1,3}^{(2,1)} &= \frac{\eta_a g_a \beta^2}{(2\pi)^9} \int d^3 k_1 d^3 k_2 d^3 q u_{\mathbf{q}}^a u_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}^a \times \\ &\times n_{\mathbf{k}_1}^a n_{\mathbf{k}_2}^a n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1}^a (1 + \eta_a n_{\mathbf{q}+\mathbf{k}_1}^a). \end{aligned} \quad (181)$$

Вычислим приближённо вклады в термодинамический потенциал от выражений (178), (180) и (181), полагая, что обменные эффекты порядка $(\lambda_e \varkappa)^2$ малы, и ими можно пренебречь. Например,

при достаточно высокой плотности заряженных частиц $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и, сравнительно, низкой температуре $\sim 10000 \text{ K}$ имеем $(\lambda_e \kappa)^2 \simeq 0,073$. При указанном предположении в формуле (178) достаточно учесть член суммы при $n = 0$. Остальной суммой, как это следует из (175), можно пренебречь. Кроме того, в разложении (170) нужно ограничиться первым членом суммы по s :

$$\Pi_{\mathbf{k}}^{(o)} \simeq \sum_c 4\pi \beta e_c^2 \zeta_c w_c(k),$$

где введено обозначение

$$w_c(k) = \int_0^1 d\tau \exp \left[-\frac{k^2}{4\pi} \lambda_c^2 \tau (1 - \tau) \right]. \quad (182)$$

Если ионы считать классическими частицами, то

$$\Pi_{\mathbf{k}}^{(o)} \simeq \kappa_i^2 + \kappa_e^2 w_e,$$

где κ_i^2 и κ_e^2 определяются формулами (173) и (174). Учитывая, что в интеграл (178) основной вклад дают малые импульсы, введём малую величину $\Delta w_e = w_e - 1$ и запишем

$$\Pi_{\mathbf{k}}^{(o)} \simeq \kappa^2 + \kappa_e^2 \Delta w_e.$$

Подставим это выражение в формулу (178) при $n = 0$ и разложим подынтегральное выражение в ряд по величине Δw_e . С точностью до членов $\sim (\Delta w_e)^2$ включительно будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{m=2}^{\infty} C_{m,m}^{(m,m)} &\simeq \frac{2\kappa^4}{(2\pi)^2} \left[I_0^{(1)} + 2\nu_e I_1^{(1)} - \kappa_e^2 I_1^{(2)} + \right. \\ &\quad \left. + \kappa_e^4 I_2^{(3)} - 2\kappa_e^2 \nu_e I_2^{(2)} + \nu_e^2 I_2^{(1)} \right], \quad (183) \end{aligned}$$

где $\nu_e = \kappa_e^2 / (\kappa_e^2 + \kappa_i^2)$,

$$\begin{aligned} I_0^{(1)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk}{k^2 + \kappa^2}, & I_1^{(1)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk \Delta w_e}{k^2 + \kappa^2}, \\ I_1^{(2)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk \Delta w_e}{(k^2 + \kappa^2)^2}, & I_2^{(3)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk (\Delta w_e)^2}{(k^2 + \kappa^2)^3}, \\ I_2^{(2)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk (\Delta w_e)^2}{(k^2 + \kappa^2)^2}, & I_2^{(1)} &= \int_0^{\infty} \frac{dk (\Delta w_e)^2}{k^2 + \kappa^2}, \end{aligned}$$

Интеграл $I_0^{(1)}$ равен $\pi/2\kappa$ и описывает классическую дебаевскую поправку. Все остальные интегралы учитывают квантовые эффекты и стремятся к нулю при $\lambda_e \kappa \rightarrow 0$. Величины $I_1^{(1)}, I_2^{(1)}$ выражаются через функции вероятностей, $I_1^{(2)}, I_2^{(2)}, I_2^{(3)}$ — через гипергеометрические

функции. Учитывая, что $\Delta w_e = w_e - 1$ и w_e определяется формулой (182), запишем

$$\begin{aligned} I_1^{(1)} &= I_0^{(1)} + \int_0^1 d\tau \int_0^{\infty} \frac{dk}{k^2 + \kappa^2} \exp \left[-\frac{\lambda_e^2}{4\pi} k^2 \tau (1 - \tau) \right] = \\ &= -\frac{\pi}{2\kappa} + \frac{\pi}{2\kappa} \int_0^1 d\tau \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\lambda_e \kappa}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau(1-\tau)} \right] \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left[\frac{\kappa^2 \lambda_e^2}{4\pi} \tau (1 - \tau) \right], \end{aligned}$$

где $\operatorname{erf}(z)$ — интеграл вероятностей. Производя здесь разложение функций в ряд Тейлора с точностью до первой степени параметра $\lambda_e \kappa$ включительно, находим

$$I_1^{(1)} \simeq -\frac{\pi \lambda_e}{16}.$$

Аналогичным путём вычисляется интеграл

$$I_2^{(1)} \simeq \frac{\pi \lambda_e}{8} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right).$$

Интегралы $I_1^{(2)}, I_2^{(2)}, I_2^{(3)}$ имеют порядок $(\lambda_e \kappa)^2$ и мы их рассматривать не будем. В результате выражение (183) приобретает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{m=2}^{\infty} C_{m,m}^{(m,m)} &\simeq \frac{\kappa^3}{4\pi} \left[1 - \frac{\lambda_e \kappa}{4} \nu_e (1 - \nu_e) - \frac{\lambda_e \kappa}{4\sqrt{2}} \nu_e^2 \right]. \quad (184) \end{aligned}$$

Чтобы определить полный вклад в термодинамический потенциал от второго члена (134) ряда (132), нужно вычислить интегралы (180) и (181), которым соответствуют диаграммы (135). При этом возникают интегралы гауссова типа, которые вычисляются в терминах элементарных функций и функций $\operatorname{erf}(z)$. Ограничиваясь первыми членами разложений по параметру $\lambda_e \kappa$, будем иметь для электронов:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} C_{2,2}^{(2,1)} &\simeq -\frac{\ln 2 \kappa^3}{16\pi \sqrt{2}} \nu_e^2 \lambda_e \kappa, \\ \frac{1}{V} C_{2,2}^{(2,1)} &\simeq -\frac{1}{6\sqrt{6} \pi^2} \zeta_e (\lambda_e \kappa_e)^4. \end{aligned} \quad (185)$$

Как видно, в пределах сделанных допущений следует сохранить вклад от первой диаграммы (135) и

не учитывать от второй. Суммируя формулы (184) и (185), получаем

$$[C_2]_{\text{св.}} \simeq \left[1 - \frac{\lambda_e \kappa}{4} \nu_e (1 - \nu_e) - \frac{\lambda_e \kappa}{4} \nu_e^2 \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \right]. \quad (186)$$

Подставляя (186) в формулу (131) и выполняя интегрирование по e^2 , получим вклад в термодинамический потенциал от кольцевых и обменных диаграмм:

$$\frac{-\beta \Delta \Omega^k}{V} = \frac{\kappa^3}{12\pi} \left[1 - \frac{3}{16} \lambda_e \kappa \nu_e (1 - \nu_e) - \frac{3}{16} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \nu_e^2 \right]. \quad (187)$$

Множитель перед скобкой является известной классической поправкой Дебая–Хюккеля в большом каноническом ансамбле. Запишем эту поправку в виде

$$\frac{\kappa^3}{12\pi} = \frac{\Gamma}{3} \sum_c Z_c^2 \zeta_c, \quad (188)$$

где

$$\Gamma = \beta e^2 \kappa \quad (189)$$

является параметром взаимодействия, представляющим собой отношение кулоновской амплитуды рассеяния βe^2 к дебаевскому радиусу $r_D = 1/\kappa$. Приведём также формулу для термодинамического потенциала (давления) идеального газа:

$$-\frac{\beta \Omega_0}{V} = \beta p_0 = \sum_c \zeta_c. \quad (190)$$

Учитывая (188) и (189), составим отношение выражений (187) и (190):

$$\frac{\Delta \Omega^k}{\Omega_0} = \frac{\Delta p^k}{p_0} = \frac{\sum_c Z_c^2 \zeta_c}{\sum_c \zeta_c} \frac{\Gamma}{3} \left[1 - \frac{3}{16} (1 - \nu_e) \nu_e \lambda_e \kappa - \frac{3}{16} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \nu_e^2 \lambda_e \kappa \right]. \quad (191)$$

Как видно, поправка к давлению от кольцевых диаграмм по отношению к давлению идеального газа пропорциональна классическому параметру Γ и квантовому параметру $\lambda_e \kappa$. Если $\lambda_e \kappa \ll 1$, то получается известное приближение Дебая–Хюккеля:

$$\frac{\Delta \Omega^D}{\Omega_0} = \frac{\Delta p^D}{p_0} = \frac{\sum_c Z_c^2 \zeta_c}{\sum_c \zeta_c} \cdot \frac{\Gamma}{3}. \quad (192)$$

1.3.2. Связанные состояния. Лестничные диаграммы. В предыдущем параграфе обсуж-

дался характер расходимостей статистических интегралов на больших расстояниях, связанных с дальнедействующим кулоновским потенциалом. Было показано, что проблема решается с помощью эффективного потенциала. Это позволило получить конечное выражение для термодинамического потенциала в кольцевом приближении (179). Однако при сравнительно невысоких температурах ($T \sim 10^3$ – 10^5 К) большую роль могут играть малые расстояния, при которых прямое взаимодействие между ионами и электронами происходит по квантовым законам. Иными словами, речь идёт о частично ионизованной плазме, где вклады в термодинамические функции дают как свободные, так и связанные состояния электронов и ионов. Характерным энергетическим параметром, определяющим наличие связанных состояний, является атомная единица энергии или её половинная величина — Ридберг,

$$Ry = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ К} = 13,6 \text{ эВ},$$

равная потенциалу ионизации атома водорода. Если параметры плазмы Γ и $\lambda_e \kappa$ считать независимыми, то Ry будет функцией от них:

$$\beta Ry = \pi \left(\frac{\Gamma}{\lambda_e \kappa} \right)^2 = \pi \left(\frac{\beta e^2}{\lambda_e} \right)^2. \quad (193)$$

Если $\beta Ry \geq 1$, то с увеличением плотности плазмы сначала достигаются условия, когда $\Gamma \sim 1$, потом $\lambda_e \kappa \sim 1$ и затем уже электроны вырождаются. В соответствии с этой последовательностью можно рассматривать термодинамику слабонеидеальной, сильнонеидеальной невырожденной и затем вырожденной плазмы. При этом, если энергия связанного состояния электрона и иона $e^2 \lambda_e^{-1}$ превышает энергию теплового движения, то связанные состояния могут давать большой вклад в термодинамические функции. При такой ситуации последовательный подход к определению термодинамических функций плазмы основан на физической модели, где рассматриваются ядра и электроны, а кулоновское взаимодействие между ними учитывается на основе квантостатистической теории [5], [14], [29].

Учёт связанных и свободных состояний частиц является сложной задачей. Трудности заключаются в необходимости правильно учитывать взаимодействия между заряженными частицами как на больших, так и на малых расстояниях. Иными словами, теоретический аппарат должен содержать уравнения, которые описывают состояния частиц с отрицательными и положительными энергиями. Наиболее просто такую задачу можно сформулировать для плазмы водорода, где присутствуют частицы двух сортов — протоны и электроны. В 1.3.1 было показано, что для получения конечных вы-

ражений для термодинамических функций, нужно перегруппировать ряд теории возмущений так, чтобы в коэффициенты (132) входили суммы диаграмм, которые в отдельности дают расходимости статистических интегралов на больших расстояниях, но в сумме являются конечными величинами. На малых расстояниях возникает такая же проблема. Например, при попытке вычислить коэффициент $[C_3]_{\text{св}}$ сумма диаграмм логарифмически расходится при $r \rightarrow 0$, и далее, при $n > 3$, расходимости увеличиваются как r^{-n+3} . Таким образом, вновь возникает проблема отбора и суммирования расходящихся диаграмм, но уже на малых расстояниях. Рассмотрим третий коэффициент ряда (132):

$$[C_3]_{\text{св}} = C_{4,2}^{(3,1)} + C_{3,3}^{(3,1)} + C_{2,4}^{(3,1)} + \sum_{m=2}^{\infty} \left[C_{m+2,m}^{(m+1,m)} + C_{m+1,m+1}^{(m+1,m)} + C_{m,m+2}^{(m+1,m)} \right]. \quad (194)$$

Первые три члена описывают обменные эффекты и имеют по квантовому параметру порядок больший, чем $(\lambda_e \kappa)^2$. Для оценки членов ряда под знаком суммы заметим, что функции Грина (123) и (124) пропорциональны соответственно величинам $1 + \eta n_k$ и n_k . Если ограничиться случаем $z = \exp(\beta\mu) \ll 1$, то можно положить $1 + \eta n_k \sim 1$, а n_k считать бoльцмановской функцией распределения (154) (или пользоваться разложениями типа (155), (169), если возникает необходимость учитывать квантовые эффекты определённых порядков). Нетрудно заметить при этом, что наибольший вклад в термодинамические функции будут давать диаграммы, где наибольшее число линий частиц. Из трёх членов суммы (176) такими диаграммами являются $C_{m+2,m}^{(m+1,m)}$. В дальнейшем ограничимся рассмотрением этих диаграмм. Кроме того, будем считать квантовые эффекты порядка $(\lambda_e \kappa)^2$ и выше пренебрежимо малыми, что позволит использовать наиболее простую форму эффективного потенциала (176). Чтобы изобразить в компактном виде диаграммы, соответствующие коэффициентам $C_{m+2,m}^{(m+1,m)}$, введём для цепных элементов (157), входящих в эти диаграммы, обозначения

$$\underline{m_i}, \quad (195)$$

где m_i — число, указывающее сколько петель содержится в i -й цепи и одновременно определяющее число линий взаимодействия $m_i + 1$, линий частиц m_i и линий дырок m_i . Заметим, что при $m_i = 0$ цепная линия (195) превращается в кулоновский потенциал,

$$\underline{m_i} = 0.$$

Коэффициенты $C_{m+2,m}^{(m+1,m)}$ определяются двумя топологически различными диаграммами, которые с помощью (195) можно изобразить следующим образом:

$$C_{m+2,m}^{m+1,m} = \sum_{\sum_{i=1}^3 m_i = m-2} \text{Diagram 1} + \sum_{\sum_{i=1}^4 m_i = m-3} \text{Diagram 2}. \quad (196)$$

Отметим, что при $m = 2$ имеется только одна (первая) диаграмма с двумя петлями и тремя кулоновскими линиями взаимодействия. Выражение для суммы диаграмм (196) имеет вид

$$[C_3]_{\text{св}} \approx \sum_{m=2}^{\infty} C_{m+2,m}^{m+1,m} = \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4}, \quad (197)$$

где после суммирования по m_i и по всем сортам частиц с применением всех операций, проделанных при вычислении эффективного потенциала (168), учтён конечный результат:

$$\sum_c \sum_{m_i=0}^{\infty} (\underline{m_i}) = 1 - - - - 2 \simeq \Phi_{ab}^{\Phi}(1,2).$$

Рассмотрим теперь весь ряд теории возмущений в выражении для термодинамического потенциала (131). В n -м члене этого ряда (132) учтём, принимая во внимание принятые выше приближения, только коэффициенты с наибольшим числом линий частиц ($t = m$). Тогда

$$\sum_{n=2}^{\infty} [C_n]_{\text{св.}} \simeq \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} C_{2n+m-4,m}^{(n+m-2,m)} = \sum_{n=2}^{\infty} \text{Diagram 5} + \sum_{n=4}^{\infty} \text{Diagram 6}. \quad (198)$$

Первая сумма диаграмм (суммирование ведётся по числу линий эффективных потенциалов) называется «лестничной» и играет главную роль в теории плазмы. Дело в том, что такие диаграммы дают наибольшие расходимости на малых расстояниях по сравнению с любой другой, имеющей столь-

ко же линий взаимодействия. Интеграл от первой диаграммы ($n = 2$) соответствует кольцевому приближению (179) и в классическом пределе сводится к формуле Дебая–Хюккеля (192), которая даёт вклад в термодинамический потенциал пропорциональный $\zeta^{3/2}$. Интеграл от диаграммы при $n = 3$ логарифмически расходится при $r \rightarrow 0$, а при $n > 3$ остальные интегралы расходятся по закону r^{-n+3} . Первая диаграмма во второй сумме ($n = 4$) даёт конечный вклад в термодинамический потенциал пропорциональный ζ^2 . Интегралы от следующих диаграмм расходятся также, как и лестничные интегралы при $n \geq 3$.

Рассмотрим в (198) сумму лестничных диаграмм, представив её в другой форме — разомкнув петли в узлах 1, 2 и исключив верхнюю линию взаимодействия. Разомкнутым концам припишем координаты 1, 2 и $1', 2'$:

$$G_2(1,2; 1', 2') =$$

$$= \begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} - \begin{array}{c} \text{Diagram 2: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} + \begin{array}{c} \text{Diagram 3: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} - \dots$$

$$\dots + (-1)^n \begin{array}{c} \text{Diagram n: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array}. \quad (199)$$

Сумма диаграмм (199), как легко проверить последовательными итерациями, удовлетворяет интегральному уравнению

$$G_2(1,2; 1', 2') = G^-(1,1')G^-(2,2') - \int G^+(1,3)G^+(2,4)\Phi(34)G_2(34; 1', 2') d3d4. \quad (200)$$

Как видно, в этом уравнении одночастичные функции Грина входят в виде парных произведений опережающих и запаздывающих функций. Это отражает тот факт, что рассматриваемая двухчастичная задача описывает распространение каждой частицы между двумя пространственно-температурными точками $1, 1'$ и $2, 2'$. Величину $G_2(12; 1'2')$ следует рассматривать как функцию Грина двух многократно взаимодействующих частиц [2]. При $1' = 1$ и $2' = 2$, она определяет вероятность найти две частицы в точках 1, 2 при любых положениях остальных частиц. В классической статистической теории величину такого типа называют радиальной функцией распределения (см. I.1.5). Чтобы определить вклад лестничных диаграмм (199) в сумму (198) нужно вновь вставить линию взаимодействия между

координатами 1, 2, замкнуть линии функций Грина, положив $1' = 1$, $2' = 2$, не учитывая диаграмму с одной линией взаимодействия, как не дающую вклада из-за электронейтральности, и проинтегрировать по координатам 1, 2. Тогда

$$\sum_{n=2} [C_n]'_{\text{св}} = - \int [G_2(12; 12) - G^-(1; 1)G^-(2; 2)] \times \Phi(1,2) d1d2. \quad (201)$$

Рассмотрим вторую сумму ряда (198). Диаграмму, соответствующую общему члену ряда, удобно разрезать на три части

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Diagram 2: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{Diagram 3: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array}. \quad (202)$$

Тогда первая диаграмма в правой части является лестничной, и их сумма описывается уравнением (201). Второй элемент, фактически, представляет собой сумму цепных диаграмм (157) для эффективного потенциала (168) (без кулоновского потенциала) с двумя дополнительными функциями Грина:

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \text{Loop with nodes } 1, 2, 1', 2' \end{array} =$$

$$= W^+(1'; 1) = \int [\Phi^{\Delta\Phi}(1'; 1'') - \Phi(1'; 1'')] \times G^+(1'; 1'')G^+(1''; 1) d1''. \quad (203)$$

Используя этот результат и уравнение (200), легко «собрать» требуемую диаграмму, соединяя элементы в точках $1', 1, 2$ и полагая $2' = 2$:

$$\sum_{n=4} [C_n]''_{\text{св}} = \frac{3}{2} \int W^+(1'; 1) [G_2(1'2; 12) - G^-(1'; 1)G^-(2; 2)] \Phi^{\Delta\Phi}(1; 2) d1'd1d2. \quad (204)$$

Коэффициент 3 отражает здесь тот факт, что диаграмму можно образовать тремя способами, циклически переставляя петли 123, 312, 231. Коэффи-

циент $1/2$ введён, чтобы исключить тождественные перестановки 321, 213, 123. Уравнение (200) и выражения (201), (204) исследуем в рамках статистики Больцмана. Для газа электронов эффекты и вырождения будем учитывать только в первом порядке по параметру $\lambda_e \kappa$, а ионный газ — считать классическим. В то же время прямое взаимодействие между электронами и ионами рассмотрим на основе квантовых законов. При расчётах ионы условно можно считать ферми-газом, так как больцмановский предел для обеих статистик одинаков. Предельные больцмановские значения для функций Грина получаются, если в (123) положить $1 + \eta n_k \simeq 1$, в (124) n_k взять в виде (154). Переходя далее от суммирования по \mathbf{k} и интегрированию, будем иметь

$$G^+(1; 1') = \left[\frac{m_1}{2\pi\hbar^2\tau_1} \right]^{3/2} \times \exp \left\{ -\frac{m_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)^2}{2\hbar\tau_1} + \mu_1\tau_1 \right\}, \quad (205)$$

$$G^-(1; 1') = \left[\frac{m_1}{2\pi\hbar^2(\beta + \tau_1)} \right]^{3/2} \times \exp \left\{ -\frac{m_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)^2}{2\hbar(\beta + \tau_1)} + \mu_1(\beta + \tau_1) \right\}, \quad (206)$$

где $\tau_1 = \beta_1 - \beta'_1$. Используя в пределах указанных допущений выражение (205), а также дебаевский эффективный потенциал (176), вычислим интеграл (203):

$$\begin{aligned} W^+(1'; 1) &= e_1^2 \int \int_0^{\beta'_1} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1|} - 1}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1|} \delta(\beta'_1 - \beta''_1) \times \\ &\times G^+(\mathbf{r}'_1\beta'_1; \mathbf{r}''_1\beta''_1) G^+(\mathbf{r}'_1\beta''_1; \mathbf{r}_1\beta_1) d\beta''_1 d^3r''_1 = \\ &= \frac{e_1^2}{2} \int \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1|} - 1}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1|} \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1) \times \\ &\times G^+(\mathbf{r}''_1\beta'_1; \mathbf{r}_1\beta_1) d^3r''_1 = \frac{e_1^2\kappa}{2} G^+(\mathbf{r}'_1\beta'_1; \mathbf{r}_1\beta_1). \end{aligned} \quad (207)$$

Здесь при интегрировании по β''_1 учтено свойство δ -функции

$$\int_0^a f(x) \delta(b - x) dx = \frac{1}{2} f(a), \text{ если } b = a.$$

После этого в одной из функций Грина температурные переменные становятся одинаковыми, и она вырождается в δ -функцию (функция (205)

является производящей для δ -функции при $\tau_1 \rightarrow 0$):

$$G^+(\mathbf{r}'_1\beta'_1; \mathbf{r}''_1\beta'_1) \rightarrow \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}''_1), \quad (208)$$

что приводит к последнему выражению в (207), полученному в больцмановском приближении.

Рассмотрим далее классический предел функции (207). Его можно получить, устремляя \hbar к нулю в формуле (205), что приводит к результату (208). С другой стороны, этот результат получен при $\tau_1 \rightarrow 0$. (Это очевидно, так как τ_1 и \hbar^2 входят в виде произведения). Последнее обстоятельство отражает тот факт, что в классической физике взаимодействие локально и происходит при постоянной температуре. При круговом обходе замкнутой петли δ -функция возникает от каждой линии Грина, и петля стягивается к точке в конфигурационном пространстве, что и отражено в классической диаграммной технике (см. I.1.4). Таким образом, вместо (207), в классическом случае будем иметь

$$W^+(\mathbf{r}'_1\beta'_1; \mathbf{r}_1\beta_1) \rightarrow \frac{1}{2} e_1^2 \kappa \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1). \quad (209)$$

Подставим функцию (209) в интеграл (204) и произведём интегрирование по координате $1'$, учитывая предельный переход $\tau_1 = \beta'_1 - \beta_1 \rightarrow 0$. Учтём также, что элемент (203) может быть присоединён как к левой, так и правой петле диаграммы (202). Интеграл (204) при этом не изменится, но для того, чтобы получить выражение, описывающее систему частиц разных сортов, нужно в формуле (209) квадрату заряда приписать разные индексы, в зависимости от того, к какой петле относится элемент (203). Это учитывается с помощью множителя $1/2 (e_1^2 + e_2^2)$. В результате будем иметь

$$\begin{aligned} \sum_{n=4}^{\infty} [C_n]''_{\text{св}} &= -\frac{3}{8} \kappa (e_1^2 + e_2^2) \times \\ &\times \int [G_2(12; 12) - G_2^-(1; 1)G_2^-(2; 2)] \times \\ &\times \Phi^D(1; 2) d1 d2. \end{aligned} \quad (210)$$

Следует отметить, что формула (210) имеет более узкую область применимости, чем (201). При выводе последней не накладывалось ограничений на вид статистики и пределы её применимости находятся в рамках двухчастичной задачи с эффективным потенциалом, что даёт возможность рассматривать вклад в термодинамический потенциал, пропорциональный параметру ζ^2 включительно для любой статистики. При выводе формулы (210) были введены дополнительные ограничения, связанные с использованием статистики Больцмана и применением предельных классических выражений (176) и (209). Это позволяет правильно учитывать обменные эффекты лишь в пер-

вом порядке по параметру $\lambda_e \kappa$. С другой стороны, формула (210), по сравнению с (201), учитывает следующий порядок по параметру ζ , который, как будет видно из дальнейшего, соответствует $\zeta^{5/2}$. Общая же ценность результатов (201) и (210) заключается в том, что они содержат двухчастичную функцию Грина $G_2(12; 12)$, описывающую квантовый характер прямых многократных взаимодействий на малых расстояниях и экранировку на больших расстояниях. Это даёт возможность определить конечный вклад в термодинамический потенциал в виде разложения до членов порядка $\zeta^{5/2}$ включительно. С учётом сделанных замечаний, формулы (201) и (210) можно объединить в одну:

$$\sum_n [C_n]_{\text{св}} = - \left[1 + \frac{3}{8} \kappa (e_1^2 + e_2^2) \beta \right] \times \\ \times \int [G_2(12; 12) - G_2^-(1; 1)G_2^-(2; 2)] \times \\ \times \Phi^D(1; 2) d1d2. \quad (211)$$

Отметим, что лестничное приближение (201) полностью описывает квантовый аналог второго группового интеграла (27) [29], [16]. Однако, для системы заряженных частиц использовать групповые разложения типа (34), (35), при $k > 2$, нужно с осторожностью, поскольку возникают дробные степени параметра ζ , и одинаковые их порядки могут присутствовать в различных групповых интегралах. Например, выражение (210) содержится в квантовом аналоге третьего группового интеграла (28), но такой же порядок $\zeta^{5/2}$ даёт диаграмма

$$C_{8,4}^{(6,4)} = \text{diagram}, \quad (212)$$

которая содержится в четвёртом групповом интеграле. Имея в виду оценить полный вклад в термодинамический потенциал порядка $\zeta^{5/2}$, вычислим классический предел для этой диаграммы. В общем случае, чтобы перейти к классическому пределу в любом квантовом выражении, нужно найти классические пределы для функций Грина (205) и (206). Для функции (205) таким пределом является δ -функция (208). Используя тот же принцип локальности взаимодействия для опережающей функции Грина (206), при $\tau_1 \rightarrow 0$ будем иметь

$$G^-(\mathbf{r}_1\beta'_1; \mathbf{r}'_1\beta'_1) \rightarrow \zeta_1 \exp \left\{ -\frac{m_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)^2}{2\hbar^2\beta} \right\}. \quad (213)$$

Заметим, что диаграмма (212) состоит из трёх элементов (203). Это можно определить, если разрезать диаграмму в узлах, отмеченных координата-

ми $1, 1', 1''$. Как видно, оба верхних элемента соответствуют выражению (203). Нижний элемент содержит дырочную функцию Грина:

$$W^-(1''; 1) = \int [\Phi^3\Phi(1''; 2) - \Phi(1''; 2)] \times \\ \times G^+(1''; 2)G^-(2; 1) d2. \quad (214)$$

Таким образом, диаграмме (212) соответствует выражение

$$C_{8,4}^{(6,4)} = 4 \int W^+(1; 1')W^+(1'; 1'') \times \\ \times W^-(1''; 1) d1d1'd1''. \quad (215)$$

Коэффициент указывает, что диаграмма может быть образована четырьмя способами. Вычислим (214) и (215) в классическом предельном случае. Подставляя в (214) выражения (208) и (213), получим

$$W^-(\mathbf{r}_1''\beta_1; \mathbf{r}_1\beta_1) \rightarrow -\frac{1}{2} e_1^2 \kappa G^-(\mathbf{r}_1''\beta_1; \mathbf{r}_1\beta_1). \quad (216)$$

Вычисляя с помощью (209) и (216) интеграл (215), будем иметь

$$\frac{1}{V} C_{8,4}^{(6,4)} \rightarrow -\frac{1}{2} e_1^6 \zeta_1 \beta^3 \kappa^3 = -\frac{1}{2} Z_1^6 \zeta_1 \Gamma^3. \quad (217)$$

Последнее выражение записано в терминах параметра взаимодействия (185) и зарядового числа Z_1 . Вид формулы (217) требует определённых пояснений, поскольку рассматривалась четырёхчастичная диаграмма, а в результате получилось одночастичное выражение. Это связано с тем, что в диаграмме одна петля соединена с тремя элементами, каждый из которых описывается выражением для эффективного потенциала (165) без кулоновского потенциала:

$$\text{diagram} \rightarrow \Phi^3\Phi - \Phi. \quad (218)$$

Диаграммами такого класса являются кольцевые диаграммы и первая диаграмма второй суммы (198), приведённые в (219). С физической точки зрения указанные диаграммы описывают всё более усложняющийся процесс экранировки одной частицы всеми остальными, так что каждый элемент (218) даёт вклад в термодинамический потенциал порядка Γ (см. (188) и (217):

$$\text{diagram} \quad \text{diagram}. \quad (219)$$

Имеется ещё одна диаграмма, которая пропорциональна параметру $\zeta^{5/2}$, приведённая в (220). Выражение для неё составляет обычный пу-

тём. Соответствующие интегралы можно вычислить, если воспользоваться предельным значением функций Грина (208) и (213). Учитывая циклическую перестановку петель, будем иметь

$$C_{7,3}^{(5,3)} = \text{Diagram}, \quad (220)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} C_{7,3}^{(5,3)} &= \frac{1}{\varkappa} 8\pi^2 \alpha \beta^5 \zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 e_1^3 e_2^3 e_3^3 (e_1 + e_2 + e_3) = \\ &= \frac{\alpha}{8\pi \varkappa^3} \Gamma^2 \varkappa_1^2 \varkappa_2^2 \varkappa_3^2 Z_1 Z_2 Z_3 (Z_1 + Z_2 + Z_3), \end{aligned} \quad (221)$$

где

$$\alpha = \frac{\pi^2}{6} - \ln^2 \frac{3}{4} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{4^k \cdot k^2} \simeq 1,0293.$$

Чтобы определить вклад в термодинамический потенциал от лестничных диаграмм, необходимо найти решение уравнения (200). Для этого удобнее перейти от интегрального уравнения к дифференциальному. Сначала заметим, что функции (205), (206) и их произведения удовлетворяют уравнению Блоха (83) [23]. Например, для произведения из двух опережающих функций Грина имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\mathbf{r}_2} - \mu_1 - \mu_2 \right) G^-(\mathbf{r}_1, \beta + \tau; \mathbf{r}'_1 \beta'_1) \times \\ \times G^-(\mathbf{r}_2, \beta + \tau; \mathbf{r}'_2 \beta'_2) = \\ = \delta(\beta + \tau - \beta'_1 + \beta'_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2), \end{aligned} \quad (222)$$

где $\tau = \beta_1 - \beta_2$. Аналогичное уравнение имеет место и для произведения запаздывающих функций Грина, если в правой части произвести замену $\delta(\beta + \tau - \beta'_1 + \beta'_2) \rightarrow \delta(\tau - \beta'_1 + \beta'_2)$. Если оператором в левой части уравнения (222) подействовать на обе части уравнения (200), то тогда получим дифференциальное уравнение Блоха для двухчастичной функции Грина:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\mathbf{r}_2} - \mu_1 - \mu_2 + \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \times \\ \times G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \beta + \tau; \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \tau') = \\ = \delta(\beta + \tau - \tau') \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2), \end{aligned} \quad (223)$$

где $\tau' = \beta'_1 - \beta'_2$. Введём вместо радиусов-векторов частиц $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ новые переменные \mathbf{R} и \mathbf{r} :

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M_{12}} (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (224)$$

Вектор \mathbf{r} соответствует взаимному расстоянию между частицами, \mathbf{R} — радиус-вектор центра

инерции частиц. В этих переменных гамильтониан в (223) имеет вид

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\mathbf{r}_2} + \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \\ = -\frac{\hbar^2}{2M_{12}} \Delta_{\mathbf{R}} + \Phi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Здесь $\Delta_{\mathbf{R}}, \Delta_{\mathbf{r}}$ — операторы Лапласа, соответственно, по компонентам векторов \mathbf{R} и \mathbf{r} ; $M_{12} = m_1 + m_2$ — полная масса системы, $m_{12} = m_1 m_2 / M_{12}$ — приведённая масса. Таким образом, гамильтониан имеет две независимые части. Соответственно этому решение уравнения (223) в переменных (224) можно искать в виде произведения

$$\begin{aligned} G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \beta + \tau; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \tau') = \\ = \left[\frac{M_{12}}{2\pi \hbar^2 (\beta + \tau - \tau')} \right]^{3/2} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{M_{12} (\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2}{2\pi \hbar^2 (\beta + \tau - \tau')} + (\mu_1 + \mu_2) (\beta + \tau - \tau') \right\} \times \\ \times G_2(\mathbf{r}, \beta + \tau; \mathbf{r}', \tau'), \end{aligned} \quad (225)$$

где первая функция в правой части описывает движение центра инерции частиц, вторая функция — относительное движение частиц и удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\hbar^2}{2m_{12}} \Delta_{\mathbf{r}} + \Phi(\mathbf{r}) \right] G_2(\mathbf{r}_1, \beta + \tau; \mathbf{r}' \tau') = \\ = \delta(\beta + \tau - \tau') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Решение этого уравнения можно представить в виде разложения

$$G_2(\mathbf{r}_1, \beta + \tau; \mathbf{r}' \tau') = \sum_{\{n\}} \Psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-(\beta + \tau - \tau') E_n} \Psi_n(\mathbf{r}). \quad (226)$$

Здесь E_n и $\Psi_n(\mathbf{r})$, соответственно, собственные значения и собственные функции уравнения Шрёдингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{12}} \Delta_{\mathbf{r}} \Psi_n(\mathbf{r}) + [E_n - \Phi(\mathbf{r})] \Psi_n(\mathbf{r}) = 0. \quad (227)$$

Суммирование в (226) производится по всем квантовым числам, характеризующим систему двух частиц. Используя представления (225) и (226) для двухчастичной функции Грина, можно записать выражение для суммы лестничных диаграмм (211) в терминах величин E_n и $\Psi_n(\mathbf{r})$ и, таким образом, свести задачу к решению уравнения (227). Для этого следует записать подынтегральное выражение в (211) в буквенном выражении (в соответствии с (112)), произвести замену переменных

в соответствии с (224), положить в формулах (225), (226) $\mathbf{R}' = \mathbf{R}$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$, $\tau' = \tau$ и подставить их в (211), использовать дебаевский потенциал (176) в форме (111) и выполнить элементарное интегрирование по переменным $\mathbf{R}, \beta_1 \beta_2$. В результате будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_n [C_n]_{\text{св}} = & -\zeta_a \zeta_b \lambda_{ab}^3 \beta \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ & \times \int \sum_{\{n\}} \left\{ \Psi_n^*(\mathbf{r}) e^{-\beta E_n} \Psi_n(\mathbf{r}) - \Psi_n^{0*}(\mathbf{r}) e^{-\beta E_n^0} \Psi_n^0(\mathbf{r}) \right\} \times \\ & \times \Phi_{ab}^D(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (228)$$

Здесь индексом «0» отмечены собственные значения и собственные функции уравнения (227) при $\Phi_{ab}^D = 0$; индексы 1 и 2 при параметрах замены на a и b , указывающие сорта частиц; введена также длина волны де-Бройля пары частиц:

$$\lambda_{ab} = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m_{ab}} \right)^{1/2}. \quad (229)$$

В ряде случаев удобно использовать формулу (228) в импульсном представлении. Применение преобразования Фурье для волновых функций и потенциала (107) приводит к выражению

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_n [C_n]_{\text{св}} = & -\zeta_a \zeta_b \lambda_{ab}^3 \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 Z_b^2) \right] \times \\ & \times \frac{\beta}{(2\pi)^3} \sum_{\{n\}} \int d^3 k \left\{ \left(E_n - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ab}} \right) \times \right. \\ & \times \left. \left(e^{-\beta E_n} - e^{-\beta \hbar^2 k^2 / (2m_{ab})} \right) \Psi_n^*(\mathbf{k}) \Psi_n(\mathbf{k}) \right\}. \end{aligned} \quad (230)$$

Волновые функции удовлетворяют интегральному уравнению Шрёдингера:

$$\begin{aligned} \left(E_n - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ab}} \right) \Psi_n(\mathbf{k}) = \\ = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k' \Phi_{ab}^D(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \Psi_n(\mathbf{k}'). \end{aligned}$$

Вклад в термодинамический потенциал от лестничного приближения получается, если формулу (228) (или (230)) подставить в выражение (131):

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{ab}}{V} = & \zeta_a \zeta_b \lambda_{ab}^3 \beta \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\epsilon^2}{\epsilon^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ & \times \sum_{\{n\}} \int d^3 r \left\{ \Psi_n^*(\mathbf{r}) e^{-\beta E_n} \Psi_n(\mathbf{r}) - \right. \end{aligned}$$

$$\left. - \Psi_n^{0*}(\mathbf{r}) e^{-\beta E_n^0} \Psi_n^0(\mathbf{r}) \right\} \Phi_{ab}^D(\mathbf{r}). \quad (231)$$

Заметим, что эта формула отличается от обычного лестничного приближения наличием величины $(3/8) \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2)$, которая появилась в результате учёта вклада лестничных диаграмм с дополнительной петлёй (204). Как уже отмечалось, это даёт возможность применять данное приближение в виде разложения по параметру ζ с точностью до членов $\sim \zeta^{5/2}$ включительно. Однако, чтобы полностью учесть указанный порядок, к (231) нужно добавить вклады (217) и (221). Перейдя здесь к буквенным обозначениям, составим сумму по всем сортам частиц и подставим её в общую формулу (131). Выполнив затем интегрирование по зарядовой переменной, получим

$$\begin{aligned} -\frac{\beta \Delta \Omega'}{V} = & \sum_c \frac{1}{2V} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\epsilon^2}{\epsilon^2} C_{8,4}^{(6,4)} = -\frac{1}{18} \Gamma^3 \sum_c Z_c^6 \zeta_c = \\ = & -\frac{\kappa^3}{12\pi} \frac{1}{6} \Gamma^2 \sum_c Z_c^4 \nu_c; \end{aligned} \quad (232)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\beta \Delta \Omega''}{V} = & \sum_c \frac{1}{2V} \int_0^{\epsilon^2} \frac{d\epsilon^2}{\epsilon^2} C_{7,3}^{(5,3)} = \\ = & \frac{\alpha}{24\pi} \frac{(\beta \epsilon^2)^2}{\kappa} \left(\sum_c Z_c \kappa_c^2 \right)^2 \left(\sum_c Z_c^2 \kappa_c^2 \right) = \\ = & \frac{\kappa^3}{12\pi} \frac{\alpha \Gamma^2}{2} \left(\sum_c Z_c \nu_c \right)^2 \left(\sum_c Z_c^2 \nu_c \right). \end{aligned}$$

В последних формулах использовалось представление (188) и обозначение $\nu_c = \kappa_c^2 / \kappa^2$. Таким образом, в пределах сделанных допущений, общее выражение для термодинамического потенциала получается при суммировании вкладов (190), (231) и (232):

$$\frac{\beta \Omega}{V} = \frac{\beta}{V} \left[\Omega_0 + \Delta \Omega' + \Delta \Omega'' + \sum_{a,b} \Delta \Omega_{ab} \right]. \quad (233)$$

В следующих разделах на основе формулы (233) будут рассмотрены выражения для термодинамических функций неидеальной невырожденной плазмы.

I.3.3. Непрерывный спектр. Квазиклассическое приближение. Исходя из результатов, полученных в предыдущих разделах, рассмотрим главную задачу — получение явных зависимостей термодинамических функций от параметров

μ, β, V в большом каноническом ансамбле (или от параметров N, β, V в каноническом ансамбле). Ввиду зависимости величин $\Psi_n(\mathbf{r})$, E_n и $\Phi_{ab}^D(\mathbf{r})$ от параметра активности ζ , разложение по этому параметру выражения (228) должно содержать любые его степени и, как было уже отмечено, члены вида $\zeta^{n+1/2} \ln \zeta$ и $\zeta^{n+1/2}$. Поэтому разложения для термодинамических функций должны содержать указанный параметр в пределах точности исходных предположений. Одним из таких предположений является условие $(\lambda_e \kappa)^2 \ll 1$, что даст возможность использовать при анализе ряда теории возмущений больцмановскую статистику и главным параметром разложений считать ζ (отбор диаграмм проводился по принципу присутствия в диаграмме наибольшего числа линий частиц, что соответствует наименьшим степеням параметра ζ). Поскольку были рассмотрены все диаграммы, дающие в термодинамический потенциал вклады $\zeta^{5/2} \ln \zeta$ и $\zeta^{5/2}$ включительно, то и при всех последующих вычислениях нужно ограничиться этой точностью.

В общем случае решить уравнение (227) при дебаевском потенциале (176) можно только численно [16], поэтому для вычисления волновых функций $\Psi_n(\mathbf{r})$ и собственных значений E_n воспользуемся приближёнными методами.

Рассмотрим вначале непрерывный спектр положительных значений энергии $E_n > 0$. Известно, что в случае центрально-симметричного потенциала волновая функция удовлетворяет следующему условию в сферических координатах r, ϑ, φ [19]:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (234)$$

где $Y_{l,m}$ нормированная угловая часть волновой функции, выражающаяся через сферические функции, l — квантовое число момента импульса, m — положительные и отрицательные целые числа, характеризующие проекции момента импульса. Радиальная часть волновой функции $R_{n,l}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n,l}}{dr} \right) + \\ & + \frac{2m_{a,b}}{\hbar^2} \left[E_n - \Phi_{a,b}^D - \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n,l} = 0. \end{aligned} \quad (235)$$

Воспользуемся квазиклассическим решением этого уравнения

$$R_{n,l}(r) = \frac{C}{\sqrt{p(r)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p(x) dx + \frac{\pi}{4} \right). \quad (236)$$

Здесь C — нормировочная постоянная. Величина

$$p(r) = \sqrt{2m_{a,b} \left(E_n - \Phi_{a,b}^D - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{ab} r^2} \right)} \quad (237)$$

является квазиклассическим относительным импульсом, где присутствует центробежная энергия $\hbar^2 l(l+1)/2m_{ab} r^2$. Условие применимости решения (236) является

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda(r)}{dr} \right| \ll 1, \quad (238)$$

где $\lambda(r) = 2\pi\hbar/p(r)$ — де-бройлеровская длина волны частицы. Из (238) и (237) следует, что квазиклассическое приближение неприменимо при малом импульсе частицы. В частности, оно заведомо неприменимо вблизи точки поворота r_0 (нижний предел интеграла в выражении (236), где, согласно классической механике, частица должна останавливаться, после чего двигаться в обратном направлении. Указанные точки определяются из условия $p(r_0) = 0$. При $l = 0$ условию (238) должна удовлетворять потенциальная энергия Φ_{ab}^D и тогда волновая функция (236) применима во всём пространстве. Если $l \neq 0$, то условию (238) должна удовлетворять также и центробежная энергия. При этом в области малых r , где центробежная энергия порядка величины полной энергии, длина волны $\lambda = 2\pi\hbar/p \sim 2\pi r/l$ и условие (238) даёт $l \gg \gg 1$. Таким образом, в области малых r условие квазиклассичности может нарушаться центробежной энергией. Это обстоятельство нужно учитывать при вычислении сумм и интегралов в выражении (231). Подставим (234) в выражение (231) и проинтегрируем по угловым координатам ϑ, φ :

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{a,b}}{V} &= \zeta_a \zeta_b \lambda_{a,b}^3 \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{4} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ &\times \int_0^\infty \sum_{n,l} (2l+1) \left\{ e^{-\beta E_n} R_{n,l}^2(r) - e^{-\beta E_n^0} R_{n,l}^{02}(r) \right\} \times \\ &\times \Phi_{a,b}^D(r) r^2 dr. \end{aligned} \quad (239)$$

Здесь $R_{n,l}^0$ и E_n^0 — соответственно, волновые функции и собственные значения уравнения (235) в отсутствии взаимодействия. В квазиклассическом случае число уровней велико, спектр их густой, поэтому суммы по n, l в (239) можно заменить интегралами по числу состояний [2],

$$d\Gamma(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp(x) dx = \int \frac{dp}{dE} \frac{dE}{2\pi\hbar} \quad (240)$$

и воспользоваться волновыми функциями (236). Возникающий при этом квадрат синуса является

быстро осциллирующей функцией, и её с достаточной степенью точности можно заменить средним значением, равным $1/2$. Учитывая это и принимая во внимание правило нормировки функций (236),

$$\frac{C^2}{2m_{a,b}} \int \frac{dp(x)}{dE} dx = \frac{C^2}{2} \int \frac{dx}{p(x)} = 1,$$

выражение (239) преобразуем к виду

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{a,b}}{V} &= \zeta_a \zeta_b \lambda_{a,b}^3 \frac{\beta 2m_{a,b}}{\pi \hbar} \times \\ &\times \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{4} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \int_0^\infty \sum_l (2l+1) \times \\ &\times \left[\frac{e^{-\beta E}}{p(r, E)} - \frac{e^{-\beta E}}{p^0(r, E)} \right] \Phi_{a,b}^D(r) dE dr, \quad (241) \end{aligned}$$

где $p^0(r, E)$ — значение импульса (237) при $\Phi_{a,b}^D = 0$. Далее в этом выражении следует перейти к интегрированию по моментам l :

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{2l+1}{p(l)} - \sum_l \frac{2l+1}{p^0(l)} &\rightarrow \\ &\rightarrow \int_0^{l_1} \frac{2l dl}{\sqrt{2m_{a,b} (E - \Phi_{a,b}^D - l^2 \hbar^2 / (2m_{a,b} r^2))}} - \\ &- \int_0^{l_0} \frac{2l dl}{\sqrt{2m_{a,b} (E - l^2 \hbar^2 / (2m_{a,b} r^2))}}, \end{aligned}$$

где

$$l_1 = \sqrt{\frac{2m_{a,b} r^2}{\hbar^2} (E - \Phi_{a,b}^D)}, \quad l_0 = \sqrt{\frac{2m_{a,b} r^2}{\hbar^2} E}$$

— значения моментов в точках поворота. Выполняя интегрирование и подставляя результат в (241), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{ab}}{V} &= \\ &= 8\sqrt{\pi} \beta^{5/2} \zeta_a \zeta_b \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ &\times \int_0^\infty r^2 dr \int e^{-\beta E} \left(\sqrt{E - \Phi_{a,b}^D} - \sqrt{E} \right) \Phi_{a,b}^D dE. \quad (242) \end{aligned}$$

При интегрировании по E нужно учесть, что в классически доступной области $E - \Phi_{a,b}^D \geq 0$, тогда для одинаково заряженных частиц $\Phi_{a,b}^D > 0$

E изменяется в пределах $\Phi_{a,b}^D(r) \leq E < \infty$, что приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{ab}}{V} &= 4\pi \beta \zeta_a \zeta_b \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ &\times \int_0^\infty r^2 dr \{ \exp[-\beta \Phi_{a,b}^D] - 1 \} \Phi_{a,b}^D. \quad (243) \end{aligned}$$

Для разноимённо заряженных частиц $\Phi_{a,b}^D < 0$, и для области положительных энергий $0 \leq E < \infty$ получается другой результат:

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{ae}^{(+)}}{V} &= 4\pi \beta \zeta_a \zeta_e \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ &\times \int_0^\infty r^2 dr \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta \Phi_{a,e}^D) \times \right. \\ &\times \Gamma\left(\frac{3}{2}; -\beta \Phi_{a,e}^D(r)\right) - 1 \left. \right\} \Phi_{a,e}^D, \quad (244) \end{aligned}$$

где $\Gamma(3/2; -\beta \Phi_{a,e}^D)$ — неполная гамма-функция [1]. Под знаком интеграла в выражении (243) стоит классическая корреляционная функция (53), вычисленная в приближении (45) и совпадающая с функцией Майера (22). В (244) под знаком интеграла вместо классического значения, дающего при $e_a e_b < 0$ сильную экспоненциальную расходимость интеграла при $r \rightarrow 0$, содержится величина

$$g_{ae} = \exp\left(\frac{\beta e_a e}{r} e^{-\kappa r}\right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2} \frac{\beta e_a e}{r} e^{-\kappa r}\right) - 1, \quad (245)$$

которая при $r \rightarrow 0$ хотя и стремится к бесконечности, но — как \sqrt{r} . Эта особенность является интегрируемой и, следовательно, термодинамический потенциал является конечной величиной. По аналогии с (53) величину (245) можно отождествить с корреляционной функцией для разноимённо заряженных частиц. Формула (244) получена в предположении, что заряженные частицы имеют положительные энергии и при взаимодействии лишь рассеиваются, не образуя связанных состояний. Однако при умеренных температурах ($T \leq 1$ эВ) значительная часть электронов в плазме может находиться в связанных состояниях дискретного спектра с отрицательной энергией. Поэтому возникает проблема одновременного учёта всего энергетического спектра частиц, охватывающего как свободные, так и связанные состояния. Рассмотрим указанную проблему, используя следующий приближённый подход: область отрицательных энер-

гий вблизи нулевой энергии, где уровней достаточно много, и спектр их густой, будем описывать с помощью квантования квазиклассической волновой функции (236); для дискретных уровней энергии возьмём кулоновские волновые функции (с по-

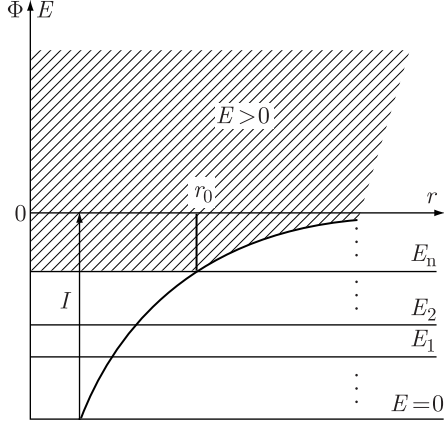


Рис. 9. Потенциальная энергия для случая притяжения к центру. Заштрихована область, где используется квазиклассическое приближение. При $E_{n_0} \leq E < \infty$ энергетический спектр непрерывен, для $E < E_{n_0}$ — дискретный, I — потенциал ионизации, r_0 — координата точки поворота

правкой на экранировку). Таким образом разделим энергетический спектр на две части — непрерывную квазиклассическую и дискретную. Для этого в сумме по $\{n\}$ в выражении (239) выберем такой номер главного квантового числа n_0 , при котором

$$|\beta E_{n_0}| \ll 1. \quad (246)$$

Схема условного разделения энергетического спектра на две части — непрерывную и дискретную, представлена на рис. 9. Спектр отрицательных энергий $E_{n_0} \leq E_n \leq 0$ при условии (246) можно считать сплошным и соответствующую часть суммы по $\{n\} > n_0$ в выражении (239) можно заменить интегралом, воспользовавшись для волновых функций и плотности уровней энергии формулами (236) и (240). При этом для термодинамического потенциала получается выражение (242), где под знаком интеграла отсутствует слагаемое \sqrt{E} , соответствующее положительным энергиям. Области интегрирования по E и r здесь взаимосвязаны. В интервале $0-r_0$, где r_0 — корень уравнения

$$E_{n_0} - \Phi_{a,e}^D(r_0) = 0, \quad (247)$$

энергия меняется в пределах $E_{n_0} \leq E \leq 0$; в интервале $r_0-\infty$ — в пределах $\Phi_{a,e}^D \leq E \leq 0$. Выполняя

с учётом указанных обстоятельств интегрирование в (242) по переменной E , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{\pi}^{(-)}}{V} = & 4\pi\beta\zeta_a\zeta_e \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + 1) \right] \times \\ & \times \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{r_0} \exp(-\beta\Phi_{a,e}^D) \left[\Gamma\left(\frac{3}{2}; -\beta\Phi_{a,e}^D + \beta E_{n_0}\right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \Gamma\left(\frac{3}{2}; -\beta\Phi_{a,e}^D\right) \right] r^2 \Phi_{a,e}^D dr - \int_{r_0}^{\infty} \exp(-\beta\Phi_{a,e}^D) \times \right. \\ & \left. \times \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}; -\beta\Phi_{a,e}^D\right) - 1 \right] \Phi_{a,e}^D r^2 dr \right\}. \end{aligned}$$

Если это выражение сложить с (244), то получим вклад в термодинамический потенциал от квазиклассической части спектра отрицательных и положительных энергий:

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{a,e}}{V} = & \frac{\beta \Delta \Omega_{a,e}^{(+)}}{V} + \frac{\beta \Delta \Omega_{a,e}^{(-)}}{V} = \\ = & 4\pi\beta\zeta_a\zeta_e \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + 1) \right] \times \\ & \times \left\{ \int_{r_0}^{\infty} [\exp(-\beta\Phi_{a,e}^D) - 1] \Phi_{a,e}^D r^2 dr + \right. \\ & \left. + \int_0^{r_0} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta\Phi_{a,e}^D) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \Gamma\left(\frac{3}{2}; -\beta\Phi_{a,e}^D + \beta E_{n_0}\right) - 1 \right] \Phi_{a,e}^D r^2 dr \right\}. \quad (248) \end{aligned}$$

Следующей задачей является вычисление интегралов в выражениях (243) и (248) по пространственной координате r . Точные их значения получить нельзя, но в этом нет необходимости, поскольку в пределах рассматриваемых приближений для термодинамического потенциала достаточно ограничиться разложением по параметру ζ до порядков $\zeta^{5/2} \ln \zeta$, $\zeta^{5/2}$ включительно. Поэтому для подынтегральных выражений нужно найти разложения, после интегрирования которых получилась бы сумма вида

$$-\frac{\beta \Delta \Omega}{V} = a_1 \zeta^{3/2} + a_2 \zeta^2 \ln \zeta + a_3 \zeta^2 +$$

$$+ a_4 \zeta^{5/2} \ln \zeta + a_5 \zeta^{5/2}, \quad (249)$$

где a_1, \dots, a_5 — коэффициенты, зависящие от температуры. В рассматриваемых выражениях удобно ввести вместо величин ζ_a обратные дебаевские радиусы для сортов частиц,

$$\kappa_a = (4\pi\beta Z_a^2 e^2 \zeta_a)^{1/2}, \quad (250)$$

и перейти к безразмерным переменным интегрирования $e^2 \rightarrow e^2 g$, $r\kappa \rightarrow t g^{1/2}$. Прделав это, получим

$$-\frac{\beta \Delta \Omega_{ab}}{V} = \frac{\kappa_a^2 \kappa_b^2}{12\pi \kappa} I_{ab}, \quad (251)$$

где для одинаково заряженных частиц (a, b — ионы или электроны),

$$I_{ab}(\Gamma) = \frac{3}{Z_a Z_b \Gamma} \int_0^1 dg \int_0^\infty \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma g^{3/2} (Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ \times \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{Z_a Z_b \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) \right\} e^{-g^{1/2} t} dt. \quad (252)$$

Для частиц с зарядом разных знаков

$$I_{\kappa}(\Gamma, t_0) = \frac{3}{Z_a \Gamma} \int_0^1 dg \int_0^\infty \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma g^{3/2} (Z_a^2 + 1) \right] \times \\ \times \left\{ \int_{t_0}^\infty t dt \left[\exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) - 1 \right] e^{-g^{1/2} t} + \right. \\ \left. + \int_0^{t_0} t dt \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) \times \right. \right. \\ \left. \times \Gamma \left(\frac{3}{2}; \frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} - \frac{Z_a \Gamma g}{t_0} e^{-g^{1/2} t_0} \right) - \right. \\ \left. \left. - 1 \right] e^{-g^{1/2} t} \right\}. \quad (253)$$

Коэффициент в правой части формулы (251) соответствует дебаевскому члену (192); интегралы (252) и (253) стремятся к единице при $\Gamma \rightarrow 0$. Чтобы от формулы (251) перейти к выражению вида (249), нужно приближённо вычислить интегралы (252) и (253) в виде разложений по параметру Γ с точностью до членов порядка $\Gamma \ln \Gamma$, Γ , $\Gamma^2 \ln \Gamma$ и Γ^2 включительно. Для интеграла (252) такая задача решается с помощью теории возмущений, где возмущением является разность между дебаевским и кулоновским потенциалами. Интегра-

лы (253) зависят уже от двух параметров Γ и t_0 , и здесь возникает проблема выбора двух величин, которые являлись бы возмущениями. Для этого рассмотрим представленные на рис. 9 классически доступные области справа и слева от точки поворота. Область справа от точки поворота, где $r > r_0$ и $E > \Phi$, описывается первым интегралом в выражении (253). Здесь при условии (246) дебаевская энергия взаимодействия мала сама по себе, и её можно считать возмущением. Второй интеграл в указанном выражении описывает область слева от точки поворота ($r < r_0$, $E > \Phi$). Вглубь этой области эффект экранировки уменьшается и возмущением можно считать разность между дебаевским и кулоновским потенциалами. Величина r_0 , которая разделяет указанные области, определяется из уравнения (247). Для этого должны быть известны собственные значения уравнения (235). Как уже отмечалось в начале этого параграфа, для дебаевского потенциала точные их значения можно найти только численно. Однако в рассматриваемом случае этого не потребуется, если предположить, что существует такой номер главного квантового числа, при котором уровень E_{n_0} не только является квазиклассическим, но и близок к кулоновскому. Близость уровня E_{n_0} к кулоновскому можно оценить с помощью теории возмущений, считая возмущением разность между дебаевским и кулоновским потенциалами. Положим

$$E_{n_0} = E_{n_0}^k + E_{n_0}^{(1)}, \quad (254)$$

где

$$E_{n_0}^k = -\frac{m_e Z_a^2 e^4}{2\hbar^2 n_0^2} = -\frac{Z_a^2 e^2}{2a_0 n_0^2} \quad (255)$$

— кулоновский уровень энергии, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — боровский радиус,

$$E_{n_0}^{(1)} = \int_0^\infty \frac{Z_a e^2}{r} (1 - e^{-\kappa r}) R_{n,e}^2(r) r^2 dr \simeq \\ \simeq Z_a e^2 \kappa \int_0^\infty r^2 R_{n,e}^2(r) dr = Z_a e^2 \kappa \quad (256)$$

— малая поправка, определяемая с помощью указанного выше потенциала возмущений. Здесь взяты два первых члена разложения экспоненты в ряд Тейлора и учтено условие нормировки волновых функций. Величина (256) в первом приближении описывает сдвиг кулоновского уровня (255) при взаимодействии электрона с ионом (имеющим заряд Z_a) в электрическом поле окружающих частиц. Подставляя (256) в (254), и учитывая (255), будем иметь

$$E_{n_0} = E_{n_0}^k \left(1 - \frac{2a_0 \kappa n_0^2}{Z_a} \right). \quad (257)$$

Как видно, если $n_0 \ll (Z_a/2a_0\kappa)^{1/2}$, то отличием дебаевского уровня от кулоновского можно пренебречь. Используя формулу (257), оценим условия выполнения неравенства (246). Для этого, учитывая (255), запишем её в виде

$$|\beta E_{n_0}| = \frac{Z_a^2 \beta e^2 \kappa}{2a_0 \kappa n_0^2} \left(1 - \frac{2a_0 \kappa n_0^2}{Z_a}\right) = \frac{Z_a^2 \Gamma}{2a_0 \kappa n_0^2} \left(1 - \frac{2a_0 \kappa n_0^2}{Z_a}\right).$$

Рассмотрим параметры сильнонеидеальной не полностью ионизованной водородоподобной плазмы ($Z_a = 1$), когда $\Gamma = 1$ и $T = 10^4$ К. В этом случае $(2a_0 \kappa)^{1/2} \simeq 1/16$, и

$$|\beta E_{n_0}| = \left(\frac{16}{n_0}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{n_0}{16}\right)^2\right].$$

Если потребовать, чтобы $|\beta E_{n_0}| = 0,1$, то из последнего соотношения следует $n_0 \simeq 15$, т.е. выбор необходимого главного квантового числа возможен и, следовательно, рассматриваемый подход при выводе формулы (253) оправдан. Используя формулу (257), можно определить точку поворота r_0 , которая является пределом интегралов в выражении (253). Для этого в уравнении (247) в пределах рассматриваемой точности разложим экспоненту в ряд и ограничимся двумя членами:

$$E_{n_0} \simeq -Z_a e^2 \left(\frac{1}{r_0} - \kappa\right).$$

Сравнивая это выражение с (257), получим

$$r_0 = \frac{2a_0 n_0^2}{Z_a}. \quad (258)$$

Указанный выше подход позволяет вычислить приближённо интегралы (252) и (253). Детали вычислений приведены в приложениях А и В. Здесь воспользуемся окончательными формулами (307) и (320):

$$\begin{aligned} I_{ab} = & 1 + \frac{3}{16} (Z_a^2 + Z_b^2) + \\ & + \frac{1}{2} Z_a Z_b \Gamma (2C + \ln(3Z_a Z_b \Gamma) - 2) + \frac{4}{9} (Z_a Z_b \Gamma)^2 \times \\ & \times \left(2C + \ln(4Z_a Z_b \Gamma) - \frac{35}{12}\right) + \\ & + \frac{\Gamma^2}{8} Z_a Z_b (Z_a^2 + Z_b^2) \left(2C + \ln(3Z_a Z_b \Gamma) - \frac{11}{6}\right), \end{aligned} \quad (259)$$

$$\begin{aligned} I_{a,e} = & 1 + \frac{3}{16} \Gamma (Z_a + 1) - \frac{1}{2} Z_a \Gamma \left[2C - \ln(3Z_a \Gamma) - \right. \\ & - 2 - \frac{3}{8} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} - \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \varepsilon^{1/2} + \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \varepsilon^{-1/2} \left. \right] + \\ & + \frac{1}{2} (Z_a \Gamma)^2 \left[\frac{8}{9} (2C + \ln 4Z_a \Gamma) - \frac{35}{12} \right) - \\ & - \frac{1}{4} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} (2C + \ln(3Z_a \Gamma) - \frac{11}{6}) - \\ & - \frac{15\sqrt{\pi}}{22} \varepsilon^{1/2} \left(1 - \frac{3}{10} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a}\right) + \\ & + \frac{9\sqrt{\pi}}{7} \varepsilon^{-1/2} \left(1 - \frac{Z_a^2 + 1}{4Z_a}\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{3} \varepsilon^{-3/2} \left. \right]. \end{aligned} \quad (260)$$

Безразмерный параметр ε в формуле (260) введён вместо $t_0 = r_0 \kappa$. Он характеризует отношение кулоновской энергии (255) к кинетической:

$$\varepsilon = \frac{Z_a \Gamma}{t_0} = \frac{Z_a^2 \Gamma}{2a_0 \kappa n_0^2}. \quad (261)$$

Последнее равенство получается, если использовать формулу (258). Часть слагаемых в (260) зависит только от параметра Γ и описывает вклад от положительного спектра энергии; другая часть, содержащая параметр ε , относится к квазиклассическому спектру отрицательной энергии. Заметим, что члены, относящиеся к положительному спектру энергии, по абсолютной величине соответствуют выражению (259). Поэтому можно записать

$$\begin{aligned} I_{ab}^{(+)} = & 1 + \frac{3}{16} (Z_a^2 + Z_b^2) + \\ & + \frac{1}{2} Z_a Z_b \Gamma (2C + \ln|3Z_a Z_b \Gamma| - 2) + \\ & + \frac{4}{9} (Z_a Z_b \Gamma)^2 \left(2C + \ln|4Z_a Z_b \Gamma| - \frac{35}{12}\right) + \\ & + \frac{\Gamma^2}{8} Z_a Z_b (Z_a^2 + Z_b^2) \left(2C + \ln|3Z_a Z_b \Gamma| - \frac{11}{6}\right), \end{aligned} \quad (262)$$

где индексы a и b относятся как к положительно, так и отрицательно заряженным частицам. Оставшуюся часть членов в (260) разделим на две группы — в первую группу объединим все слагаемые с отрицательными степенями ε , во вторую группу — с положительными степенями. Кроме того, чтобы получить явную зависимость от числа n_0 , вместо параметра (261) введём ридберг — единицу энергии, равную потенциалу ионизации водорода (193):

$$\beta R_y = \frac{\beta m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{\varepsilon n_0^2}{Z_a^2}.$$

Тогда первая и вторая группы членов приобретают, соответственно, вид

$$I_{a,e}^{(-)} = -\frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Z_a^2 \beta R_y}} Z_a \times$$

$$\times \left\{ n_0 - \frac{6}{7} Z_a \Gamma \left(1 - \frac{Z_a^2 + 1}{4 Z_a} \right) n_0 - \frac{2}{9} \frac{Z_a \Gamma}{Z_a^2 \beta R_y} n_0^3 \right\}, \quad (263)$$

$$\Delta_{a,e} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} Z_a \Gamma \sqrt{Z_a^2 \beta R_y} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{10}{11} Z_a \Gamma \left(1 - \frac{3}{10} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} \right) \right\} \frac{1}{n_0}. \quad (264)$$

Таким образом, значение интеграла (260) представлено в виде трёх членов,

$$I_{a,e} = I_{a,e}^{(+)} + I_{a,e}^{(-)} + \Delta_{a,e}, \quad (265)$$

которые играют разные роли при вычислении вклада в термодинамический потенциал. Выбор числа n_0 определяется только условием (246), и оно не имеет конкретного значения. Это приводит к неопределённости значений двух последних членов в сумме (265), описывающих квазиклассический спектр отрицательных энергий. Однако, указанная неопределённость устраняется с помощью предельного перехода $n_0 \rightarrow \infty$, при котором $\Delta_{a,e} \rightarrow 0$ и $I_{a,e}^{(-)} \rightarrow \infty$. В следующем параграфе мы увидим, что последний результат играет позитивную роль, поскольку компенсирует аналогичную расходимость в дискретном спектре энергии, что устраняет указанную неопределённость и приводит к конечному выражению для термодинамического потенциала.

1.3.4. Дискретный спектр. Рассмотрим вклад в термодинамический потенциал от дискретного спектра энергии, которому соответствует область $E_n < E_{n_0}$ (см. рис. 9). Указанный вклад определяется частью суммы (239) по главным квантовым числам, $1 \leq n \leq n_0$:

$$\frac{\beta \Delta \Omega_{a,e}^{(-)}}{V} = \zeta_a \zeta_e \frac{1}{2} \lambda_{a,e}^3 \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma(Z_a^2 + 1) \right] \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{n_0} \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) e^{-\beta E_n} \int_0^\infty \beta \Phi_{\mathcal{K}}^D(r) R_{n,l}^2(r) r^2 dr. \quad (266)$$

Собственные значения E_n и радиальные волновые функции $R_{n,l}$ должны определяться из решения уравнения Шрёдингера (235). В предыдущем параграфе выбор уровня E_{n_0} определялся из усло-

вия, что все уровни $E_n < E_{n_0}$ мало отличаются от кулоновских, и учитывалась только первая поправка (256), связанная с экранировкой. Поэтому в (266) величины E_n по $R_{n,l}$ следует разложить в ряд теории возмущений и сохранить члены порядка Γ , которые дают вклад в термодинамический потенциал с точностью до членов порядка $\zeta^{5/2}$ включительно. Тогда волновые функции $R_{n,l}$ можно считать кулоновскими, а для E_n — сохранить поправку первого приближения к кулоновским уровням энергии. Учитывая это, используем в (266) следующие разложения в ряд Тейлора:

$$\beta \Phi_{a,e}^D \simeq -\frac{\beta Z_a e^2}{r} + Z_a \Gamma,$$

и

$$e^{-\beta E_n} \simeq e^{-\beta E_n^k} (1 - Z_a \Gamma),$$

где E_n^k — кулоновские уровни энергии (255).

Известно, что в первом приближении теории возмущений интеграл от квадрата волновых функций отличается от единицы лишь на величину второго порядка малости [19]. Тогда, считая в интеграле (266) волновые функции кулоновскими, будем иметь

$$\beta \int_0^\infty \Phi_{\mathcal{K}}^D(r) R_{n,l}^2(r) r^2 dr \simeq -Z_a \beta e^2 \int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r dr +$$

$$+ Z_a \Gamma \int_0^\infty R_{n,l}^2(r) r^2 dr = 2\beta E_n^k + Z_a \Gamma.$$

Как видно, в рассматриваемом приближении значение интеграла содержит энергию (255), которая зависит только от числа n . Поэтому в (266) можно выполнить суммирование по моментам:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Этот результат определяет кратность вырождения n -го уровня энергии. Учтём также спин электрона $2s_e + 1 = 2$ (см. 1.2.4, правило 5). Величина $(2s_e + 1)n^2 = 2n^2$ называется статистическим весом изолированного атома водорода. Если использовать в качестве приближения формулу (266) не только для водородной плазмы, то вместо $2n^2$ следует ввести характерный для рассматриваемых атомов и ионов статистический вес. Используя в (266) все приведённые выше приближения и учитывая спин электрона, будем иметь

$$\frac{\beta \Delta \Omega_{\mathcal{K}}^{D(-)}}{V} = \zeta_a \zeta_e \lambda_e^2 \int_0^{e^2} \frac{de^2}{e^2} \sum_{n=1}^{n_0} n^2 e^{\beta I_n} \times$$

$$\times \left[-2\beta I_n + 2Z_a \Gamma \beta I_n + Z_a \Gamma - \frac{3}{4} \beta I_n \Gamma (Z_a^2 + 1) \right].$$

Здесь опущены все члены, пропорциональные Γ^2 , и введено более удобное обозначение $I_n = -E_n$, кроме того, в силу (229) положено $\lambda_{a,e} \simeq \lambda_e$. При интегрировании по e^2 удобно ввести, как и в предыдущем разделе переменную $e^2 \rightarrow e^2 g$ и учесть, что $I_n \rightarrow I_n g^2$ и $\Gamma \rightarrow \Gamma g^{3/2}$:

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta \Omega_{\kappa}^{D(-)}}{V} = & \zeta_a \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \left\{ 1 - e^{\beta I_n} + \right. \\ & + \frac{2}{3} Z_a \Gamma F\left(\frac{3}{4}; \frac{7}{4}; \beta I_n\right) + \frac{2}{7} \left[2Z_a - \frac{3}{4} (Z_a^2 + 1) \right] \times \\ & \left. \times \beta I_n \Gamma F\left(\frac{7}{4}; \frac{11}{4}; \beta I_n\right) \right\}, \quad (267) \end{aligned}$$

где

$$F(a, a+1; z) = 2a \int_0^1 g^{2a-1} e^{zg^2} dg$$

— вырожденная гипергеометрическая функция [1]. Легко оценить расходимость суммы (267). Для этого формально устремим $\beta I_n = z$ к нулю и учтём, что $F(a; a+1; z) \rightarrow 1$, при $z \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{n_0} n^2 \left\{ 1 - e^z + \frac{2}{3} Z_a \Gamma F\left(\frac{3}{4}; \frac{7}{4}; z\right) + \right. \\ \left. + \frac{2}{7} \left[2Z_a - \frac{3}{4} (Z_a^2 + 1) \right] z \Gamma F\left(\frac{7}{4}; \frac{11}{4}; z\right) \right\} = \\ = \frac{2}{3} Z_a \Gamma \sum_{n=1}^{n_0} n^2 = \frac{1}{9} Z_a \Gamma n_0 (n_0 + 1) (2n_0 + 1). \end{aligned}$$

Таким образом, при $n_0 \rightarrow \infty$ сумма (267) стремится к бесконечности как n_0^3 . Но, если (267) объединить с (263), то результат при $n_0 \rightarrow \infty$ будет конечным. Для этого числа n_0 и n_0^3 в (263) нужно записать в виде сумм:

$$\sum_{n=1}^{n_0} 1 = n_0, \quad \sum_{n=1}^{n_0} n^2 = \frac{1}{6} n_0 (n_0 + 1) (2n_0 + 1).$$

При достаточно больших n_0 второе равенство можно записать в приближённом виде:

$$n_0^3 \simeq 3 \sum_{n=1}^{n_0} n^2.$$

Используя этот результат и первое равенство, представим (263) в виде суммы:

$$\begin{aligned} I_{a,e}^{(-)} = & -\frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Z_a^2 \beta \text{Ry}}} \times \\ & \times \sum_{n=1}^{n_0} \left\{ 1 - \frac{6}{7} Z_a \Gamma \left(1 - \frac{Z_a^2 + 1}{4Z_a} \right) - \frac{2}{3} \frac{Z_a \Gamma}{Z_a^2 \beta \text{Ry}} n^2 \right\}. \end{aligned}$$

Подставим это выражение в формулу (251), образуя, таким образом, вклад в термодинамический потенциал от непрерывного спектра отрицательных энергий. Предварительно преобразуем коэффициент перед суммой, переходя в соответствии с формулой (250) к параметрам ζ_a, ζ_e :

$$\begin{aligned} -\frac{\beta \Delta \Omega_{\kappa}^{H(-)}}{V} = \\ = -\zeta_a \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{n_0} \left\{ \left[1 - \frac{6}{7} Z_a \Gamma \left(1 - \frac{Z_a^2 + 1}{4Z_a} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times Z_a^2 \beta \text{Ry} - \frac{2}{3} Z_a \Gamma n^2 \right\}. \quad (268) \end{aligned}$$

Произведём затем очевидную замену, $Z_a^2 \beta \text{Ry} = n^2 \beta I_n$, и воспользуемся свойствами гипергеометрических функций [1]:

$$\begin{aligned} F\left(\frac{7}{4}; \frac{11}{4}; \beta I_n\right) &= e^{\beta I_n} F\left(1; \frac{11}{4}; -\beta I_n\right), \\ F\left(\frac{3}{4}; \frac{7}{4}; \beta I_n\right) &= e^{\beta I_n} \left[1 - \frac{4}{7} \beta I_n F\left(1; \frac{11}{4}; -\beta I_n\right) \right]. \end{aligned}$$

Сложим выражения (267) и (268) и устремим n_0 к бесконечности. В результате получим вклад в термодинамический потенциал от всего отрицательного спектра энергии:

$$-\frac{\beta \Delta \Omega_{a,e}^{(-)}}{V} = \frac{1}{2} \zeta_a \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \left(\omega_n - Z_a \Gamma \omega_n^{(a)} \right), \quad (269)$$

где

$$\omega_n = 1 - e^{-\beta I_n} - \beta I_n e^{-\beta I_n}, \quad (270)$$

$$\begin{aligned} \omega_n^{(a)} = & \frac{2}{3} (1 - e^{-\beta I_n}) + \\ & + \frac{4}{7} \beta I_n \left(\frac{1}{3} - \frac{3}{8} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} \right) F\left(1; \frac{11}{4}; -\beta I_n\right) - \\ & - \frac{3}{7} \beta I_n \left(2 - \frac{1}{2} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} \right) e^{-\beta I_n}. \quad (271) \end{aligned}$$

Здесь при переходе к предельной форме устраняется неопределённость в выборе числа n_0 . Точность предельного перехода определяется формулой (264) ($\sim 1/n_0$). Под знаком суммы в (269) вместо $2n^2$ введён произвольный статистический вес g_n , чтобы иметь возможность использовать формулу для неводородной плазмы (например, плазма щелочных металлов). При этом для энергии уровней I_n надо брать экспериментальные или приближённо вычисленные значения. Весовой множитель (270) является известной формулой Планка–Ларкина [20]. Он появляется, если в разложении для термодинамического потенциа-

ла (249) учесть только три первых члена. Второй весовой множитель (271) возникает в следующем приближении, которое описывается двумя последними членами в (249) [15]. Присутствующий при

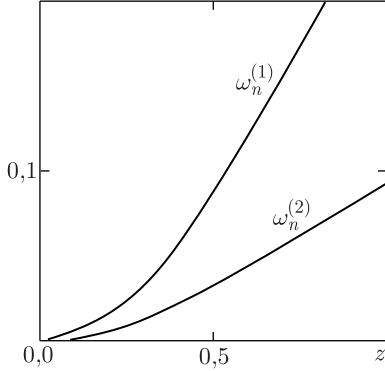


Рис. 10. Весовые множители статистической суммы (269): $\omega_n^{(1)}$ — статистический множитель Планка–Ларкина [20], $\omega_n^{(2)}$ — статистический множитель, учитывающий эффект экранировки [15], $z = \beta I_n$

$\omega_n^{(2)}$ в качестве множителя параметр Γ определяет влияние окружающих частиц на отрицательный спектр энергии электрона при взаимодействии его с ионом. При $\beta I_n \rightarrow 0$ оба множителя стремятся к нулю как $(\beta I_n)^2$, и n -й член ряда (269) убывает как $1/n^2$. Если $\beta I_n \rightarrow \infty$, то функции (270) и (271) стремятся к асимптотам, соответственно, к 1 и к $1 - (3/8)(Z_a^2 + 1)/Z_a$. Для сравнения указанные функции при $Z_a = 1$ представлены на рис. 10.

I.3.5. Термодинамические функции плазмы. На основе результатов, полученных в предыдущих параграфах, запишем общую формулу для термодинамического потенциала (233), где зависимость от температуры и параметров ζ_a присутствует в явном виде. Кроме того, рассмотрим известные из термодинамики уравнения для плотностей заряженных частиц [18]:

$$n_a = -\frac{\beta}{V} \zeta_a \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \zeta_a} \right)_{\beta, V} \quad (a = 1, 2, \dots). \quad (272)$$

Эти уравнения, совместно с уравнением для термодинамического потенциала, образуют замкнутую систему, позволяющую в параметрической форме вычислить любую термодинамическую функцию в зависимости от температуры и плотностей n_a , что и является конечной целью при построении термодинамики системы, пригодной для практического использования.

Рассмотрим в выражении (233) сумму термодинамических потенциалов по сортам частиц и вы-

делим в ней электрон-ионные члены:

$$\sum_{ab} \Delta \Omega_{ab} = \sum_{ab \neq e} \Delta \Omega_{ab} + 2 \sum_{a \neq e} \Delta \Omega_{ae} + \Delta \Omega_{ee}. \quad (273)$$

Для ионов воспользуемся представлением (251):

$$\begin{aligned} -\frac{\beta}{V} \sum_{a, b \neq e} \Delta \Omega_{ab} &= \sum_{a, b \neq e} \frac{\kappa_a^2 \kappa_b^2}{12\pi \kappa} I_{ab}^+ = \\ &= \frac{\kappa^3}{12\pi} \sum_{a, b \neq e} \nu_a \nu_b I_{ab}^+, \end{aligned}$$

где $\nu_a = \kappa_a^2 / \kappa^2$, а для I_{ab} имеется разложение (262). Для электрон-ионных потенциалов в соответствии с (248) имеем

$$\sum_{a \neq e} \Delta \Omega_{ae} = \sum_{a \neq e} (\Delta \Omega_{ae}^+ + \Delta \Omega_{ae}^-).$$

Здесь первый член под знаком суммы в правой части описывает вклад от положительного спектра энергий (262):

$$-\frac{\beta}{V} \sum_{a \neq e} \Delta \Omega_{ae}^+ = \frac{\kappa^3}{12\pi} \sum_{a \neq e} \nu_a \nu_e I_{ae}^+.$$

Второй член содержит сумму вкладов от непрерывного спектра отрицательных энергий (268) и дискретного спектра (267); этой сумме соответствует общая формула (269). В результате правую часть выражения (273) можно записать в виде

$$\begin{aligned} -\frac{\beta}{V} \sum_{a, b} \Delta \Omega_{ab} &= \\ &= \frac{\kappa^3}{12\pi} \left\{ \sum_{a, b \neq e} \nu_a \nu_e I_{ae}^+ + 2 \sum_{a \neq e} \nu_a \nu_e I_{ae}^+ + \nu_e^2 I_{ee}^+ \right\} + \\ &+ 2 \frac{\beta}{V} \sum_{a \neq e} \Delta \Omega_{ae}^- = \frac{\kappa^3}{12\pi} \sum_{a, b} \nu_a \nu_b I_{ab}^+ + 2 \frac{\beta}{V} \sum_{a \neq e} \Delta \Omega_{ae}^-. \end{aligned} \quad (274)$$

В последнем равенстве первая сумма распространяется на все сорта частиц, включая и электроны. В первую сумму (274) подставим разложение (262) и произведём очевидные операции суммирования:

$$\begin{aligned} \sum_{a, b} \nu_a \nu_b I_{ab}^+ &= 1 + \\ &+ \Gamma \left[\frac{3}{8} \gamma_2 + \frac{1}{2} (2C - 2 + \ln 3\Gamma) \gamma_1^2 + \sigma_1 \gamma_1 \right] + \\ &+ \Gamma^2 \left[\frac{4}{9} (2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma) \gamma_2^2 + \frac{8}{9} \sigma_2 \gamma_2 + \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{4} \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) \gamma_1 \gamma_3 + \frac{1}{4} \gamma_1 \sigma_3 + \frac{1}{4} \sigma_1 \gamma_3 \Big], \quad (275)$$

где введены обозначения

$$\gamma_n = \sum_a \nu_a Z_a^n, \quad \sigma_n = \sum_a \nu_a Z_a^n \ln |Z_a|, \quad (276)$$

$$(n = 1, 2, 3).$$

Запишем теперь полное выражение для термодинамического потенциала (233) в развёрнутой форме. Для этого используем формулы (187), (232), (269) и (274), (275). Заметим при этом, что дебаевская классическая поправка (188) входит, как в кольцевое приближение (187), так и в формулу (275), полученную на основе лестничного приближения. Чтобы не учитывать её дважды, сохраним в (187) лишь обменные члены. Тогда, объединяя все указанные результаты, будем иметь

$$-\frac{\beta\Omega}{V} = \sum_a \zeta_a + \frac{\kappa^3}{12\pi} (1 + f_p) + \sum_{a \neq e} \zeta_a \zeta_e \lambda_e^3 \times$$

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \left(\omega_n - Z_a \Gamma \omega_n^{(a)} \right), \quad (277)$$

где функция $f_p(\Gamma)$ характеризует поправку к дебаевскому члену:

$$f_p(\Gamma) = \Gamma \left[\frac{3}{8} \gamma_2 + \frac{1}{2} (2C - 2 + \ln 3\Gamma) \gamma_1^2 + \sigma_1 \gamma_1 \right] -$$

$$- \frac{3}{16} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \nu_e^2 \lambda_e \kappa - \frac{3}{16} \nu_e (1 - \nu_e) \lambda_e \kappa +$$

$$+ \Gamma^2 \left[\frac{4}{9} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) \gamma_2^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) \gamma_1 \gamma_3 + \frac{8}{9} \sigma_2 \gamma_2 + \frac{1}{4} \gamma_1 \sigma_3 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{6} \gamma_4 + \frac{1}{4} \gamma_3 \sigma_1 + \frac{\alpha}{2} \gamma_1^2 \gamma_2 \right]. \quad (278)$$

Выражение (277) представляет собой разложение термодинамического потенциала плазмы по параметру ζ вплоть до членов порядка $\zeta^{5/2} \ln \zeta$ и $\zeta^{5/2}$ включительно. Это удалось проделать благодаря тому, что проблема учёта коллективных и индивидуальных взаимодействий в плазме была сведена к квантовомеханической задаче эффективного взаимодействия двух тел. Поэтому результаты применимы либо для водородной плазмы, либо для двухкомпонентной плазмы, где присутствуют электроны и ядра (или водородоподобные ионы) с зарядом Z , которые могут образовать лишь одноэлектронную связанную систему.

Для многокомпонентной плазмы, где имеются ядра (ионы) с зарядами различных кратностей и могут возникать многоэлектронные связанные системы, подобный подход должен, очевидно, основываться на рассмотрении многочастичных эффективных взаимодействий. Такая задача практически неразрешима, поэтому ниже остановимся на наиболее простом, но практически важном случае водородоподобной плазмы, состоящей из однократно заряженных ионов и электронов ($a = i, e$).

В этом случае коэффициенты (278) равны $\gamma_1 = \gamma_3 = \nu_i - \nu_e$, $\gamma = 1$ и $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 0$, и выражение (278) сводится к следующему:

$$f_p(\Gamma) = \Gamma \left[\frac{3}{8} + \frac{1}{2} (2C - 2 + \ln 3\Gamma) (\nu_i - \nu_e)^2 \right] -$$

$$- \frac{3}{16} \lambda_e \kappa \nu_e^2 - \frac{3}{16} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \nu_e^2 +$$

$$+ \Gamma^2 \left[\frac{4}{9} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) (\nu_i - \nu_e)^2 - \frac{1}{6} + \right.$$

$$\left. + \frac{\alpha}{2} (\nu_i - \nu_e)^2 \right]. \quad (279)$$

Для термодинамического потенциала (277) будем иметь

$$-\frac{\beta\Omega}{V} = \beta p = \zeta_i + \zeta_e + \frac{\kappa^3}{12\pi} (1 + f_p) +$$

$$+ \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \left(\omega_n - \Gamma \omega_n^{(i)} \right). \quad (280)$$

На основе формулы (272) для плотностей ионов и электронов получаются следующие выражения:

$$n_i = \zeta_i + \frac{\kappa^3}{8\pi} \nu_i \left\{ 1 + \Gamma \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} (\nu_i - \nu_e)^2 + \right. \right.$$

$$\left. + (2C - 2 + \ln 3\Gamma) \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{2}{3} (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{4}{3} (\nu_i - \nu_e) \nu_e \right) \right] +$$

$$+ \Gamma^2 \left[-\frac{7}{54} + \frac{20}{27} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) + \right.$$

$$\left. + \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{5}{12} (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{2}{3} (\nu_i - \nu_e) \nu_e \right) + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{2} + 5\alpha \right) (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{4}{3} \alpha (\nu_i - \nu_e) \nu_e \Big] - \\
 & \quad - \frac{1}{8} \lambda_e \kappa \nu_e \Big\} + \\
 & + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \left[\omega_n - \Gamma \left(1 + \frac{1}{2} \nu_i \right) \omega_n^{(i)} \right]; \\
 & \quad + \Gamma^3 \left[-\frac{7}{54} + \frac{20}{27} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) + \right. \\
 & \quad + \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) \left(\frac{5}{12} (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{4}{3} \nu_i \nu_e \right) + \\
 & \quad + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{2} + 5\alpha \right) (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{8}{3} \alpha \nu_i \nu_e \Big] - \\
 & \quad - \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \Gamma \omega_n^{(i)} \Big\} + \frac{1 + \ln 2}{4\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \Gamma \nu_e^2 = 0.
 \end{aligned} \tag{281}$$

$$\begin{aligned}
 n_e = \zeta_e + \frac{\kappa^3}{8\pi} \nu_e \Big\{ 1 + \Gamma \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} (\nu_i - \nu_e)^2 + \right. \\
 \quad + (2C - 2 + \ln 3\Gamma) \times \\
 \quad \times \left(\frac{2}{3} (\nu_i - \nu_e)^2 - \frac{4}{3} (\nu_i - \nu_e) \nu_i \right) \Big] + \\
 \quad + \Gamma^2 \left[-\frac{7}{54} + \frac{20}{27} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) + \right. \\
 \quad + \left(2C - \frac{11}{6} + \ln 3\Gamma \right) \times \\
 \quad \times \left(\frac{5}{12} (\nu_i - \nu_e)^2 - \frac{2}{3} (\nu_i - \nu_e) \nu_i \right) + \\
 \quad + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{2} + 5\alpha \right) (\nu_i - \nu_e)^2 - \frac{4}{3} \alpha (\nu_i - \nu_e) \nu_i \Big] - \\
 \quad - \frac{1}{8} \lambda_e \kappa \nu_i - \frac{1}{4} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \nu_e \Big\} + \\
 \quad + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta I_n} \left[\omega_n - \Gamma \left(1 + \frac{1}{2} \nu_e \right) \omega_n^{(i)} \right].
 \end{aligned} \tag{282}$$

Если воспользоваться условием электронейтральности плазмы $n_i = n_e$, то получается связь между величинами ν_i и ν_e . Последние были определены как $\nu_i = \kappa_i^2 / \kappa^2$, $\nu_e = \kappa_e^2 / \kappa^2$, где $\kappa_i, \kappa_e, \kappa$, в свою очередь, определяются формулами (173) и (174). Учитывая эти определения, можно записать, что $\zeta_i - \zeta_e = (\kappa^3 / 4\pi\Gamma) (\nu_i - \nu_e)$, и получить из выражений (281), (282) уравнение $n_i - n_e = 0$:

$$\begin{aligned}
 (\nu_i - \nu_e) \Big\{ 2 + \Gamma + \Gamma^2 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} (\nu_i - \nu_e)^2 + \right. \\
 \quad + (2C - 2 + \ln 3\Gamma) \times \\
 \quad \times \left(\frac{2}{3} (\nu_i - \nu_e)^2 + \frac{8}{3} \nu_i \nu_e \right) \Big] +
 \end{aligned}$$

Будем считать $\nu_i - \nu_e$ малой величиной и опустим в этом уравнении все величины, содержащие $(\nu_i - \nu_e)^2$. Решая затем уравнение относительно величины $\nu_i - \nu_e$ и ограничиваясь членами порядка $\lambda_e \kappa \Gamma$, будем иметь

$$\nu_i = \nu_e \left(1 - \frac{1 + \ln 2}{8\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \Gamma \right), \tag{283}$$

или

$$\zeta_i = \zeta_e \left(1 - \frac{1 + \ln 2}{8\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \Gamma \right).$$

Оценим здесь величину второго члена в скобках. Положим $T = 10^4 K$ и $n_e = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Этим условиям соответствует плазма с сильным взаимодействием между заряженными частицами, когда $\Gamma \geq 1$ и $(1 + \ln 2) / (8\sqrt{2}) \lambda_e \kappa \Gamma \simeq 0,04$.

Очевидно, что величина $(\nu_i - \nu_e)^2$ пропорциональна квадрату этого параметра, и им можно пренебречь даже в случае существенно неидеальной плазмы.

Введём новые обозначения

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} g_n \exp(-\beta \Delta E_n) \omega_n(x), \tag{284}$$

$$\varphi = \frac{1}{Q} \sum_{n=1}^{\infty} g_n \exp(-\beta \Delta E_n) \omega_n^{(i)}(x), \tag{285}$$

где Q — вклад в термодинамический потенциал от дискретного спектра в форме Планка–Ларкина (будем называть его статистической суммой), φ — функция, являющаяся поправкой к статистической сумме, $x = \beta I_n = \beta I - \beta \Delta E_n$, I — потенциал ионизации, ΔE_n — энергия возбуждения n -го уровня.

Опуская в формулах (279)–(282) члены $\sim (\nu_i - \nu_e)^2$ и используя обозначения (284), (285), запишем

$$\begin{aligned}
 -\frac{\beta \Omega}{V} = \beta p = (\zeta_i + \zeta_e) \left[1 + \frac{\Gamma}{3} (1 + f_p) \right] + \\
 + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 Q (1 - \Gamma \varphi) e^{\beta I},
 \end{aligned} \tag{286}$$

$$n_i = n_e = \frac{1}{2} (\zeta_i + \zeta_e) \left[1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) \right] + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 Q \left(1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi \right) e^{\beta I}, \quad (287)$$

$$f_p = \frac{3}{8} \Gamma + \frac{4}{9} \Gamma^2 \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) - \frac{1}{6} \Gamma^2 - \frac{3}{16} \lambda_e \kappa \nu_i \nu_e - \frac{3}{16} \frac{1 + \ln 2}{\sqrt{2}} \lambda_e \kappa \nu_e^2, \quad (288)$$

$$f_n = \frac{\Gamma}{2} + \Gamma^2 \left[\frac{20}{27} \left(2C - \frac{35}{12} + \ln 4\Gamma \right) - \frac{7}{54} \right] - \frac{1}{8} \lambda_e \kappa \nu_e. \quad (289)$$

Функции f_p и f_n характеризуют отклонение полученных результатов от дебаевской поправки (188). Графики указанных функций представлены на рис. 11. Как видно, при $\Gamma < 1$ вклад в термодинамический потенциал получается несколько меньше дебаевского, а при $\Gamma > 1$ — начинает возрастать.

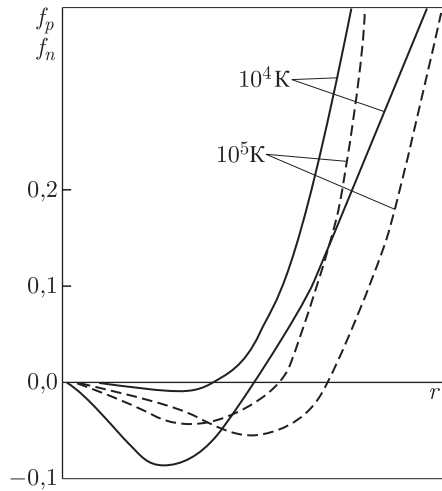


Рис. 11. Функции, характеризующие отклонение от дебаевской поправки к термодинамическому потенциалу в зависимости от параметра Γ и температуры. Сплошные кривые соответствуют f_p , пунктирные — f_n

тат. Но последний случай следует рассматривать как выход за строгие рамки применимости теории, и если экстраполировать результаты в эту область, то разумность такого шага должна не противоречить физическому смыслу и подтверждаться экспериментальными данными. Функция (285) учитывает вклад порядка $\zeta^{5/2}$ в термодинамический потенциал от отрицательного спектра энергии и играет существенную роль. Например, при $T \sim 10^4$ К для водородной плазмы $\varphi \sim 0,2$, а для водородоподобной цезиевой плазмы $\varphi \sim 0,3$. Таким образом, при $\Gamma \leq 1$ взаимодействие

заряженных частиц описывается для положительного спектра энергии в основном поправкой Дебая–Хюккеля (188), а для отрицательного спектра энергии следует учитывать функцию φ .

Найдём выражение для внутренней энергии E , которое потребуется ниже для сравнения теоретических и экспериментальных данных. Для этого воспользуемся формулами (286), (287) и известным термодинамическим соотношением [18]

$$\frac{\beta E}{V} = \frac{\beta}{V} \left(\frac{\partial \beta \Omega}{\partial \beta} \right)_{V, \zeta_i, \zeta_e} - \frac{3}{2} \frac{1}{V} \sum_{a=i,e} \zeta_a \left(\frac{\partial \beta \Omega}{\partial \zeta_a} \right)_{\beta, V}.$$

Если E отсчитывать от энергии основного состояния иона, то сюда нужно добавить величину $n_i I$. В результате будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\beta E}{V} = & \frac{1}{2} (\zeta_i + \zeta_e) (3 + \beta I) + \frac{1}{4} (\zeta_i + \zeta_e) \times \\ & \times \Gamma [1 + 4f_p - 3f_n + \beta I (1 + f_n)] + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 Q e^{\beta I} \times \\ & \times \left[\frac{3}{2} - \beta \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} + \Gamma \varphi \left(\beta \frac{\partial \ln \varphi Q}{\partial \beta} - \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \beta I \right) \right]. \end{aligned} \quad (290)$$

Формулы (284)–(290) могут быть использованы для расчётов термодинамических свойств плазмы в довольно широком диапазоне изменения температуры и давления.

Существующие методы генерации и диагностики неидеальной плазмы позволяют провести сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчётами термодинамических функций в широком диапазоне давлений и температур. Для сравнения теории, изложенной в настоящем параграфе на рис. 12 представлено калорическое уравнение состояния плазмы цезия (энтальпия H в зависимости от давления p при удельном объёме $v = 200$ см³/г), полученное на подогреваемой ударной трубе и результаты расчётов, выполненных по формулам (286)–(290) на основе методики, развитой в [8]. Для сравнения здесь представлены также кривая, полученная при $f_p, f_n, \varphi = 0$ (учитывалась только поправка Дебая–Хюккеля (188) и статистическая сумма в форме Планка–Ларкина (284)), и кривая, подсчитанная по формулам идеального газа со статистической суммой, равной 2. Основной вывод, следующий из сравнения

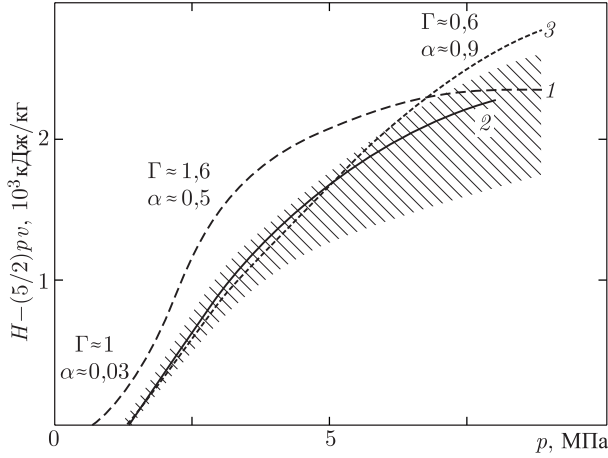


Рис. 12. Калорическое уравнение состояния плазмы цезия ($v = 200 \text{ см}^3/\text{г}$); отмечены значения параметра Γ и степени ионизации α ; заштрихована полоса ($\pm 5\%$) для сглаженной экспериментальной зависимости $H(p, v)$: 1 — дебаевское приближение (188) и (284); 2 — результаты расчётов по формулам (286)–(290); 3 — приближение идеальной плазмы с $Q = 2$

экспериментальных данных, представленных на рис. 12, заключается в том, что теория качественно правильно соответствует экспериментальным данным. Вместе с тем имеющиеся количественные расхождения теории с экспериментом зависят в значительной мере от корректности учёта связанных и свободных состояний в рамках единого подхода (см. рис. 9). Другими словами, как и в случае нейтральных газов, проблема заключается в правильном учёте отталкивания частиц на малых расстояниях и притяжения на больших расстояниях.

Хорошее совпадение с экспериментом расчётов в приближении идеального газа и по формулам (286)–(290) в области сильной неидеальности ($\Gamma \sim 1,6$) не случайно. Анализ, проведённый в части 2, показывает, что учёт отталкивания, описываемого функцией (285), фактически компенсирует вклад в термодинамический потенциал от непрерывного спектра.

1.3.6. Основы химической модели плазмы. Для вычисления термодинамических функций высокотемпературных сред используются обычно два подхода, получившие название химической и физической моделей [30]. В большинстве случаев рассматривается более простая химическая модель, где заранее предполагается наличие частиц определённых сортов, имеющих непрерывный спектр энергий. Влияние внутренних степеней свободы (связанных состояний) на термодинамические функции учитывается статистическими суммами частиц. Это является источником известных трудностей, связанных

с условностью разделения степеней свободы системы на поступательные и внутренние. В практике расчётов термодинамических величин эти трудности обходят путём различного рода ограничения статистических сумм на основе тех или иных физических соображений. Последовательный, но более сложный подход к определению термодинамических функций основан на физической модели, где рассматриваются ядра и электроны, а кулоновское взаимодействие между ними учитывается на основе квантовой и статистической теории. При этом вклады в термодинамические функции от непрерывного и дискретного спектров возникают одновременно и являются конечными. При обсуждении качественного поведения термодинамических характеристик плазмы сложного состава удобнее пользоваться традиционной химической моделью. Влияние внутренней структуры частиц (связанных состояний) на термодинамические функции учитывается введением статистических сумм для изолированных частиц. Последнее предположение является источником известных трудностей, связанных с расходимостью указанных сумм. В практике расчётов термодинамических функций расходимости ликвидируются на основе качественных физических соображений, связанных с наличием окружающих частиц [6], [28].

Все теоретические результаты, представленные выше, были получены на основе физической модели, где рассматриваются ядра и электроны, а взаимодействие между ними учитывается на основе квантостатистической теории. При этом вклады в термодинамические функции от непрерывного и дискретного спектров возникают одновременно и приводят к конечным результатам.

В этом разделе мы рассмотрим задачу о переходе от физической модели плазмы к химической. Такой переход не будет сопряжён с дополнительными предположениями, связанными с физической моделью, и сводится к записи термодинамических величин в терминах, принятых в химической модели.

Как и в предыдущем разделе рассмотрим наиболее простой случай двухкомпонентной плазмы, состоящей из однократно заряженных водородоподобных ионов и электронов, и выделим в соответствующих формулах плотность и химический потенциал «атомов». Иными словами, от двухкомпонентной плазмы в физической модели перейдём к трёхкомпонентной плазме в химической модели.

Для этой цели воспользуемся формулами (283)–(287) и введём здесь понятия чисел атомов n_0 , ионов n_i и электронов n_e , которые используются в химической модели. Плотности ионов и электронов в физической модели, определяемых соотношением (287), во избежание путаницы обозначим соответственно через n_i^* и n_e^* .

Очевидно, что число ионов (ядер) должно сохраняться при переходе от одной модели к другой: $n_i^* = n_i + n_0$. Тогда из (287) следует, что

$$n_i^* = n_i + n_0 = \frac{1}{2} (\zeta_i + \zeta_e) \left[1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) \right] + \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 Q \left(1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi \right) e^{\beta I}.$$

Задача заключается в том, чтобы выделить в правой части этого выражения члены, соответствующие свободным заряженным частицам n_i, n_e и частицам связанным в атомы n_0 . Поскольку здесь первый член учитывает вклад от положительного спектра энергии, а второй — описывает связанные состояния, то можно предположить, что

$$\begin{aligned} n_i &= n_e = \frac{1}{2} (\zeta_i + \zeta_e) \left[1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) \right], \\ n_0 &= \zeta_i \zeta_e \lambda_e^3 Q \left(1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi \right) e^{\beta I}. \end{aligned} \quad (291)$$

При таком разделении соблюдаются асимптотические пределы для исходного холодного газа, т.е. $n_i^* + n_e^* \rightarrow n_0$ при $\beta \rightarrow \infty$, и полностью ионизованной высокотемпературной идеальной плазмы, $n_i^* + n_e^* \rightarrow n_i + n_e$ при $\beta \rightarrow 0$. Используя первое равенство (291) и связь между величинами ζ_i, ζ_e , описываемую второй формулой (283), исключим из второго равенства (291) произведение $\zeta_i \zeta_e$ и, опуская при этом члены порядка $(\lambda_e \lambda \Gamma)^2$, получим

$$\frac{n_i n_e}{n_0} = \frac{\left[1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) \right]^2}{1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi} \frac{\lambda_e^{-3}}{Q} e^{-\beta I}. \quad (292)$$

Это уравнение можно рассматривать как следствие известного закона действующих масс [18]:

$$\mu_i + \mu_e = \mu_0.$$

Связь между химическими потенциалами и плотностями частиц, можно записать в традиционной форме

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{n_i \lambda_i^3}{1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n)}, \\ \mu_e &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{n_e \lambda_e^3}{1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n)}, \\ \mu_0 &= \frac{1}{\beta} \ln \frac{n_0 \lambda_0^3 e^{-\beta I}}{Q \left(1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi \right)}. \end{aligned}$$

Если в формуле (292) положить $\Gamma, \varphi = 0$, то получается известное уравнение Саха для идеальной частично ионизованной плазмы.

Уравнение (292) описывает неидеальную плазму. Величины, характеризующие взаимодействие,

интерпретируют обычно, как «снижение потенциала ионизации». Для этого при достаточно малых Γ и φ с той же точностью можно записать

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) &\simeq \exp \left[\frac{\Gamma}{2} (1 + f_n) \right], \\ 1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi &\simeq \exp \left(-\frac{5}{4} \Gamma \varphi \right), \end{aligned}$$

и получить выражение (292) в виде

$$\frac{n_i n_e}{n_0} = \frac{1}{Q} \lambda_e^{-3} \exp [-\beta(I - \Delta I)], \quad (293)$$

где величина

$$\Delta I = \frac{1}{\beta} \Gamma + \frac{\Gamma}{\beta} f_n + \frac{1}{\beta} \frac{5}{4} \Gamma \varphi \quad (294)$$

называется «снижением потенциала ионизации».

Первый член в правой части (294) является снижением потенциала ионизации, возникающим из-за дебаевской поправки, второй член является поправкой к дебаевскому члену и, наконец, третий член соответствует снижению потенциала ионизации за счёт влияния на связанные электрон-ионные пары окружающих частиц.

Правая часть уравнения (293) называется в химической модели константой равновесия:

$$K = \frac{1}{Q} \lambda_e^{-3} \exp [-\beta(I - \Delta I)]. \quad (295)$$

В химической модели также используется понятие степени ионизации α , которая определяется как отношение плотности числа ионов n_i к начальной плотности числа атомов $n_a = n_i + n_0$. Если начальная плотность атомов задана, то из (293) и (295) следует, что

$$n_i^2 = K(n_a - n_i),$$

или

$$\left(\frac{n_i}{n_0} \right)^2 + \frac{K}{n_a} \frac{n_i}{n_a} - \frac{K}{n_a} = 0.$$

Степень ионизации есть положительный корень этого уравнения:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a} = -\frac{1}{2} \frac{K}{n_a} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{K}{n_a} \right)^2 + \frac{K}{n_a}}. \quad (296)$$

Запишем теперь в терминах химической модели уравнения (286) и (290). Используя определение (291), будем иметь

$$-\frac{\beta \Omega}{V} = \beta p = (n_i + n_e) \frac{1 + \frac{\Gamma}{3} (1 + f_p)}{1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n)} + n_0 \frac{1 - \Gamma \varphi}{1 - \frac{5}{4} \Gamma \varphi}, \quad (297)$$

$$\begin{aligned} \frac{\beta E}{V} = & \frac{1}{2} (n_i + n_e) \frac{3 + \beta I}{1 + \frac{\Gamma}{2}(1 + f_n)} + \frac{1}{4} (n_i + n_e) \times \\ & \times \frac{\Gamma}{1 + \frac{\Gamma}{2}(1 + f_n)} [1 + 4f_p - 3f_n + \beta I(1 + f_n)] + \\ & + n_0 \frac{1}{1 - \frac{5}{4}\Gamma\varphi} \times \\ & \times \left[\frac{3}{2} - \beta \frac{d \ln Q}{d\beta} + \Gamma\varphi \left(\beta \frac{d \ln \varphi Q}{d\beta} - \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \beta I \right) \right]. \end{aligned} \quad (298)$$

Чтобы в уравнениях (292), (297), (298) полностью перейти к переменным n_i , n_e , n_0 , β , которые являются базовыми в малом каноническом ансамбле и химической модели, нужно определить связь между параметром взаимодействия Γ , выраженным через активности, и аналогичным параметром, выраженным через плотности заряженных частиц:

$$\gamma = \beta e^2 [4\pi\beta e^2 (n_i + n_e)]^{1/2}. \quad (299)$$

Эта связь получается, если воспользоваться первой формулой (291) и определениями (173), (174), (189):

$$\gamma = \Gamma \sqrt{1 + \frac{\Gamma}{2} (1 + f_n)}. \quad (300)$$

Отметим, что термодинамические формулы (286), (287), (290), описывающие физическую модель, и формулы (291), (292), (297), (300) для химической модели эквивалентны, поскольку переход от одних к другим совершён без дополнительных упрощений.

Для расчёта термодинамических свойств слабонеидеальной плазмы используется обычно химическая модель, построенная на основе малого канонического ансамбля в виде разложений термодинамических функций по плотности частиц (или, что то же самое, по параметру (299)) [6], [28]. Основную роль здесь играет свободная энергия $F(N, V, T)$, зная которую, можно найти любую термодинамическую величину. Вклад от дискретного спектра рассчитывается независимо от вклада непрерывного спектра энергии. При этом возникает проблема сходимости статистических сумм атомов, которая решается либо применением формулы Планка–Ларкина (284), либо «обрезанием» членов ряда на основе тех или иных физических соображений [6], [28]. Для определения вклада в свободную энергию от кулоновского взаимодействия свободных частиц используется поправка Дебая–Хюккеля [18]. Термодинамические функции для этого случая можно получить из формул (293), (294), (297), (298), (300), если в послед-

них положить $\varphi = 0$ и $\Gamma \simeq \gamma \ll 1$. Таким образом, ограничиваясь членами порядка γ , будем иметь

$$\begin{aligned} \beta p = & n_0 + n_i + n_e - (n_i + n_e) \frac{\gamma}{6}, \\ \frac{\beta E}{V} = & \frac{3}{2} (n_0 + n_i + n_e) - (n_i + n_e) \frac{1}{2} \gamma - \\ & - n_0 \beta \frac{d \ln Q}{d\beta} + n_i \beta I, \end{aligned} \quad (301)$$

$$\frac{n_i n_e}{n_0} = \frac{1}{Q} \lambda_e^{-3} \exp [-\beta(I - \Delta I)], \quad \Delta I = \frac{1}{\beta} \gamma.$$

Как следует из (300), параметр γ мало отличается от Γ , если $\Gamma \leq 0,5$, т.е. можно считать, что химическая и физическая модели дают одинаковые результаты при достаточно малых значениях параметров взаимодействия. Если $\Gamma > 1$, то различие между рассматриваемыми моделями может быть не только существенным, но и принципиальным. Рассмотрим экстраполяционные свой-

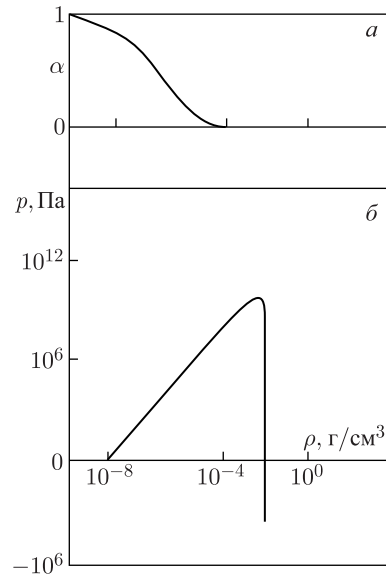


Рис. 13. Изотерма $T = 2 \cdot 10^4$ К водородной плазмы для химической модели в малом каноническом ансамбле (а), α — степень ионизации (б), p — давление, ρ — массовая плотность [9]

ства обеих моделей при значениях γ и Γ больших единицы [9]. На рис. 13 представлены результаты расчётов по формулам (301), где для массовой плотности ρ взят масштаб $\ln \rho$, а для давления $\text{sign}(p) \ln(|p| + 1)$. Как видно, приближение (301) для сильно сжатой плазмы (большие ρ) не применимо, поскольку область отрицательного давления на рис. 13 б не имеет физического смысла. Но вертикальную прямую, характеризующую падение давления, можно рассматривать как границу, до которой возможно экстраполировать

теорию, т. е. границу устойчивости, где применимы формулы (301). Степень ионизации с увеличением плотности падает у этой границы до нуля (рис. 13 а). Графики на рис. 14 а, б построены по формулам (292), (296) и (300). Они также описывают изменение степени ионизации и давления в зависимости от плотности. Как видно, изотермы расположены в положительной области изменения параметров. Свободная энергия $F(N, V, \beta)$ вдоль изотерм является выпуклой функцией, и поэтому для всякого V существует единственное состояние равновесия. Проекция изотермы на (ρ, p) плоскость, т. е. уравнение состояния, имеет в логарифмических координатах перегиб. При убывании T зона минимума свободных электронов расширяется, причём их число N_e становится исчезающе мало (до 10^{-10} от полного). Логарифмический

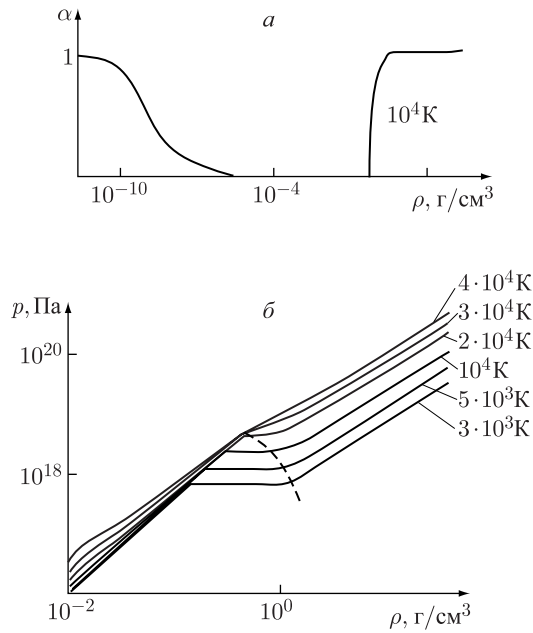


Рис. 14. Изотермы для водородной плазмы, построенные по формулам (292), (297), (300) [9]. (Обозначения те же, что и на рис. 13)

график $p(\rho)$ приобретает, в свою очередь, почти постоянную зону (перепад давления не превышает 10^{-3}), локализованную в зоне роста N_e . На рис. 14 б изображено разбиение плоскости (ρ, p) изотермами и отмечена точка исчезновения заметного перегиба ($\rho = 0,6$ г/см³, $p = 4 \cdot 10^{12}$ Па, $T = 20000$ K), которую можно трактовать как критическую. Пунктиром очерчена область, заполненная пологими участками изотерм. Это также можно трактовать как наличие фазового перехода, при котором при пересечении узкой окрестности линии квазистационарного давления в плоскости (p, T) термодинамический потенциал изменяется резко,

почти скачком. Этот модельный переход можно назвать конденсацией электронов, т. е. образованием связанных электрон-ионных пар (атомов водорода) при сжатии. Этот эффект отражён на рис. 14(а), где в средней области степень ионизации α почти нулевая. Слева и справа от этой области α достигает единицы. Слева — обычная термическая ионизация — справа её причиной является очень большое давление, при котором атомы водорода распадаются на электроны и ионы. Интересно отметить, что параметры найденной критической точки реализуются в глубинных слоях Юпитера.

Рассмотрим в заключение эффект, связанный с совпадением в широком диапазоне параметров результатов расчётов по теории (286)–(290) и приближения идеальной плазмы (12). Для оценок воспользуемся формулами (297) и (291), где пренебрежём функциями f_p и f_n , а также произведём разложение в степенной ряд по величине $\varphi\Gamma$. Опуская члены порядка $(\varphi\Gamma)^2$, будем иметь

$$\beta p - (n_0 + n_i + n_e) \simeq \frac{1}{4} \Gamma \varphi n_0 - \frac{1}{6} \Gamma (n_i + n_e).$$

Как видно, неидеальные члены в правой части этого равенства имеют разные знаки и частично компенсируются. Таким образом, экспериментальный эффект «идеальности» неидеальной плазмы объясняется ролью взаимодействия в отрицательном спектре, сдвигом уровней энергии, в результате чего происходит компенсация вкладов в уравнение состояния от отрицательного и положительного спектров энергий.

1.3.7. Приложение. Вычисление некоторых интегралов.

А. Взаимодействие одинаково заряженных частиц. Рассмотрим интеграл (252)

$$I_{ab} = \frac{3}{Z_a Z_b \Gamma} \int_0^1 dg \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma g^{3/2} (Z_a^2 + Z_b^2) \right] \times \\ \times \int_0^\infty t dt \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{Z_a Z_b \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) \right\} e^{-g^{1/2} t}. \quad (302)$$

Вычислим его приближённо в виде разложения по параметру Γ . Для этого воспользуемся теорией возмущений, считая возмущением разность между кулоновским и дебаевским потенциалами:

$$\beta \Delta \Phi_{ab} = \frac{Z_a Z_b \Gamma g}{t} (1 - e^{-g^{1/2} t}). \quad (303)$$

Как видно, при $t \rightarrow 0$ это выражение стремится к $Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}$, а при $t \rightarrow \infty$ — к нулю. Введём новую переменную $\xi = (Z_a Z_b \Gamma g)^{-1} t$ и, учитывая (303),

представим экспоненту в подынтегральном выражении (302) в виде

$$\exp\left(-\frac{Z_a Z_b \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t}\right) = \exp\left[-\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} (1 - e^{-\gamma \xi})\right],$$

где обозначено $\gamma = Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}$. Второе слагаемое в показателе экспоненты является возмущением (303), по которому можно разложить соответствующую экспоненту в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} (1 - e^{-\gamma \xi})\right] &= \\ &= e^{-\frac{1}{\xi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \xi^{-n} (1 - e^{-\gamma \xi})^n = \\ &= e^{-\frac{1}{\xi}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m}{n!} C_n^m \xi^{-n} \exp(-m\gamma \xi). \end{aligned} \quad (304)$$

Последнее выражение получено из предыдущего путём использования формулы Ньютона для бинома $(1 - e^{-\gamma \xi})^n$, где $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$. Интеграл (302), с учётом указанной замены переменной интегрирования и использования разложения (304), имеет вид

$$\begin{aligned} I_{ab} &= 3Z_a Z_b \Gamma \int_0^1 g^2 dg \left[1 + \frac{3}{8} \gamma \left(\frac{Z_a}{Z_b} + \frac{Z_b}{Z_a}\right)\right] \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{\gamma^2} - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m}{n!} C_n^m \times \right. \\ &\times \left. \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{\xi}} \xi^{-n+1} \exp[-(1+m)\gamma \xi] d\xi \right\}. \end{aligned} \quad (305)$$

Введём обозначение для выражения в фигурных скобках:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\gamma^2} - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m}{n!} C_n^m \times \\ &\times \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{\xi}} \xi^{-n+1} \exp[-(1+m)\gamma \xi] d\xi. \end{aligned} \quad (306)$$

Здесь интеграл по переменной ξ выражается через функцию Макдональда [1]:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{\xi}} \xi^{-n+1} \exp[-(1+m)\gamma \xi] d\xi =$$

$$= 2 [(1+m)\gamma]^{\frac{n}{2}-1} K_{2-n} \left(2\sqrt{(1+m)\gamma}\right).$$

Чтобы для термодинамического потенциала (251) получить разложение вида (249), нужно в сумме (306) учесть пять членов ($n = 0, 1, 2, 3, 4$):

$$\begin{aligned} S &\simeq \frac{1}{\gamma^2} - \frac{2}{\gamma} K_2(2\sqrt{\gamma}) - \frac{2}{\sqrt{\gamma}} K_1(2\sqrt{\gamma}) + \\ &+ \frac{2}{\sqrt{2\gamma}} K_1(2\sqrt{2\gamma}) - K_0(2\sqrt{\gamma}) + 2K_0(2\sqrt{2\gamma}) - \\ &- K_0(2\sqrt{3\gamma}) - \frac{1}{3}\sqrt{\gamma} K_1(2\sqrt{\gamma}) + \\ &+ \sqrt{2\gamma} K_1(2\sqrt{2\gamma}) - \sqrt{3\gamma} K_1(2\sqrt{3\gamma}) + \\ &+ \frac{1}{3}\sqrt{4\gamma} K_1(2\sqrt{4\gamma}) - \frac{1}{12}\gamma K_2(2\sqrt{\gamma}) + \\ &+ \frac{1}{3}2\gamma K_2(2\sqrt{2\gamma}) - \frac{1}{2}3\gamma K_2(2\sqrt{3\gamma}) + \\ &+ \frac{1}{3}4\gamma K_2(2\sqrt{4\gamma}) - \frac{1}{12}5\gamma K_2(2\sqrt{5\gamma}). \end{aligned}$$

При написании этой суммы использовалось свойство функций Макдональда: $K_{-\nu}(z) = K_{\nu}(z)$. Далее каждую функцию нужно представить в виде ряда [1] и ограничиться членами, содержащими отрицательные степени γ , а также учесть члены порядка $\ln \gamma$, $\gamma \ln \gamma$ и γ . В результате, после сокращения подобных членов будем иметь

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{2} \left(2C + \ln 3\gamma - \frac{3}{2}\right) + \\ &+ \frac{2}{3} \left(2C + \ln 4\gamma - \frac{31}{12}\right), \end{aligned}$$

где $C = 0,5772$ — постоянная Эйлера. Произведём в подынтегральном выражении (305) умножение и опустим члены порядка $\gamma^2 \ln \gamma$ и γ^2 :

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma g^{3/2} (Z_a^2 + Z_b^2)\right] \cdot S &\simeq \\ &\simeq \frac{1}{2Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}} + \frac{3}{16} \left(\frac{Z_a}{Z_b} + \frac{Z_b}{Z_a}\right) + \\ &+ \frac{1}{2} \left[2C + \ln(3Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}) - \frac{3}{2}\right] + \\ &+ \frac{2}{3} 3Z_a Z_b \Gamma g^{3/2} \left[2C + \ln(4Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}) - \frac{31}{12} + \right. \\ &+ \left. \frac{9}{32} \left(\frac{Z_a}{Z_b} + \frac{Z_b}{Z_a}\right) \left(2C - \frac{3}{2} \ln(3Z_a Z_b \Gamma g^{3/2})\right)\right]. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались прежним обозначением $\gamma = Z_a Z_b \Gamma g^{3/2}$. Интегрируя это выражение по

зарядовой переменной g , окончательно получаем, что

$$I_{ab} = 1 + \frac{3}{16} \Gamma (Z_a^2 + Z_b^2) + \frac{1}{2} Z_a Z_b \Gamma (2C + \ln (3 Z_a Z_b \Gamma) - 2) + \frac{4}{9} (Z_a Z_b \Gamma)^2 \left(2C + \ln (4 Z_a Z_b \Gamma) - \frac{35}{12} \right) + \frac{1}{8} Z_a Z_b (Z_a^2 + Z_b^2) \Gamma^2 \left(2C + \ln (3 Z_a Z_b \Gamma) - \frac{11}{6} \right). \quad (307)$$

В. *Взаимодействие частиц с зарядами разных знаков.* Рассмотрим интегралы в выражении (253):

$$I_{ae}(\Gamma, t_0) = \frac{3}{Z_a \Gamma} \int_0^1 dg \left[1 + \frac{3}{8} \Gamma g^{3/2} (Z_a^2 + 1) \right] \times \times \left\{ \int_{t_0}^{\infty} t dt \left[\exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) - 1 \right] e^{-g^{1/2} t} + \int_0^{t_0} t dt \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) \times \times \Gamma \left(\frac{3}{2}; \frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} - \frac{Z_a \Gamma g}{t_0} e^{-g^{1/2} t_0} \right) - 1 \right] e^{-g^{1/2} t} \right\}. \quad (308)$$

Введём обозначения:

$$I^{(1)} = \int_{t_0}^{\infty} t dt \left[\exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) - 1 \right] e^{-g^{1/2} t}, \quad (309)$$

$$I^{(2)} = \int_0^{t_0} t dt \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) \times \times \Gamma \left(\frac{3}{2}; \frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} - \frac{Z_a \Gamma g}{t_0} e^{-g^{1/2} t_0} \right) - 1 \right] e^{-g^{1/2} t}. \quad (310)$$

Задача состоит в приближённом вычислении этих интегралов в виде разложения по параметрам Γ и t_0 . Эти параметры подчиняются условиям

$$\Gamma < t_0 < 1, \quad \text{или} \quad \beta e^2 < r_0 < r^D, \quad (311)$$

которые означают, что координата точки поворота (258) должна находиться между амплитудой кулоновского рассеяния βe^2 и дебаевским радиусом $r^D = 1/\kappa$. В подынтегральном выражении (309) введём новую переменную интегрирования $\xi = t/t_0$ и, считая дебаевскую потенциальную энергию возмущением, разложим экспоненту в ряд Тейлора:

$$\exp \left(\frac{Z_a \Gamma g}{t} e^{-g^{1/2} t} \right) = \exp \left(\frac{\varepsilon}{\xi} e^{-g^{1/2} t_0 \xi} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varepsilon^n}{n!} \xi^{-n} \exp \left(-g^{1/2} n t_0 \xi \right),$$

где введено обозначение

$$\varepsilon = \frac{Z_a \Gamma g}{t_0}. \quad (312)$$

Подставляя это разложение в (309), получим

$$I^{(1)} = t_0^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^n}{n!} \int_1^{\infty} d\xi \xi^{-n+1} \exp \left[-g^{1/2} t_0 (n+1) \xi \right] = = t_0^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^n}{n!} E_{n-1} \left[-g^{1/2} t_0 (n+1) \right], \quad (313)$$

где $E_{n-1}(z)$ — интегральная показательная функция [1]. Ограничимся тремя членами разложения (313):

$$I^{(1)} \simeq t_0^2 \left\{ \varepsilon E_0 \left(2g^{1/2} t_0 \right) + \frac{\varepsilon^2}{2} E_1 \left(3g^{1/2} t_0 \right) + \frac{\varepsilon^3}{6} E_2 \left(4g^{1/2} t_0 \right) \right\}. \quad (314)$$

В свою очередь, чтобы получить результат типа (249), воспользуемся в силу условия (311) разложениями интегральных показательных функций по параметру t_0 [1]. Для наших целей достаточно ограничиться членами порядка $t_0 \ln t_0$ и t_0 . Если при этом от параметров ε и t_0 перейти, используя обозначение (312), к параметрам ε и Γ , то получим

$$I^{(1)} = (Z_a \Gamma g)^2 \left\{ \frac{1}{2 Z_a \Gamma g^{3/2}} - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2} \left(C + \ln \left(3 Z_a \Gamma g^{3/2} \right) - \ln \varepsilon \right) + Z_a \Gamma g^{3/2} \left[\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{3}{2\varepsilon} - \frac{2}{3} + \right. \right.$$

$$+ \frac{2}{3} \left(C + \ln \left(4Z_a \Gamma g^{3/2} \right) - \ln \varepsilon \right) \Bigg\}. \quad (315)$$

Рассмотрим теперь более сложный интеграл (310). Он описывает вклад в термодинамический потенциал от расстояний слева от точки поворота (рис. 9), где потенциальная энергия близка к кулоновской. В I.3.3 для определения уровня энергии E_{n_0} экранировка была учтена в первом порядке (см. (256)). Для этого в уравнении (247) экспонента разлагалась в ряд, и были учтены два члена разложения. Аналогичную операцию сделаем и в подынтегральном выражении (310), т.е. приближённо будем считать $\exp(-g^{1/2}t) \simeq 1 - g^{1/2}t$. После этого произведём замену переменной:

$$Z_a \Gamma g \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right) = \xi.$$

В результате интеграл приобретает вид

$$I^{(2)} \simeq (Z_a \Gamma g)^2 \times \int_0^\infty \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(\xi + \varepsilon - Z_a \Gamma g) \Gamma\left(\frac{3}{2}; \xi\right) - 1 \right] \times \left(\frac{1}{(\xi + \varepsilon)^3} - \frac{Z_a \Gamma g^{3/2}}{(\xi + \varepsilon)^4} \right) d\xi. \quad (316)$$

Проинтегрируем его три раза по частям (функции в круглых скобках интегрируются, в квадратных скобках — дифференцируются) и сделаем замену

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}; \xi\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erfc} \sqrt{\xi} + \sqrt{\xi} e^{-\xi},$$

где

$$\operatorname{erfc} \sqrt{\xi} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\xi}}^\infty e^{-t^2} dt$$

— дополнительный интеграл вероятностей. После указанных преобразований имеем

$$I^{(2)} = (Z_a \Gamma g)^2 \left\{ -\frac{1}{2\varepsilon^2} - \frac{Z_a \Gamma g^{3/2}}{3\varepsilon^3} [\exp(\varepsilon - Z_a \Gamma g) - 1] + Z_a \Gamma g^{3/2} \exp(\varepsilon - Z_a \Gamma g) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{-3/2} + \left(1 - \frac{1}{3} Z_a \Gamma g^{3/2} \right) \exp(\varepsilon - Z_a \Gamma g) \left[\frac{1}{2\varepsilon^2} + \frac{1}{2\varepsilon} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{-3/2} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{e^\xi \operatorname{erfc} \sqrt{\xi}}{\xi + \varepsilon} d\xi \right] \right\}. \quad (317)$$

С помощью интегрального представления [1] можно записать, что

$$e^\xi \operatorname{erfc} \sqrt{\xi} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\xi} \int_0^\infty \frac{e^{-t^2}}{t^2 + \xi} dt.$$

Интеграл в (317) можно записать в более удобной для дальнейших расчётов форме:

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{e^\xi \operatorname{erfc} \sqrt{\xi}}{\xi + \varepsilon} d\xi = \int_0^\infty \frac{e^{-t^2}}{t + \sqrt{\varepsilon}} dt = e^{-\varepsilon} \left[\sqrt{\pi} \int_0^{\sqrt{\varepsilon}} e^{-t^2} dt - \frac{1}{2} E_i(\varepsilon) \right] \quad (318)$$

где $E_i(\varepsilon) = - \int_{-\varepsilon}^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$ — интегральная показательная функция положительного аргумента. Вы-
ражение в фигурных скобках в (317) необходимо разложить в степенной ряд по параметрам Γ и ε .

Как и при выводе формулы (315) ограничимся членами порядка $\Gamma \ln \Gamma$ и Γ ; по параметру ε удержим все его отрицательные степени, а также члены $\ln \varepsilon$ и $\varepsilon^{1/2}$. Для интеграла в (317) разложение в ряд легко осуществляется с помощью представления (318). В результате получается следующее выражение:

$$I^{(2)} \simeq (Z_a \Gamma g)^2 \left\{ \frac{3}{4} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{1/2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{-1/2} - \frac{1}{2} (C + \ln \varepsilon) - Z_a \Gamma g^{3/2} \left[\frac{19}{18} + \frac{3}{2\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{\sqrt{\pi}}{12} \varepsilon^{-3/2} - \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \varepsilon^{-1/2} + \frac{5\sqrt{\pi}}{8} \varepsilon^{1/2} - \frac{2}{3} (C + \ln \varepsilon) \right] \right\}. \quad (319)$$

Складывая (315) и (319), после сокращения подобных членов, получаем

$$I^{(1)} + I^{(2)} = (Z_a \Gamma g)^2 \left\{ \frac{1}{2Z_a \Gamma g^{3/2}} + \frac{3}{4} - C - \frac{1}{2} \ln \left(3Z_a \Gamma g^{3/2} \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{1/2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{-1/2} - Z_a \Gamma g^{3/2} \left[\frac{31}{18} - \frac{4}{3} C - \frac{2}{3} \ln \left(4Z_a \Gamma g^{3/2} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{12} \varepsilon^{-3/2} - \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \varepsilon^{-1/2} + \frac{5\sqrt{\pi}}{8} \varepsilon^{1/2} \right] \right\}.$$

После подстановки этого выражения в (308), умножения на двучлен в квадратных скобках и интегрирования по зарядовой переменной, будем иметь

$$I_{ae} = 1 - \frac{1}{2} Z_a \Gamma \left[2C + \ln 3 Z_a \Gamma - 2 - \frac{3}{8} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} - \right. \\ \left. - \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \varepsilon^{1/2} + \frac{3\sqrt{\pi}}{2} \varepsilon^{-1/2} \right] + \\ + \frac{1}{2} (Z_a \Gamma)^2 \left[\frac{8}{9} \left(2C + \ln 4 Z_a \Gamma - \frac{35}{12} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} \left(2C + \ln 3 Z_a \Gamma - \frac{11}{6} \right) - \right. \\ \left. - \frac{15\sqrt{\pi}}{22} \varepsilon^{1/2} \left(1 - \frac{3}{10} \frac{Z_a^2 + 1}{Z_a} \right) + \right. \\ \left. + \frac{9\sqrt{\pi}}{7} \varepsilon^{-1/2} \left(1 - \frac{Z_a^2 + 1}{4 Z_a} \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{3} \varepsilon^{-3/2} \right]. \quad (320)$$

Список литературы

1. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовича и И. Стиган. — М.: Наука, 1979.
2. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский Н.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: ГИФМЛ, 1962.
3. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.; Л.: Гостехиздат, 1946.
4. Бракнер К. Теория ядерной материи. Некоторые вопросы теории многих тел. — М.: Мир, 1964.
5. Веденов А.А., Ларкин А.И. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, вып. 4. С. 1133.
6. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозаполненного ядерного реактора / Под ред. В.М.Иевлева. — М.: Атомиздат, 1980.
7. Гуров К.П. Основания кинетической теории (метод Н.Н.Боголюбова). — М.: Наука, 1966.
8. Дубовицкий В.А., Красников Ю.Г., Павлов Г.А. // Мат. моделирование. 1993. Т. 5, № 11. С. 54.
9. Дубовицкий В.А., Красников Ю.Г., Павлов Г.А. // Физика плазмы. 1996. Т. 22, № 4. С. 367.
10. Займан Дж. Модели беспорядка. — М.: Мир, 1986.
11. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971.
12. Исихара А. Статистическая физика. — М.: Мир, 1973.
13. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика / Пер. с англ. — М.: ИИЛ, 1960.
14. Красников Ю.Г. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53, вып. 6. С. 2223.
15. Красников Ю.Г. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73, вып. 2. С. 516.
16. Крефт В., Кремн В., Эбеллинг В., Ронке Г. Квантовая статистика системы заряженных частиц. — М.: Мир, 1988.
17. Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физики. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. — М.: Наука, 1976.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1971.
20. Ларкин А.И. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, вып. 6. С. 1896.
21. Майер Дж., Гёпперт-Майер М. Статистическая механика. — М.: Мир, 1980.
22. Мюнстер А. Теория флуктуаций // Термодинамика необратимых процессов / Пер. с англ. под ред. Д.Н. Зубарева. — М.: ИИЛ, 1962.
23. Монтролл Э., Уорд Дж. Квантовая статистика взаимодействующих частиц. I. Общая теория и некоторые замечания относительно свойств электронного газа // Вопросы квантовой теории необратимых процессов / Пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: ИИЛ, 1961.
24. Фейнман Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1978.
25. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. — М.: Физматгиз, 1961.
26. Фишер И.З. Современное состояние теории жидкостей // Уравнение состояния газов и жидкостей. — М.: Наука, 1975.
27. Фортвов В.Е. // УФН. 1982. Т. 138, вып. 3. С. 361–412.
28. Фортвов В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы (АН СССР, Черноголовка, 1984). — М.: Энергоатомиздат, 1994.
29. Эбеллинг В., Крефт В., Кремн Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле / Пер. с нем. — М.: Мир, 1979.
30. Ebeling W. // Physica. 1969. V. 43. P. 293.
31. Egelstaff P.A. Introduction to the liquid State. — L.; N.Y.: Acad. Press, 1967.
32. Gray S.A. // Physics of Simple Liquids / Ed. by H.N.V. Temperly, J. Rowlinson and G.S. Rushbrooke. — North-Holland Publ. Co., 1968 (имеется перевод: Физика простых жидкостей. — М.: Мир, 1971).
33. Rowlinson J.S. // Physics of Simple Liquids / Ed. by H.N.V. Temperly, J. Rowlinson and G.S. Rushbrooke. — North-Holland Publ. Co., 1968 (имеется перевод: Физика простых жидкостей. — М.: Мир, 1971).
34. Uhlenbeck G.E., Ford G.W. Theory of Linear Graphs. — Amsterdam, 1965.
35. Wetts R.O. // J. Chem. Phys. 1969. V. 30. P. 984.

Раздел II

ТЕРМОДИНАМИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ. ДВА АСПЕКТА

Дано описание двух моделей термодинамики низкотемпературной плазмы. Главное внимание уделено конечным формулам расчёта термодинамических величин. Приведены результаты некоторых расчётов, по которым можно судить о возможностях программ расчёта равновесного ионного состава и уравнения состояния некоторых веществ в плазменном состоянии. Первая модель, основы которой заложены А.И. Ларкиным, применима при малой плотности плазмы. Вторая модель, независимая от первой, применима при любой плотности. Она обобщает уравнение состояния Вандер-Ваальса, в котором константа *коволум*, характеризующая собственный объём атомов в нормальном состоянии, заменяется на функцию *сжимаемый коволум*, характеризующую собственный объём атомов и ионов, который уменьшается по мере сжатия вещества.

Введение

В данной работе мы проводим обзор исследований по термодинамике плазмы, выполненных нами к настоящему моменту времени. Главное внимание уделено конечным формулам расчёта термодинамических величин. Основные формулы уже опубликованы ранее, и можно было бы просто ограничиться ссылкой на них, но они публиковались по частям, и в некоторых числовых коэффициентах были допущены ошибки, поэтому в обзоре все формулы с уже исправленными коэффициентами приводятся явно. Нами созданы программы расчёта по этим формулам, и в обзоре на некоторых конкретных примерах иллюстрируются возможности этих программ.

Конечно, желательно иметь не только формулы, но также и вывод их. Однако здесь встречаются значительные трудности. Дело в том, что в наши формулы инкорпорированы некоторые результаты других исследователей, предшественников. Эти результаты взяты из публикаций, которые весьма кратки, поэтому многие доказательства в них либо опущены, либо проведены на интуитивном уровне. Реконструкция всех доказательств дело трудоёмкое, и оно не проведено нами до конца. С другой стороны, отказаться полностью от обоснования формул тоже нежелательно. Поэтому

мы проводим доказательства *значительной части* формул, оставляя исследование остальных формул на будущее.

Структура настоящего обзора такая. Основная и относительно небольшая часть является собственно *обзором*, в котором даются все ссылки на первоисточники, и проблема обсуждается на качественном, физическом уровне. Там же приводятся результаты некоторых расчётов для иллюстрации возможностей созданных программ. Все доказательства собраны в «Приложении 1». Наибольший объём в нём занимает изложение тех аспектов общей термодинамической теории возмущений, которые существенны именно для плазмы (для дальнедействующего кулоновского взаимодействия). Это изложение полностью компилятивно, и только следствия из электронейтральности плазмы изложены, на наш взгляд, более просто и наглядно, чем у наших предшественников.

Описание проблемы. Предметом исследования является любое вещество. Индивидуальность вещества задаётся процентным составом ядер с различными атомными номерами Z . Вся система частиц электронейтральная. При абсолютном нуле температуры, $T = 0$, вещество находится в твёрдом состоянии с известной *нормальной* плотностью $\rho = \rho_0$ при нулевом давлении $p = 0$. Тогда заданная масса вещества M занимает объём $V_0 = M/\rho_0$. Пусть такое твёрдое тело помещено в сосуд с жёсткими стенками объёмом V , и $V \gg V_0$. При неограниченном повышении температуры сосуда кинетическая энергия частиц (ядер и электронов) неограниченно возрастает и становится много большей энергии их кулоновского взаимодействия, поэтому все частицы будут равномерно заполнять объём V . Такое состояние частиц называется идеальным газом. Назовём температуру, выше которой состояние всех частиц идеально-газовое, *границной* температурой T_H , — она является функцией объёма V . Состояние вещества при температуре $T > T_H(V)$ назовём *высокотемпературной плазмой*. Если понижать температуру, начиная от $T = T_H(V)$, то всё заметнее будут проявляться силы взаимодействия между части-

цами, которые приведут к образованию связанных комплексов электронов и ядер — ионов разных зарядов ze , где e — элементарный заряд, а для каждого сорта ядер z изменяется от максимального значения Z до минимального значения 0. При объёме $V \gg V_0$ ионы взаимодействуют по закону Кулона (в основном, если пренебречь размером электронных оболочек ионов). При достаточно низкой температуре $T_L(V)$ все электроны будут связаны (все z будут равны нулю). Состояние вещества при температурах T от $T_L(V)$ до $T_H(V)$ назовём *низкотемпературной плазмой*. Проблема *термодинамики* низкотемпературной плазмы заключается в вычислении её *термодинамических функций*. Здесь эта проблема рассматривается в двух аспектах.

В *первом аспекте* рассматривается только асимптотика малых плотностей ($V \gg V_0$), при которых частицы вещества (ионы с произвольными зарядами и электроны) удалены друг от друга на расстояния, много большие эффективных размеров ионов. Предполагается, что задан произвольный ионный состав электронной части вещества. Теоретические предпосылки первого аспекта максимально приближены к «первым принципам» статистической термодинамики. При уменьшении объёма V всё сильнее проявляется взаимодействие электронных оболочек ионов, и следование «первым принципам» становится практически невозможным. Поэтому в научной литературе представлено много упрощённых *моделей* плотной низкотемпературной плазмы. *Второй аспект* является одной из подобных моделей. Теоретические предпосылки её в значительной степени интуитивны. В этой модели даётся некоторое обобщение понятия «степень ионизации» для плотного вещества. В обоих аспектах равновесная степень ионизации рассчитывается по уравнениям химического равновесия типа известных уравнений Саха. Далее рассматриваются оба аспекта.

II.1. Асимптотики малых плотностей

II.1.1. Общие предпосылки первого аспекта. В пределе нулевой плотности каждая частица вещества, обладающая внутренней структурой, рассматривается как изолированная. Для простоты ограничимся индивидуальными атомами, и не рассматриваем молекулы, состоящие из двух и более атомов. Степень ионизации атомов может быть любой: от 0 до Z . В атомах и ионах могут быть любые электронные возбуждения. Предполагается, что нам известна вся информация об индивидуальных атомах и ионах (потенциалы ионизации, спектр энергий электронных возбуждений, кратности вырождения энергетических

уровней и пр.). Вопрос заключается не в вычислении свойств отдельных атомов и их ионов, а в том, как информация об этих свойствах входит в расчёты термодинамических функций. Заметим, что точное уравнение Шрёдингера для всех электронов в поле ядра можно записать в атомных единицах. Это означает, что все собственные энергии пропорциональны четвёртой степени элементарного заряда e . Хотя элементарный заряд является «мировой константой», но в теории он фигурирует как формальный параметр, по которому происходит дифференцирование и интегрирование, и отмеченная выше пропорциональность существенно используется в вычислениях. Конечно, точное решение уравнения Шрёдингера для всевозможных ионов невозможно, поэтому используются приближения, основным из которых является одноэлектронное приближение. В нём один электрон, который назовём *оптическим*, входит в *одночастичное* уравнение Шрёдингера, а все остальные электроны (электроны *ионного остатка*) не входят в это уравнение, — они представлены в нём только как источник *внешнего* сферически симметричного поля. В этом случае классификация возбуждённых состояний при помощи квантовых чисел n, l, m является универсальной, т. е. не зависящей от конкретного вида сферического поля. Более того, каждому *реальному* уровню энергии (т. е. полученному из обработки экспериментальной информации по оптическим спектрам) можно сопоставить в некотором смысле «ближайший» уровень из модельной задачи об электроном в сферически-симметричном поле и, тем самым, приписать квантовые числа n, l, m реальным уровням. В теории известны все возможные квантовые состояния, и для небольших атомных номеров Z они все выявлены на эксперименте. В соответствующих справочниках для каждого иона приводятся все возбуждённые уровни в порядке возрастания энергии. Против каждого уровня указываются квантовые числа, по которым можно однозначно вычислить кратность вырождения этого уровня. В дальнейшем понадобится более детальная информация об энергетических спектрах. У каждого оптического электрона есть *свой* ионный остаток. Для данного ионного остатка спектр высоких возбуждений оптического электрона быстро переходит в водородоподобный спектр, так что легко установить границу, разделяющую дискретный и непрерывный спектры. Пусть n_0 — главное квантовое число основного состояния оптического электрона иона. В случае уровней с $n > n_0$ в справочниках всегда указывается, над каким ионным остатком находится оптический электрон, и тем самым известна энергия ионизации электрона с этого, возбуждённого уровня. Именно такая энергия ионизации для каждого уровня войдёт в конечный результат теории. Но в случае $n = n_0$ в справочниках нет

указания, над каким именно ионным остатком находится оптический электрон. В случае, если возможны *разные* ионные остатки, то существуют вероятности нахождения оптического электрона над каждым из них. Эти вероятности задаются квадратами генеалогических коэффициентов [1]. Итак, предполагается, что для каждого иона известны все энергетические уровни и их квантовые числа. Более того, эти уровни разделены на *ионизационные* ряды, в каждом из которых оптический электрон находится над одним и тем же ионным остатком (для которого известна нижняя граница непрерывного спектра оптического электрона).

Далее предполагается, что решено стационарное уравнение Шрёдингера для взаимодействия любой пары частиц (термин «частица» относится к нейтральным атомам, их ионам, а также к электронам). Это уравнение часто также упрощается: предполагается, что частицы точечные, и взаимодействуют они посредством *эффективного* парного потенциала $\varphi(r)$, где r — расстояние между частицами. Вопрос заключается не в решении подобных задач, а в том, как информации об этих решениях входит в расчёт термодинамических функций. Главное внимание будет уделено кулоновскому взаимодействию $\varphi(r) \sim 1/r$, для которого известны точные решения уравнения Шрёдингера (для дискретного и непрерывного спектров).

II.1.2. Идеальный газ. В пределе $\rho \rightarrow 0$ все частицы находятся очень далеко друг от друга, поэтому естественно предположение, что энергией их взаимодействия можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией. Система невзаимодействующих частиц называется *идеальным газом*. Частицы могут обладать внутренней структурой и находиться в возбуждённых состояниях. Возбуждённые состояния входят в свободную энергию $F(V, T)$ под знаком *статистической суммы* [2]: $\Sigma = \sum g_n \exp(-\varepsilon_n/T)$, где n — номер энергетического уровня в порядке возрастания энергии ε_n , g_n — кратность вырождения этого уровня. Пусть $n = 1$ соответствует основному, невозбуждённому уровню, т. е. $\varepsilon_1 = 0$. При отсутствии возбуждённых уровней статистическая сумма сводится к константе g_1 . Для дальнейших применений удобно ввести обозначение $\beta = 1/T$, I — потенциал ионизации. Тогда статистическую сумму можно представить в виде

$$\Sigma = \exp(-\beta I) \sum_n g_n \exp[-\beta(\varepsilon_n - I)]$$

(пока значение I здесь несущественно). Часто пренебрегают вкладом возбуждённых состояний, так как с ростом энергии возбуждения ε_n соответствующие слагаемые в сумме экспоненциально убывают. В этом приближении рассчитываются (исходя из свободной энергии) все термодинамические

функции идеальной плазмы любого ионного состава, а также равновесные значения концентраций ионов. Последние определяются известными уравнениями Саха.

Трудность возникает при попытке учесть *все* возбуждённые состояния иона. Если несколько первых членов суммы достаточно сильно убывают, то далее убывание сменяется возрастанием. Для высоких возбуждений спектр водородоподобен:

$$\varepsilon_n = I \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad g_n = 2n^2,$$

и статистическая сумма расходится при суммировании по n до бесконечности. Было предложено много различных интуитивных соображений по устранению этой расходимости. Эта проблема обсуждается Бриллюэном [3] на примере атома водорода. Он сообщает, что М. Планк разбил статистическую сумму Σ на две части:

$$\Sigma_1 + \Sigma_2,$$

где

$$\Sigma_1 = \exp(-\beta I) \sum_n 2n^2 \left[\exp \frac{\beta I}{n^2} - 1 - \frac{\beta I}{n^2} \right],$$

а $\Sigma_2 = \Sigma - \Sigma_1$. Первая сумма сходится: вторая, естественно, расходится. Тем не менее. Бриллюэн говорит, что вклад Σ_2 , «даваемый суммой расходящихся членов... незначителен, поэтому я выбросил этот член из написанного выше выражения». Очевидно, вопрос обоснования такого вывода остаётся открытым. При больших n радиус орбиты оптического электрона велик, поэтому по существу идёт учёт взаимодействия валентного электрона с ионным остатком (который у Бриллюэна является протоном). Такое взаимодействие надо было бы учитывать последовательно — не только в области дискретного спектра, но также и непрерывного. Например, нужно было бы в состоянии идеального газа учитывать ионы только в их основных состояниях. Возбуждённые состояния есть следствие взаимодействия валентных электронов с ионными остатками.

Заметим, что чисто кулоновское взаимодействие частиц в плазме учтено Дебаем и Хюккелем с помощью метода самосогласованного поля. Термодинамические функции в этом приближении выведены в книге Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшица [2]. Например, уравнение состояния (т. е. функция давления $p(\rho, T)$) имеет вид $A(T)\rho + D(T)\rho^{3/2}$. Первое слагаемое соответствует идеальному газу, второе — поправке Дебая–Хюккеля. Метод самосогласованного поля неудобен тем, что он не даёт никаких указаний о том, как искать следующие члены разложения термодинамических функций по степеням плотности.

Мы подошли вплотную к проблеме учёта взаимодействия частиц (хотя бы в асимптотике малых плотностей).

II.1.3. Вириальное разложение. При учёте взаимодействия исходные предпосылки такие:

- 1) вещество состоит из точечных частиц разного сорта;
- 2) заданы числа частиц N_i^0 всех сортов i в объёме V ;
- 3) заданы потенциалы взаимодействия частиц $\varphi_{ij}(r)$, где r — расстояние между парой частиц сорта i и сорта j ;
- 4) вещество находится при температуре T .

В этом случае статистическая термодинамика даёт общее выражение для термодинамического потенциала $\Omega(V, T, \dots \mu_i \dots)$, где μ_i — химические потенциалы частиц разных сортов. Они, как функции от $V, T, \dots N_i^0 \dots$, определяются из нормировочных условий $-\partial\Omega/\partial\mu_i = N_i^0$. Далее вычисляются все термодинамические величины («термодинамика вещества»): давление $p = -\partial\Omega/\partial V$, энтропия $S = -\partial\Omega/\partial T$, внутренняя энергия

$$E = \Omega + TS + \sum_i Z_i \mu_i.$$

Точное вычисление потенциала Ω невозможно, поэтому прибегают к различным приближениям. Одним из таких приближений является точное вычисление асимптотики Ω при малых плотностях вещества ρ . Ниже даётся описание такого вычисления.

За основу взята термодинамическая теория возмущений, развитая ранее для короткодействующего потенциала $\varphi_{ij}(r)$, убывающего с ростом r быстрее, чем $1/r^3$. Предположим формально, что все потенциалы имеют множитель g , который в конечных результатах следует положить равным единице. Потенциал Ω раскладывается в ряд по степеням параметра g . Термодинамическая теория возмущений даёт рецепт вычисления коэффициентов при любой степени g в виде многократных интегралов. Структура каждого интеграла изображается некоторой диаграммой, состоящей из сплошных и пунктирных линий и узлов, — из каждого узла исходят три линии: две сплошные и одна пунктирная. Каждая диаграмма односвязна (не распадается на не связанные друг с другом части). Сформулирован рецепт, как по виду диаграммы нужно написать выражение для соответствующего многократного интеграла. В частности, каждый пункт диаграммы добавляет к интегралу один множитель g . Подобная «диаграммная техника» была ранее разработана Фейнманом в квантовой электродинамике. Позже Мацубара [4] заметил формальную аналогию между основными уравнениями квантовой электродинамики и статистической термодинамики

(аналогичными величинами являются время t в электродинамике и обратная температура $1/T$ в термодинамике), и заложил основу диаграммной техники для вычисления термодинамического потенциала Ω . Затем Таулес [5] и Блох и Де Доминисис [6] после несложных изменений дали строгое обоснование диаграммной техники в статистической термодинамике, независимо от квантовой электродинамики. Изложение этой техники дано в разделах 1–7 Приложения 1.

С ростом степени параметра g кратность интегралов сильно возрастает, поэтому практически можно вычислить лишь члены первого-второго порядка по g . Как правило, в практически интересной области независимых переменных ρ, T ряд по g плохо сходится, и пренебрежение членами с более высокими степенями параметра g незаконно.

Далее А.А. Веденов и А.И. Ларкин [7] провели исследование, как зависят диаграммы от плотности вещества ρ , которая предполагается малой. Было показано, что диаграммы, содержащие только одну или две петли сплошной линии имеют второй порядок величины по плотности, а все другие диаграммы — более высокого порядка, и они отбрасываются. Более того, среди оставленных диаграмм каждое пересечение пунктиров приводит к лишней степени ρ , поэтому можно ограничиться диаграммами, в которых все пунктиры не пересекаются. Их можно расположить параллельно друг другу, лесенкой. Такие диаграммы называются *лестничными*. «Лесенка» связывает или две петли сплошных линий, или две стороны одной сплошной петли. Число пунктиров-ступенек может быть произвольным. Регулярное строение лесенок позволяет составить уравнение для бесконечной суммы всех диаграмм с числом пунктиров от единицы до бесконечности. Показано, что решение этого уравнения выражается через решение уравнения Шрёдингера для изолированных пар частиц с потенциалом их взаимодействия $\varphi_{ij}(r)$, т.е. автоматически получается, что в квадратичном по ρ приближении нужно учитывать только парные столкновения частиц. Вывод соответствующих формул дан в разделе 8 Приложения 1.

Таким образом, доказано, что оставленные члены ряда по ρ в уравнении состояния имеют вид $A(T)\rho + B(T)\rho^2$, а отброшенные члены имеют порядок ρ^n при $n \geq 3$. Коэффициенты A и B называются первым и вторым *вириальным* коэффициентом, соответственно. Слагаемое $A\rho$ соответствует идеальному газу, т.е. невзаимодействующим частицам. Слагаемое $B\rho^2$ учитывает парное взаимодействие их, а возможностью тройных, четверных и т.д. взаимодействий пренебрегается.

В случае, если парное взаимодействие может привести к связанным состояниям (т.е. пара частиц имеет дискретный спектр энергий), коэффициент B для достаточно низкой температуры

может оказаться настолько большим, что $B\rho$ по порядку величины сравнится с A . Физически это означает, что образуется связанная пара частиц, её можно рассматривать как новую частицу, и она даёт свой вклад в идеальный газ, т.е. в коэффициент A . Опять получается асимптотическое (при $\rho \rightarrow 0$) правильное уравнение состояния того же вида $A\rho + B\rho^2$, где первое слагаемое соответствует изолированным исходным частицам и вновь образовавшимся связанным парам, точнее, вкладу от дискретного спектра пар, а второе слагаемое соответствует вкладу от непрерывного спектра любой изолированной пары частиц, исходных или составных.

Вычисление третьего вириального члена $C(T)\rho^3$ потребовало бы знания решения трёхчастичного уравнения Шрёдингера. Если трёхчастичное взаимодействие может приводить к связанным состояниям, то член $C\rho^2$ может опять оказаться порядка A . Точный расчёт коэффициента $C(T)$ невозможен, однако имеется достаточно разумное приближение, учитывающее главный эффект. Именно, расширим класс исходных частиц, добавляя к ним связанные пары, и введём эффективный потенциал взаимодействия связанной пары с исходной частицей. В таком случае трёхчастичная задача приближённо трактуется как двухчастичная. Сам эффективный потенциал $\varphi(r)$, или соответствующие ему спектры, или сечения рассеяния исходной частицы на связанной паре могут быть определены экспериментально. Этой информации достаточно для вычисления вириальных коэффициентов A и B . В случае необходимости можно подобным образом добавлять связанные n -частичные (при $n \geq 3$) комплексы. Уравнение состояния по-прежнему будет иметь вид $A(T)\rho + B(T)\rho^2$. В такой системе частиц возможны как распад, так и образование комплексов. Методы статистической термодинамики позволяют найти равновесные концентрации всех составных частиц.

Модификация вириального разложения для плазмы. Полученные результаты справедливы для короткодействующих потенциалов $\varphi_{ij}(r)$. В случае плазмы, когда имеется кулоновское взаимодействие, пропорциональное $1/r$, некоторым диаграммам соответствуют расходящиеся интегралы. Среди лестничных диаграмм расходятся диаграммы с одним, двумя и тремя пунктирами. Расходимость в единственном пункте устраняется автоматически как следствие электронейтральности плазмы. Среди отброшенных, не лестничных, диаграмм есть такие, которые также расходятся. Например, если в какой-либо диаграмме вставлять одну, две и более петель в какой-либо пункт (при каждой вставке число пунктиров в диаграмме увеличивается на единицу), то все новые диаграммы будут расходиться. Петля, которая вставля-

ется в пункт, называется *поляризационной частью*. Диаграммы, в которых в какой-либо пункт вставляется одна, две, три и т.д. поляризационные части обладают такой регулярностью, которая позволяет составить уравнение для суммы всех диаграмм с числом вставленных поляризационных частей от нуля до бесконечности. Получается конечное решение такого уравнения. Эта процедура называется *устранением кулоновских расходимостей*. Поскольку в сумме присутствуют диаграммы уже не лестничные, то требуется анализ их зависимости от плотности. Анализ показал, что диаграмма с двумя исходными пунктирами пропорциональна $\rho^{3/2}$, и она в точности равна общеизвестной поправке Дебая–Хюккеля. Диаграмма с тремя пунктирами даёт помимо члена, пропорционального ρ^2 , ещё член, пропорциональный $\rho^2 \ln \rho$. Процедура устранения кулоновских расходимостей описана в разделах 9–12 Приложения 1.

Таким образом, в точке $\rho = 0$ уравнение состояния (или вообще функция $\Omega(\rho)$) не является аналитической. Асимптотически (т.е. при $\rho \rightarrow 0$) уравнение состояния имеет вид

$$A(T)\rho + D(T)\rho^{3/2} + L(T)\rho^2 \ln \rho + B(T)\rho^2.$$

Отброшенные диаграммы имеют порядок не ниже $\rho^{5/2}$. Коэффициент при ρ^2 ($L \ln \rho + B$) по-прежнему называется вторым вириальным коэффициентом. Сначала он был вычислен при высоких температурах [7], затем при низких температурах [8], и затем для промежуточных температур [9]. Эти вычисления представлены в разделах 12–13 Приложения 1.

Особо интересен результат при низких температурах. Расчёт взаимодействия оптического электрона с ионным остатком проводился как в дискретном спектре, так и в непрерывном. Оказалось, что вклад в статистическую сумму расходится в обоих случаях. Однако, если два раза продифференцировать статистическую сумму по константе связи g , то обе суммы дают сходящийся результат. При обратной операции двух интегрирований используется известный характер зависимости энергий от константы связи $\sim e^4 \sim g^2$, который однозначно определяет константы двух интегрирований. Вид результата для первого, идеально-газового вклада в термодинамические потенциалы такой же, как в простейшем случае, когда учитывается только основное состояние с кратностью вырождения g_1 . Только во всех формулах, содержащих g_1 , нужно заменить константу g_1 на функцию от температуры:

$$G(T) = \exp(-\beta I) \times \sum_n g_n \{ \exp[\beta(I - \varepsilon_n)] - 1 - \beta(I - \varepsilon_n) \}.$$

Эта формула совпадает с $\Sigma_1(T)$ у Планка. Формула для расходящегося члена Σ_2 в дискретном спектре в точности такая же, как в непрерывном спектре, только она имеет противоположный знак, обе бесконечности компенсируют друг друга. Таким образом, дано не только строгое обоснование формул Планка–Бриллюэна и Дебая–Хюккеля, но и получены следующие члены асимптотики в пределе малых плотностей.

В литературе имеются и другие, искусственные способы обрезания статистической суммы, например, такого вида:

$$G(T) = \sum_{n=1}^K g_n \exp(-\beta \varepsilon_n),$$

где значения K разные авторы выбирают по разному. В этом случае статистическая сумма имеет качественно неправильные зависимости от температуры. При обрезании на одном уровне будет $G(T) \equiv g_1$. При обрезании на нескольких уровнях функция $G(T)$ монотонно возрастает и имеет две горизонтальные асимптотики: g_1 при $T \rightarrow 0$ и $g^* > g_1$ при $T \rightarrow \infty$, а g^* тем больше, чем больше учитывается уровней. При правильном «обрезании» по Ларкину $G(T)$ имеет ту же асимптотику g_1 при $T \rightarrow 0$, а с ростом температуры она сначала возрастает, затем проходит через максимум и при $T \rightarrow \infty$ стремится к нулю по закону T^{-2} . Часто целое число K полагается функцией непрерывного параметра состояния ρ . Тут возникает трудность при вычислении давления: свободная энергия, содержащая статистическую сумму, должна дифференцироваться по плотности, а функция $K(\rho)$ разрывна.

Точная функция $G(T)$ и её модельные аналоги, рассмотренные выше, совпадают не только на горизонтальной асимптоте $G(T) \equiv g_1$, но и в начале участка возрастания функции $G(T)$. Хотя при более высоких температурах точная и модельные функции начинают заметно различаться, но вполне возможно, что концентрация ионов, в которых имеется такое различие, очень мала. Даже если это и не совсем так, то вполне возможно, что эти различия мало влияют на термодинамические функции, которые главным образом зависят от значений потенциалов ионизации и слабо чувствительны к кратности вырождения уровней.

Для количественного исследования термодинамики плазмы любой смеси химических элементов необходимо создать программу вычисления равновесных концентраций всех возможных ионов и термодинамических величин для равновесного ионного состава. Все расчётные формулы для свободной энергии как функции объёма V , температуры T и концентраций ионов n_i (полученные из термодинамического потенциала Ω последовательными приближениями по $\sqrt{\rho}$) приведены в ста-

тье [9] и в разделе 13 Приложения 1. Всё, что в этих формулах обусловлено кулоновским взаимодействием частиц, вычислено до конца аналитически, явно. В реальных ионах имеется вклад в свободную энергию, обусловленный дополнительным сдвигом фазы $\delta_l(p)$ волновой функции относительного движения частиц в непрерывном спектре за счёт наличия электронных оболочек, искажающих кулоновское поле вблизи ядра. Этот вклад хотя и выражен явно через производную $d\delta_l(p)/dp$, которая входит под знаком интеграла по импульсу p и под знаком суммы по орбитальному квантовому числу l , но сам сдвиг фазы нужно рассчитывать *особо* для каждой пары индивидуальных ионов. Пока в программе этот член не учитывается.

В области дискретного спектра, в расчётах функций $G(T)$ нужно воспользоваться справочником по атомным энергетическим уровням, например [10]. Некоторые результаты таких расчётов приведены в работе [11]. В них для каждого иона учитывались все ионные остатки, точнее, основное состояние ионного остатка и все его возбуждённые состояния с главным квантовым числом $n = n_0$. Для каждого ионного остатка учитывались все теоретически возможные возбуждённые состояния оптического электрона с $n > n_0$. Недостающая в справочнике информация восполнялась на основе тенденций, подмеченных в изоэлектронных рядах. Высокие уровни считались водородоподобными. Тонкое расщепление учитывалось только для основного уровня (при этом низкотемпературная асимптотика приводит к тому, что вместо закона $G(T) = g_1 = \text{const}$ наблюдается монотонное возрастание функции $G(T)$ до уровня g_1); в остальных случаях проводилось усреднение по тонкой структуре. Обработана информация для первых 14 элементов таблицы Менделеева, всего для 105 различных ионов. Для каждого иона выдана таблица значений функции $G(T)$ на регулярной сетке по логарифму температуры от 0,1 эВ до 10 КэВ, по десять точек на порядок, всего точек 51. Таблицы приведены в Приложении 2. Информация для каждого иона занимает 52 строки. В первой строке: символ химического элемента, номер иона $i = Z + 1$, потенциал ионизации в см⁻¹. Далее в каждой строке по два числа $G(\lg T)$ и $-dG(\lg T)/d\lg T$.

Создана фортранная программа ПЛАЗМА, которая для произвольного состава плазмы (из элементов с $Z \leq 14$) и независимых переменных ρ, T рассчитывает равновесные концентрации ионов и основные термодинамические величины — давление, внутреннюю энергию и энтропию. Проводится контроль (посредством численного дифференцирования) термодинамической согласованности этих величин.

Статистические веса $G(T)$ входят в уравнения Саха для определения равновесных концентраций ионов. Они же и их производные входят в выражение для внутренней энергии и энтропии идеального газового слагаемого, т.е. определяют первый вириальный коэффициент A . Говоря о зависимости уравнений состояния от температуры и плотности, следует иметь в виду, что коэффициенты A , D , L , B явно зависят не только от T , но и от равновесных концентраций ионов, которые сами являются функциями не только T , но и ρ .

II.1.4. Общие выводы первого аспекта. Приближение идеального газа $A\rho$ является основным. Следующие поправки $D\rho^{3/2}$ и $L\rho^2 \ln \rho$ изменяются весьма плавно. Что касается второй вириальной поправки $B\rho^2$, то она вычислена по теоретическим сдвигам фаз волновых функций в предположении, что ионы — точечные заряды. Поправки на конечные размеры ионов не вводились. Ясно, что последние будут сказываться при достаточно больших плотностях, когда среднее расстояние между ионами порядка размеров ионов. При малых же плотностях основную роль будут играть учтённые дальнедействующие кулоновские силы. Расчёты показывают, что вторая вириальная поправка меняется не плавно. При очень малой плотности, естественно, ведущей является поправка Дебая–Хюккеля. С ростом плотности поправка $(L \ln \rho + B)\rho^2$ в основном возрастает по абсолютной величине, но может иметь на разных изотермах разный знак и может менять знак с

ростом плотности на одной изотерме. Такие колебания обычно бывают на уровне нескольких процентов от поправки Дебая–Хюккеля. С дальнейшим ростом плотности вторая вириальная поправка (в давлении) резко возрастает, и дальнейшие расчёты теряют смысл. Разумно определить область применимости модели первого аспекта условием $\rho < \rho_{\max}(T)$, где ρ_{\max} — приблизительно та плотность, при которой вторая вириальная поправка составляет 40% от поправки Дебая–Хюккеля (в давлении). При $\rho \sim \rho_{\max}$ обычно поправка Дебая–Хюккеля составляет несколько процентов от давления идеального газа (с учётом всех возбуждённых уровней).

По-видимому, разумно сделать такой вывод. Модель идеального газа применима до $\rho \sim \rho_{\max}(T)$. Можно принять во внимание ещё поправку Дебая–Хюккеля, которая достаточно достоверна в силу своей малости при $\rho \leq \rho_{\max}$. Вторую вириальную поправку учитывать не следует в силу её крайней малости при $\rho < \rho_{\max}$ и ненадёжности при $\rho \sim \rho_{\max}$. Она ненадёжна потому, что резко возрастает и не учитывает конечного размера ионов. Таким образом, роль второй вириальной поправки сводится к оценке области применимости модели идеального газа, т.е. к определению функции $\rho_{\max}(T)$.

II.1.5. Пример для двуокиси кремния. Для иллюстрации приведём результаты расчётов для двуокиси кремния (SiO_2) в области состояний: ρ от 10^{-4} до 10^{-1} г/см³, T от 10 до 100 эВ. Всего

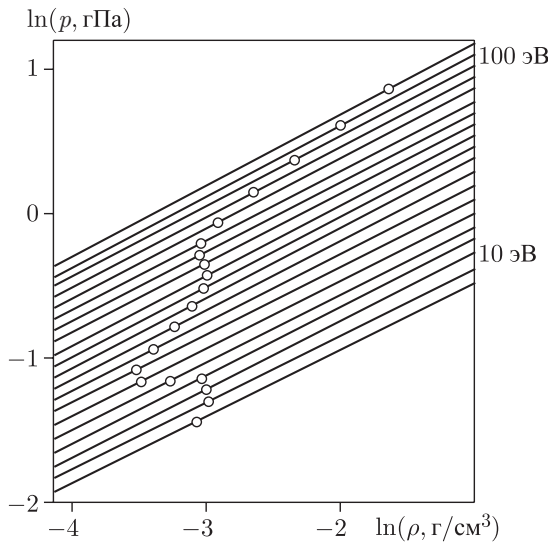


Рис. 1. Расчётные изотермы давления для SiO_2 по модели идеального газа с учётом всех возбуждённых состояний ионов. Круги отмечают правую границу области применимости модели (определение границы см. в тексте)

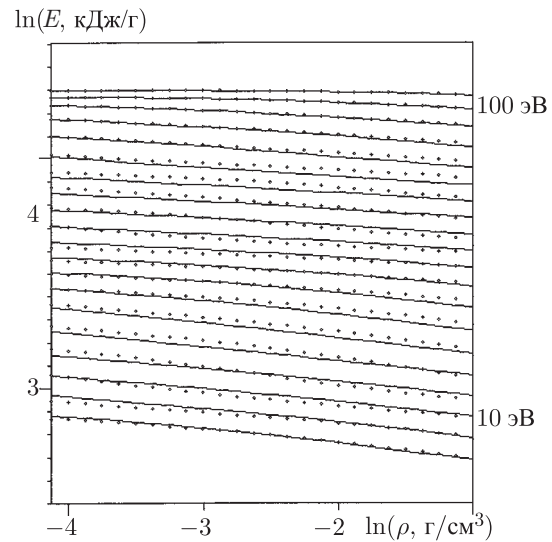


Рис. 2. Расчётные изотермы внутренней энергии для SiO_2 по модели идеального газа с учётом всех возбуждённых состояний ионов. Точечные линии получены без учёта всех возбуждённых состояний ионов

рассчитано 20 изотерм с постоянным интервалом между величинами $\lg T$ на соседних изотермах, равным $\Delta \lg T = 1/16$; на третьей изотерме снизу $T = 10$ эВ, на второй изотерме сверху $T = 100$ эВ. На рис. 1 представлены изотермы давления идеального газа с учётом всех возбуждённых состояний (по формуле А. И. Ларкина). Кружок на каждой изотерме отмечает то состояние, в котором отношение второй вириальной поправки к поправке Дебая–Хюккеля равно точно 0,4; слева от этой точки это отношение меньше 0,4, справа — больше и быстро возрастает. Отношение поправки Дебая–Хюккеля (она отрицательна) к давлению идеального газа равно 0,033 на самой нижней изотерме, и оно почти монотонно уменьшается до 0,015 на самой верхней изотерме. Расчёт давления по обычным формулам с учётом только одного основного состояния каждого иона практически не меняет результата.

На рис. 2 представлены внутренние энергии с учётом возбуждений ионов по формуле А. И. Ларкина (сплошные линии) и без учёта возбуждений (точечные линии). Здесь разница заметнее, чем для давления, но и она невелика.

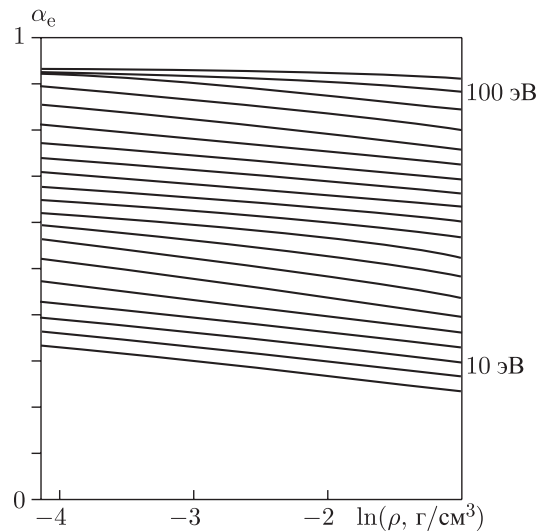


Рис. 3. Расчётные изотермы степени ионизации для SiO_2 по модели идеального газа с учётом всех возбуждённых состояний ионов

Наконец, на рис. 3 представлена общая степень ионизации α_e атомов кремния и кислорода. Полной ионизации соответствует $\alpha_e = 1$. Видно, что на самой верхней изотерме ионизация почти полная. В основном присутствуют (приблизительно в равных количествах) двенадцатикратно ионизованные атомы кремния, семикратно и восьмикратно ионизованные атомы кислорода.

II.2. Модель сжимаемого коволюма

II.2.1. Общие предпосылки второго аспекта. Перечислим общие предпосылки второго аспекта. Некоторые количественные исследования по первому аспекту хотя и не были систематическими и полными, но всё же они дали основание для качественных выводов и упрощающих приближений для второго аспекта. Во-первых, кулоновское взаимодействие ионов, описываемое поправкой Дебая–Хюккеля и второй вириальной поправкой, мало в той области состояний, в которой они одного порядка величины. По-видимому, это является следствием электронейтральности вещества — системы зарядов с разными знаками, когда в формулах присутствует много слагаемых разных знаков, и они в значительной мере компенсируют друг друга. Поэтому во втором аспекте кулоновским взаимодействием ионов вообще пренебрегают. Во-вторых, расчёты с учётом только основного состояния ионов показывают, что термодинамические величины практически не зависят от кратностей вырождения основных уровней ионов, будь это реалистические кратности вырождения, которые могут быть порядка нескольких десятков, или все они полагаются равными единице. Суммы по возбуждённым уровням («обрезанные» по Ларкину), хорошо сходятся, так что эффективно учитывается ограниченное число возбуждённых уровней, а это почти эквивалентно некоторому увеличению кратности вырождения основного уровня. По этой причине во втором аспекте учитываются только основные уровни ионов, а кратность их вырождения задаётся регулярными формулами, хотя для больших атомных номеров Z на эксперименте наблюдается отклонения от этих регулярных правил, но это отклонение несущественно для термодинамики. Главное, от чего зависит термодинамика плазмы, это — от потенциалов ионизации атомов и ионов. Для конкретности можно воспользоваться расчётными потенциалами ионизации атомов и ионов для всех элементов с Z от 1 до 103, опубликованными в работе [12].

При нулевой температуре ионов нет, а имеются только нейтральные атомы. Предполагается, что известна зависимость удельного объёма «холодных» атомов от давления $V_x(p)$ (обратная функция — $p_x(V)$). Для конкретности можно взять расчётную зависимость по модели Томаса–Ферми с квантово-обменной поправкой Н. Н. Калиткина (по модели ТФП) [13]. Непосредственно результаты расчётов представлены в виде двух таблиц только для $Z = 1$ (одна — для модели Томаса–Ферми, другая — для поправки), но каждая из двух частей обладает своей автономностью, которая позволяет сделать пересчёт для любого Z . На этом все предпосылки второго аспекта исчерпываются. Формально модель второго аспекта можно приме-

нять для любой температуры, любой плотности и любого элементного состава вещества.

II.2.2. Модель сжимаемого коволюма для нейтральных атомов. Теоретической основой второго аспекта является модель сжимаемого коволюма. Рассмотрим известное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V - V_C} - \frac{\alpha}{V^2}.$$

Здесь p — давление, V — молярный объём, R — универсальная газовая постоянная, α и V_C — константы. Параметр V_C называется *коволумом*. Ниже рассматривается только такая область состояний, в которой вторым слагаемым в правой части можно пренебречь (т.е. положить $\alpha = 0$). Основной аксиомой модели сжимаемого коволюма является предположение, что коволюм является функцией давления (и только давления), тогда уравнение состояния можно записать так:

$$V(p, T) = V_C(p) + \frac{RT}{p}.$$

Здесь второе слагаемое $V_{ид} = RT/p$ выражает объём, который занимала бы система точечных частиц идеального газа для заданных p, T . Этот объём меньше объёма V , занимаемого реальными, не точечными частицами. Величина V_C характеризует собственный объём частиц, а величина $V - V_C$, называемая «свободный объём», характеризует ограничение той области пространства, которая доступна для центров тяжести частиц.

Приведём ещё такую наглядную интерпретацию. Пусть дан цилиндрический сосуд объёмом V , и задано давление p . При $T = 0$ соберём все частицы на дне сосуда и сожмём их тонким жёстким поршнем до давления p . Объём сосуда под поршнем будет равен $V_C(p)$. Далее представим себе, что масса каждой частицы перенесена из нижней части сосуда в свободную верхнюю часть в виде материальных точек. Нагреем этот идеальный газ точечных частиц до температуры $T = (V - V_C)p/R$. Тогда поршень, разделяющий объём V на две части, останется в равновесии. Верхнюю часть называют «свободным объёмом», а нижнюю часть удобно назвать «упругим объёмом», и тогда формула для V выражает собой «закон аддитивности упругого и свободного объёмов»:

$$V(p, T) = V_C(p) + V_{ид}(p, T).$$

Индекс «ид» означает, что данное слагаемое вычисляется по формуле классического идеального газа. Холодный объём $V_x(p)$, т.е. $V(p, T)$ при $T = 0$, равен коволюму $V_C(p)$. Эта функция считается известной.

Модель сжимаемого коволюма естественно обобщается на смесь атомов разного сорта с заданными концентрациями c_i (в моль/г), где i —

номер сорта (множество всех c_i обозначим $\{c\}$). Потенциал Гиббса смеси (в кДж/г) равен

$$G(p, T, \{c\}) = \sum_i c_i G_{Ci}(p) + G_{ид}(p, T, \{c\}),$$

$$G_{Ci}(p) = \int_0^p V_{Ci}(p) dp,$$

где V_{Ci} — коволюм атома i -го сорта, $G_{ид}$ — потенциал Гиббса идеального газа. Здесь частицами могут быть также и нейтральные молекулы. При $T = \text{const}$ и $p \rightarrow 0$ состояние вещества должно быть идеально-газовым. Для каждого сорта частиц (индекс i опускаем)

$$G_{ид}(p, T) = RT \ln \frac{p}{p_0} - T\Phi^0(T),$$

где R — универсальная газовая постоянная, p_0 — константа, равная 1 атм. Функцию $\Phi^0(T)$ называют приведённой энергией Гиббса. Она табулирована в справочниках по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Равновесные значения концентраций $c_i(p, T)$ определяются обычным образом из условия минимума G при дополнительных условиях сохранения суммарного числа ядер с каждым атомным номером Z во всех атомах и молекулах при вариации c_i .

II.2.3. Обобщение модели сжимаемого коволюма для плазмы. При повышении температуры начинается ионизация молекул и атомов. Например, для атомарного водорода возможны три сорта частиц: атомы ($i = a$), протоны ($i = p$) и электроны ($i = e$). Концентрации частиц удовлетворяют двум условиям: $c_p = c_e$ и $c_a + c_p = 1$. Протоны и электроны — материальные точки, поэтому их коволюмы равны нулю. Используя идею аддитивности компонентов, получаем

$$V = c_a(V_{C,a} + V_{ид,a}) + c_p V_{ид,p} + c_e V'_{ид,e},$$

где индекс «ид» означает функцию от T, p для идеального газа; а штрих в последнем слагаемом означает, что электроны рассматриваются с учётом их вырождения. Обычно зависимость $V'_{ид,e}(T, p)$ выражают по Ферми–Дираку, и тогда её нельзя задать явной формулой, отметим лишь пределы:

$$\text{при больших } T, V'_{ид,e} = V_{ид,e} = \frac{RT}{p};$$

$$\text{при } T = 0, V'_{ид,e} = V_x(p) = \text{const} \cdot p^{-3/5}.$$

Для упрощения формулы введём интерполяцию,

$$V'_{ид,e} = V_{ид,e} + V_x(p),$$

содержащую заданные пределы.

Теперь заметим, что формула, при $T = 0$, для полностью вырожденных электронов верна толь-

ко для равномерно размазанных протонов. В действительности, при $T = 0$, электроны «сажаются» на оболочки вокруг протонов, создавая атомы. Поэтому правильнее заменить в формулах V_x на $V_{C,a}$. После замены получим

$$V = c_a(V_{C,a} + V_{ид,a}) + c_p V_{ид,p} + c_e(V_{C,a} + V_{ид,e}).$$

Получилось, что электрон как бы обладает собственным коволюмом $V_{C,e}$ (в данном случае он равен $V_{C,a}$).

Эти рассуждения легко обобщаются и на многоэлектронные атомы. При каждой ионизации коволюм иона уменьшается на определённую величину ΔV . Ионизованный электрон (материальная точка без коволюма) в некоторой степени вырожден. Представим термическое уравнение состояния одного моля электронов в виде

$$V(p, T) = V_{выр}(p) + \frac{RT}{p}.$$

Полное вырождение наступит при $T = 0$. Однако в этом случае в качестве $V_{выр}$ нельзя подставлять известное выражение Ферми–Дирака, так как оно теоретически выведено для электронов в поле равномерно размазанного заряда противоположного знака. У нас же положительные заряды сосредоточены в ионах, и полному вырождению соответствует возврат электрона на свою основную орбиту вокруг иона, то есть рекомбинации. Основная идея второго аспекта плазмы заключается в том, что правильнее в качестве $V_{выр}$ взять ΔV . Получается так, что если свободный электрон рассматривать как классический, то он обладает собственным коволюмом ΔV . При ионизации очередного моля электронов полный коволюм плазмы уменьшается на ΔV за счёт «ужатия» каждого иона из-за потери им одного электрона и одновременно увеличивается на ΔV за счёт частичного вырождения ионизованных электронов, т.е. коволюм плазмы остаётся неизменным (он остаётся таким же, как у исходных нейтральных атомов или молекул при том же давлении). Получается, что при ионизации одного моля электронов термическое уравнение состояния плазмы $V(p, T)$ увеличивается на RT/p , а в знании величины ΔV нет никакой необходимости. Столь большая простота этой модели позволяет проводить расчёты в очень широкой области состояний.

II.2.4. Обобщение понятия «степень ионизации». Понятие «ионизация» имеет строгое определение только для одного атома (или иона). Ионизация — это удаление электрона из внешней электронной оболочки атома или иона на бесконечно большое расстояние от ядра. Удалённый электрон становится свободным. Ионизация — это «освобождение» электрона.

Для системы атомов, ограниченной в пространстве, «освобождение» электрона происходит при его удалении на бесконечное расстояние от всей системы. Если же сама система атомов со средней плотностью n заполняет всё бесконечное пространство, то максимальное удаление электрона от ядра может быть только порядка $n^{-1/3}$. Следовательно, взаимодействие электрона с окружающими атомами и ионами при конечной плотности n никогда не будет равно нулю, электрон никогда не будет полностью свободным, и степень его «несвободы» возрастает с ростом n . Можно дать какое-либо обобщение понятия «ионизации», которое при $n \rightarrow 0$ будет эквивалентно исходному определению.

Возможна, например, такая трактовка. По определению, валентные электроны металла считаются «свободными», и тогда металл даже при абсолютном нуле температуры рассматривается как «холодная плазма», и плотность «ионизованных» электронов для одновалентного металла равна n . Область вблизи ядра занята ионными остатками, а валентные электроны обитают на периферии каждого атома. Можно сказать, что плотность «свободных» электронов равна плотности электронов на границе атомной ячейки $n_{гр}$, тогда «степень ионизации» есть безразмерная величина

$$\alpha_e = \frac{vn_{гр}}{Z} \leq 1,$$

где v — объём атомной ячейки, Z — атомный номер. Очевидно, что при $v = \text{const}$ и с ростом T , или при $T = \text{const}$ (в частности, $T = 0$), и с ростом давления степень ионизации α_e возрастает. При этом, соответственно, говорят об «ионизации температурой» и об «ионизации давлением или сжатием» (по аналогии с «диссоциацией сжатием», см. ниже).

В модели сжимаемого коволюма «свободные» электроны трактуются как такие, термодинамика которых (давление и внутренняя энергия) описывается классическими формулами *идеального* газа. Количество свободных электронов определяется уравнениями типа Саха, которые при $n \rightarrow 0$ переходят в обычные уравнения Саха с обычной трактовкой понятия «ионизация». Иными словами можно сказать, что «степень ионизации» есть «степень возбуждения» электронов, именно, *теплового* возбуждения. В этой трактовке при абсолютном нуле температуры электроны не возбуждены или не «ионизованы» при любом сжатии.

Впервые модель плотной плазмы в применении к водороду опубликована в [14]. Развитие модели сжимаемого коволюма представлено в [15].

II.2.5. Общие выводы второго аспекта. Модель сжимаемого коволюма (МСК) формально применима для любого состояния вещества, а не только плазменного. Исходными частицами могут

быть не только атомы, но и молекулы. Предполагается, что известны или заданы холодные уравнения состояния $p_x(V)$ (или $V_x(p)$) для каждого индивидуального компонента. Возбуждение внутренних степеней свободы молекул (вращательных, колебательных) описывается по формулам идеального газа. Притяжением частиц (типа Ван-дер-Ваальса) пренебрегается. Последнее ограничение (не существенное для плазменных состояний) снимается в расширенной модели сжимаемого коволюма (А. Б. Медведева). Этапы развития этой модели и сопоставления с экспериментальными данными для металлов представлены в [15].

Для описания ионизации молекул нужно задать последовательные потенциалы ионизации их и кратности вырождения основных состояний ионов. Уравнения для расчёта равновесных концентраций всех ионов в пределе малых плотностей сводятся к обычным уравнениям Саха, а при повышении плотности к исходным потенциалам ионизации добавляются поправки на изменение химических потенциалов коволюмов. Аналогичные изменения претерпевают уравнения для определения степени диссоциации молекул. В случае сближения частиц нужно было бы вводить поправки на взаимодействие внутренних степеней свободы этих частиц, но при их сближении происходит их распад на меньшие по размеру части; это явление называют диссоциацией давлением (или сжатием), т.е. частицы больших размеров (для которых взаимодействие внутренних степеней свободы существенно) исчезают. Эти интуитивные соображения в какой-то степени оправдывают пренебрежение таким взаимодействием.

II.2.6. Примеры.

Пример для свинца. В области состояний, обследованной на эксперименте, наивысшие температуры достигаются на ударных адиабатах пористых металлов [15]. Обычно при этих температурах ионизация невелика, и её учёт несколько «смягчает» ударные адиабаты, т.е. увеличивает плотность при заданных давлениях, но это увеличение лежит в пределах погрешности эксперимента. Для свинца при давлениях 2–3 Мбар это увеличение выходит за пределы погрешности, и поправка на ионизацию улучшает согласие с экспериментом.

Пример для алюминия. В качестве иллюстрации приведём расчётные данные по термодинамике алюминия. Холодное давление $p_x(\rho)$ при больших плотностях задавалось по модели ТФП [13], при давлениях до нескольких Мбар оно определялось из условия воспроизведения экспериментальной ударной адиабаты. В области отрицательных давлений использовалось экспериментальное значение энергии сублимации. Результат для $p_x(\rho)$ представлен на рисунках 4 и 5 для отрицательных и положительных давлений, соответственно. Изотермы тепловых составляющих давления p_T и внутренней энергии E_T представлены на рисунках 6 и 7, соответственно. Всего изображено 57 изотерм, на которых $\lg T$ изменяется с постоянным шагом $1/8$; наименьшая температура 100 К ($\lg T = 2$), наибольшая — на семь порядков выше: 10^9 К (приблизительно 100 кэВ). Наконец на рис. 8 представлено число свободных электронов (для алюминия его максимальное значение равно $Z = 13$).

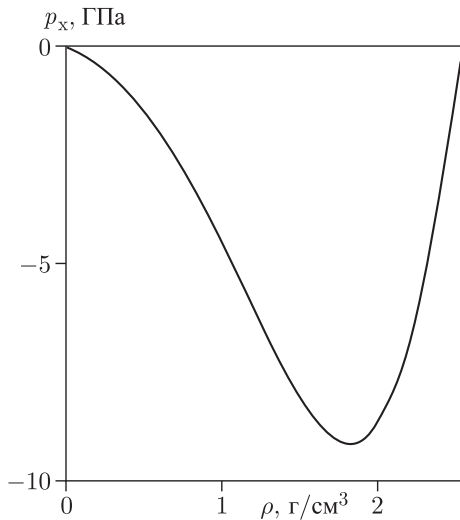


Рис. 4. Расчётное «холодное» давление для алюминия в области отрицательных давлений

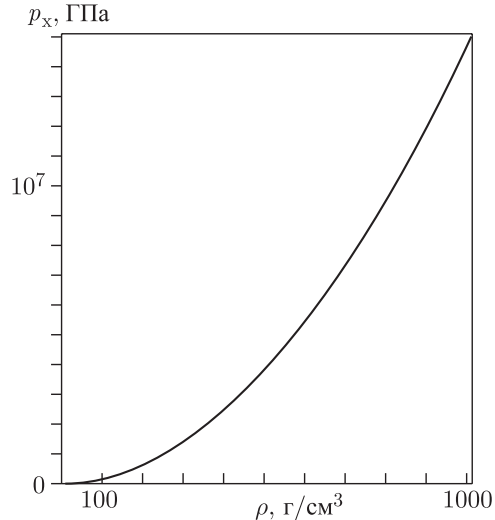


Рис. 5. Расчётное «холодное» давление для алюминия в области положительных давлений

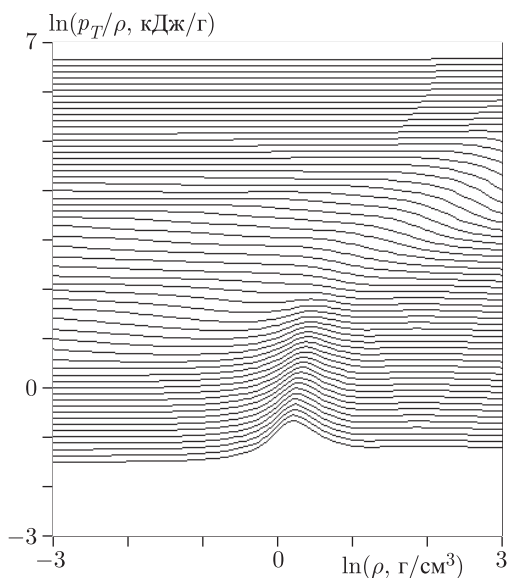


Рис. 6. Расчётные изотермы «тепловой» части давления для алюминия по модели сжимаемого коволюма. На изотермах температура в К изменяется равномерно по $\lg T$ от 2 до 9 с шагом $\Delta \lg T = 1/8$

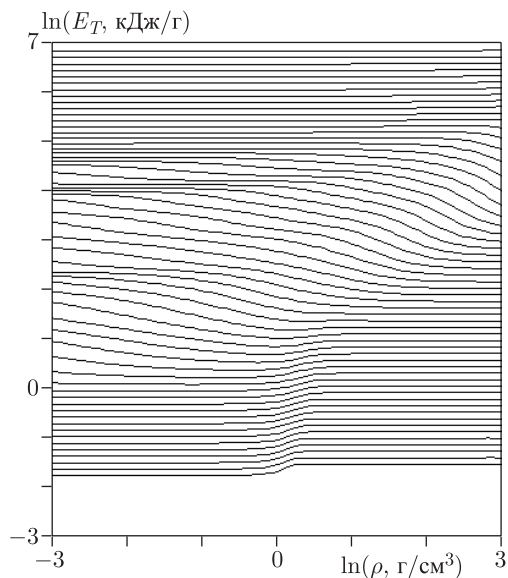


Рис. 7. Расчётные изотермы «тепловой» части внутренней энергии для алюминия по модели сжимаемого коволюма. На изотермах температура в К изменяется равномерно по $\lg T$ от 2 до 9 с шагом $\Delta \lg T = 1/8$

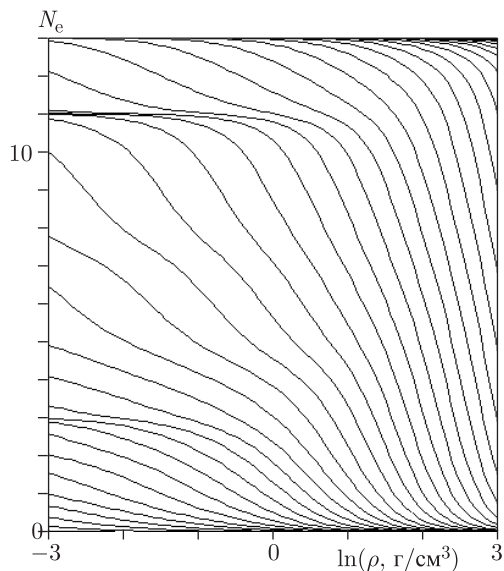


Рис. 8. Расчётные изотермы степени ионизации ($\alpha_e = N_e/13$) для алюминия по модели сжимаемого коволюма. На изотермах температура в К изменяется равномерно по $\lg T$ от 2 до 9 с шагом $\Delta \lg T = 1/8$. Через точку $\lg \rho = -3$, $N_e = 10$, проходит изотерма с $\lg T = 5,75$

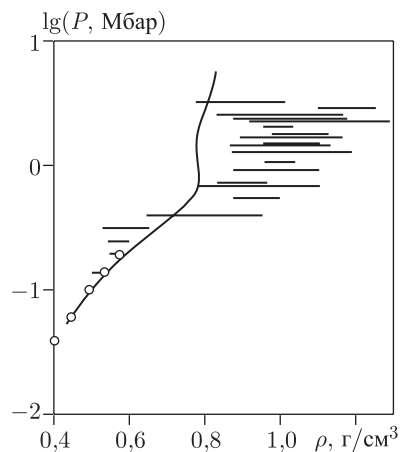


Рис. 9. Ударная адиабата дейтерия. Кружки и горизонтальные отрезки — эксперимент. Сплошная линия — расчёт по модели сжимаемого коволюма без учёта возбуждённых состояний атомов D и молекул D₂

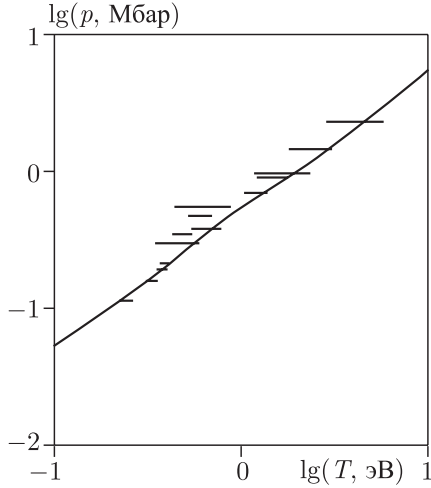


Рис. 10. Ударная адиабата дейтерия. Горизонтальные отрезки — эксперимент. Сплошная линия — расчёт по модели сжимаемого коволюма без учёта возбуждённых состояний атомов D и молекул D₂

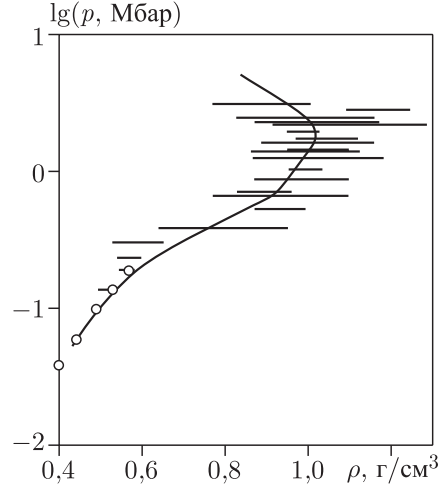


Рис. 11. Ударная адиабата дейтерия. Кружки и горизонтальные отрезки — эксперимент. Сплошная линия — расчёт по модели сжимаемого коволюма с учётом возбуждённых состояний атомов D и молекул D₂

Пример для дейтерия. Предполагается что для изотопов водорода объём и внутренняя энергия одного моля вещества одинаковы, поэтому при построении уравнения состояния дейтерия учитывались экспериментальные данные как для дейтерия, так и для водорода.

Наше первое уравнение состояния водорода, учитывающие экспериментальные данные, полученные до 1980 года, опубликовано в [15]. Позже в эксперименте была получена новая ударная адиабата для жидкого дейтерия с плотностью 0,171 г/см³ в области мегабарных давлений; эти данные представлены на графиках в статье [16], где они цитируются как частное сообщение одного из сотрудников Ливерморской национальной лаборатории США (Couble). Расчётная ударная адиабата по уравнению состояния МСК из [15] в плоскостях $\lg p, \rho$ и $\lg T, \lg p$ сопоставлена с новым экспериментом на рисунках 9 и 10, соответственно. На рис. 9 кружки — данные 1995 г. (Holmes, Ross, Nellis), полученные на газовой пушке; горизонтальные отрезки — более поздние данные, полученные на лазерной установке Nova (Couble и др.); сплошная линия — расчёт по МСК. На рис. 10 горизонтальные отрезки — данные тех же авторов (1995 г., Holmes, и др.; Couble и др.); сплошная линия — расчёт по уравнению состояния МСК.

Видно, что имеются значительные систематические расхождения между теорией и экспериментом при $p > 0,6$ Мбар. Напомним, что в модели не учитывались возбуждённые состояния электронов в атомах D и молекулах D₂. Модель была обоб-

щена: возбуждённые состояния были учтены по приближению Ларкина. Расчётная ударная адиабата изменилась мало, причём в сторону меньших плотностей, т. е. удаляясь от эксперимента. Приближение А. И. Ларкина строго обосновано только в асимптотике $\rho \rightarrow 0$, когда реализуются состояния с большими радиусами орбит электронов, но они не могут реализоваться в плотном дейтерии с $\rho = 1$ г/см³.

В моделях плазмы часто обрывают статистическую сумму на каком-то n -м члене. Нами были учтены последовательно 1, 2, 3, 4 и 5 слагаемых в статистической сумме. Расчёты ударных адиабат показали, что в области $p = 2$ Мбар она приближается к эксперименту, но с ростом n от 1 до 5 продвижение в сторону больших плотностей замедляется, не «дотягивая» до центра экспериментального разброса в ρ . Аккуратный расчёт возбуждений атомов и молекул при наличии ближайших соседей невозможен хотя бы по той причине, что неясно, какими граничными условиями можно моделировать влияние этих соседей на положение уровней. Максимум, что можно здесь сделать, это — выбрать достаточно простую форму, аппроксимирующую статистическую сумму, и подобрать свободные константы этой формы из условия оптимального описания p, ρ, T — состояний на ударной адиабате. Все возбуждённые уровни были заменены одним эффективным уровнем, т. е. статистический вес основного состояния g_1 умножался на выражение

$$1 + B \exp \left(-\frac{A}{T} \right),$$

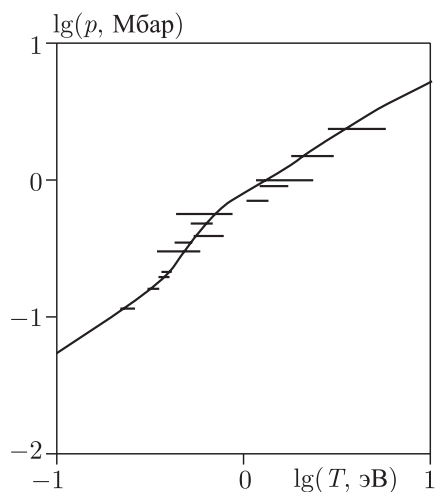


Рис. 12. Ударная адиабата дейтерия. Горизонтальные отрезки — эксперимент. Сплошная линия — расчёт по модели сжимаемого коволюма с учётом возбуждённых состояний атомов D и молекул D₂

где энергия уровня A и его относительный статистический вес B являются свободными константами, разными для атомов (a) и молекул (m). После многих проб были приняты следующие значения четырёх подгоночных констант: $A_a = 7$ эВ, $B_a = 60$, $A_m = 4$ эВ, $B_m = 400$. В среднем удалось сделать «натяжку» теории на эксперимент, хотя некоторое расхождение в нюансах осталось, см. рисунки 11 и 12. Впрочем, эти «нюансы» не такие уж и малые. Так, при $\lg p = -0,5$ намечено резкое увеличение плотности от 0,6 до 0,7 г/см³, а при $\lg p = -0,2$ — резкое увеличение $\lg T$ от $-0,2$ до 0,0. Такое поведение в принципе нельзя описать, используя принятый плавно изменяющийся поправочный множитель у g_1 .

На рис. 13 представлено изменение химического состава дейтерия с ростом давления вдоль ударной адиабаты. Плоскость рисунка разбита на три области, помеченные буквами m (молекулы), a (атомы) и n (ядра). Какая-либо вертикаль при выбранном значении $\lg p$ высотой 1 пересекает некоторые границы этих областей. Точки пересечения разбивают единичный вертикальный отрезок на части, длины которых дают доли тех ядер (дейтонов), которые связаны в молекулы (область m), в атомы (область a) или остаются свободными (область n). Например, при $\lg p < -1$ имеются только молекулы D₂; при $\lg p = 0$ приблизительно 1/3 молекул распалась на атомы D; при $\lg p = 0,35$ дейтерий состоит в основном из атомов, и малая

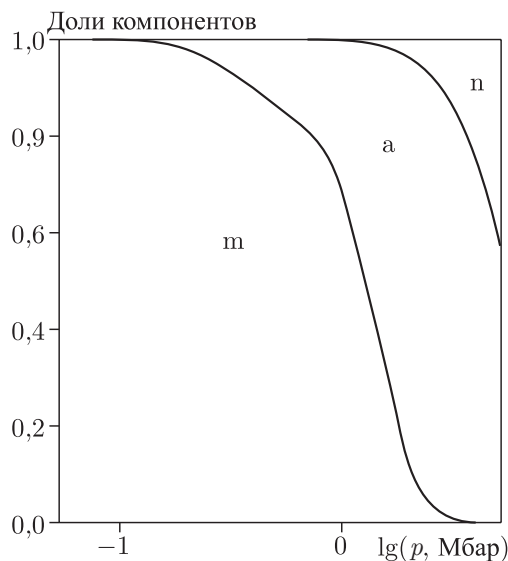


Рис. 13. Расчёт химического состава на ударной адиабате дейтерия по модели сжимаемого коволюма с учётом возбуждённых состояний атомов D и молекул D₂. Способ определения долей молекул D₂, атомов D и ядер (дейтонов) для каждого заданного давления на фронте ударной волны описан в тексте

часть из них осталась связанной в молекулы, и приблизительно такая же часть ионизована; при $\lg p = 0,7$ молекул нет, и 40% атомов ионизовано. Заметим, что в расчётах также учитывалась возможность образования молекулярных ионов D₂⁺, но их концентрации на ударной адиабате малы, поэтому они не представлены на рис. 13. Если же возбуждения атомов D и молекул D₂ не учитывать, то на ударной адиабате максимальная концентрация молекулярных ионов приблизительно равна 5% в области $\lg p = 0,3$.

II.3. Общие выводы

Рассмотрены два аспекта термодинамики плазмы, в которых получены в принципе простые, но несколько громоздкие формулы для расчёта всех основных термодинамических величин как функций температуры, плотности и химического состава. Получены явные нелинейные уравнения для расчёта равновесных концентраций ионов. Были созданы программы расчёта по формулам и решения нелинейных уравнений для ЭВМ, а также программы контроля вычислений (например, проверки выполнимости различных термодинамических тождеств). Однако пока было проведено крайне мало расчётов. Некоторые результаты расчётов, которые обсуждались выше, следует признать очень предварительными.

Приложение 1

Использование диаграммной техники для расчёта термодинамики плазмы в пределе малой плотности

1. Предпосылки статистической термодинамики. Статистическая термодинамика исходит из следующих представлений о строении и свойствах вещества. Любое вещество состоит из частиц (материальных точек) разных сортов: из ядер определённых химических элементов и электронов; занумеруем сорта частиц индексом i . Каждая частица имеет массу M_i , заряд Q_i и спиновый статистический вес g_i . Дальнодействующие силы кулоновского взаимодействия между любой парой частиц в веществе в сильной степени экранируются окружающими зарядами, так что эффективный радиус действия сил становится ограниченным. Вследствие этого макроскопические, т.е. термодинамические свойства вещества заданной плотности в области достаточно большого объёма V не должны зависеть от неизвестных граничных условий на границе области и от её формы. Пока для определённости будем считать, что область имеет форму куба, она окружена непроницаемой стенкой, и частицы внутри области не взаимодействуют с частицами вне её. Такая система частиц замкнута и ограничена в пространстве. Значит, ей можно сопоставить гамильтониан \hat{H} , который зависит от чисел частиц N_i всех сортов как от параметров. Потребуем, чтобы собственные функции гамильтониана (антисимметричные для фермионов и симметричные для бозонов) обращались в нуль, когда координаты хотя бы одной из частиц попадают на границу области. В силу finiteness движения собственные значения гамильтониана имеют дискретный энергетический спектр $E_n(V)$, где n — совокупность всех квантовых чисел многочастичной системы; условимся включать в n также и набор чисел частиц N_i всех сортов.

Статистическая термодинамика связывает термодинамический потенциал Ω с введёнными выше квантово-механическими величинами:

$$\Omega(V, T, \dots \mu_i \dots) =$$

$$= -T \ln \sum_n \exp \left[\frac{1}{T} \left(\sum_i \mu_i N_i - E_n(V) \right) \right], \quad (1)$$

где T — абсолютная температура в энергетических единицах, μ_i — химический потенциал для i -го сорта частиц. Суммирование по n включает в себя, в частности, суммирование по каждому N_i от нуля до бесконечности. Из функции $\Omega(V, T, \dots \mu_i \dots)$ могут быть вычислены известным способом и все другие термодинамические величины (плотность, давление, энтропия, внутренняя энергия и пр.).

Описанные выше предпосылки статистической термодинамики мы называем «первыми принципами».

В термодинамике потенциал Ω — величина экстенсивная, и поскольку аргументы T и μ_i — величины интенсивные, то Ω должна быть пропорциональна единственному экстенсивному аргументу V , поэтому давление

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V}.$$

Заметим, что пропорциональность правой части в (1) объёму V не очевидна.

2. Предпосылки теории возмущений. В настоящее время проблема точного вычисления энергетического спектра $E_n(V)$ неразрешима, поэтому неизбежны различные приближения. Рассмотрим пример, когда точный Гамильтониан \hat{H} заменяется модельным Гамильтонианом \hat{H}_0 , в котором в некотором определённом (не обязательно координатном) представлении отсутствует взаимодействие между всеми динамическими переменными. В этом случае вычисление энергетического спектра и соответствующего термодинамического потенциала Ω_0 заметно упрощается.

Для оценки вносимой погрешности развивается теория возмущений. Исходный гамильтониан \hat{H} заменяется более общим гамильтонианом

$$\hat{H}_g = \hat{H}_0 + g(\hat{H} - \hat{H}_0),$$

где g — формальная константа связи. Этому гамильтониану соответствует и более общий термодинамический потенциал Ω_g (при $g \rightarrow 0$, $\Omega_g \rightarrow \Omega_0$). В теории возмущений идёт разложение в степенной ряд по g величины Ω_g или какой-либо из величин, непосредственно связанной с ней. В конечных результатах следует положить $g = 1$.

Проблема вычисления всех членов ряда также неразрешима. Но иногда возможно вычисление и суммирование бесконечной последовательности членов ряда определённой структуры. Чтобы судить о практической пригодности вычислений в тех или иных условиях (т.е. в зависимости от состава вещества из частиц разного сорта, его плотности и температуры) необходимо оценить отброшенные члены ряда. В противном случае результаты вычислений следует рассматривать как ориентировочные или модельные.

Рассмотрим теорию возмущений, существенно использующую специфичный вид оператора \hat{H} в представлении вторичного квантования.

Пока для простоты ограничимся частицами одного сорта, и пусть индекс i или j обозначает номер динамической переменной в гамильтониане \hat{H} . Пусть ξ — совокупность всех обобщённых координат одной частицы (или квазичастицы). Будем

использовать ξ -представление. Оператор \hat{H}_0 имеет одночастичную структуру:

$$\hat{H}_0 = \sum_i f(\xi_i, \xi'_i).$$

Для конкретности примем, что оператор $\hat{U} = \hat{H} - \hat{H}_0$ имеет двухчастичную структуру:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{(j \neq i)} \nu(\xi_j, \xi_i; \xi'_i, \xi'_j).$$

Все формулы в дальнейшем допускают очевидное обобщение на случай трёх- и более частичных структур.

Решения $\psi_\nu(\xi)$ уравнения

$$\int f(\xi, \xi') \psi_\nu(\xi') d\xi' = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\xi),$$

где ν — совокупность всех квантовых чисел для одной частицы, образуют полный набор одночастичных собственных функций, который будем использовать в качестве базиса при переходе в представление вторичного квантования.

Рецепт этого перехода состоит в следующем. Вводятся операторы \hat{a}_ν , \hat{a}_ν^+ , эрмитово сопряжённые друг другу, с такими правилами коммутации: любые два из них с любыми индексами ν , μ антикоммутируют для фермионов и коммутируют для бозонов за исключением единственного случая при $\mu = \nu$:

$$\hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^+ \pm \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\nu = 1.$$

Здесь и всюду далее верхний знак относится к фермионам, нижний — к бозонам. Вследствие этих правил коммутации собственные числа n_ν оператора $\hat{n}_\nu = \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\nu$ принимают значения: $n_\nu = 0, 1$ для фермионов и $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$ для бозонов. Далее вводятся операторы $\hat{\psi}(\xi) = \sum_\nu \psi_\nu(\xi) \hat{a}_\nu$, $\hat{\psi}^+(\xi) = \sum_\nu \psi_\nu^*(\xi) \hat{a}_\nu^+$, и перевод обычных операторов в представление вторичного квантования осуществляется посредством формул

$$\hat{H}_0 = \iint d\xi' \hat{\psi}^+(\xi') f(\xi', \xi) \hat{\psi}(\xi) d\xi,$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \iiint d\xi'_2 \hat{\psi}^+(\xi'_2) d\xi'_1 \hat{\psi}^+(\xi'_1) \times \\ \times \nu(\xi'_2, \xi'_1; \xi_1, \xi_2) \hat{\psi}(\xi_1) d\xi_1 \hat{\psi}(\xi_2) d\xi_2.$$

Выражая $\hat{\psi}(\xi)$, $\hat{\psi}^+(\xi')$ через \hat{a}_ν , \hat{a}_μ^+ , получаем

$$\hat{H}_0 = \sum_{\nu\mu} \hat{a}_\mu^+ f_{\mu\nu} \hat{a}_\nu; \quad (2)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\nu_1\mu_1} \sum_{\nu_2\mu_2} \hat{a}_{\mu_2}^+ \hat{a}_{\mu_1}^+ \nu_{\mu_2\mu_1\nu_1\nu_2} \hat{a}_{\nu_1} \hat{a}_{\nu_2}, \quad (3)$$

где

$$f_{\mu\nu} = \iint d\xi' \psi_\mu^*(\xi') f(\xi', \xi) \psi_\nu(\xi) d\xi = \varepsilon_\nu \delta_{\mu\nu}, \quad (4)$$

$$\nu_{\mu_2\mu_1\nu_1\nu_2} = \iiint d\xi'_2 \psi_{\mu_2}^*(\xi'_2) d\xi'_1 \psi_{\mu_1}^*(\xi'_1) \times \\ \times \nu(\xi'_2, \xi'_1; \xi_1, \xi_2) \psi_{\nu_1}(\xi_1) d\xi_1 \psi_{\nu_2}(\xi_2) d\xi_2. \quad (5)$$

Теория возмущений использует только коммутационные свойства операторов \hat{a}_ν , \hat{a}_μ^+ . Обобщения на трёх- и более частичные взаимодействия очевидны, но в данной работе они не используются.

Таковы исходные предпосылки излагаемой ниже теории возмущений.

3. Нулевое приближение. Вычислим Ω_0 по формуле (1), полагая в ней $\hat{H} = \hat{H}_0$. Из (2) и (4) получаем

$$\hat{H}_0 = \sum_\nu \varepsilon_\nu \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\nu = \sum_\nu \varepsilon_\nu \hat{n}_\nu. \quad (6)$$

Введём величину μ_ν , равную μ_i , где i — номер сорта частиц, входящий в ν . Индекс n в (1) есть набор всех чисел заполнения n_ν , и для заданного набора их

$$\sum_i \mu_i N_i - E_n = \sum_\nu (\mu_\nu - \varepsilon_\nu) n_\nu.$$

Суммирование по n есть суммирование по каждому n_ν . Таким образом, в нулевом приближении ($g = 0$) теории возмущений получаем, что

$$\Omega_0 = -T \sum_\nu \ln \sum_{n_\nu} \exp \frac{(\mu_\nu - \varepsilon_\nu) n_\nu}{T}. \quad (7)$$

В термодинамическом потенциале Ω нет ограничений на число частиц каждого сорта, поэтому суммирование распространяется на все допустимые значения n_ν .

Заметим, что статистическая термодинамика даёт также выражение для свободной энергии F при заданных числах N_i : Ω переходит в F , если в (1) положить $\mu_i = 0$ и вести суммирование только по тем n_ν , которые удовлетворяют дополнительному условию, что сумма всех n_ν для фиксированного сорта i должна быть равна N_i . Это требование сильно усложнило бы вычисление сумм. Именно по этой причине даже для систем с заданным числом частиц удобнее исходить из Ω , а не из F .

Далее удобно ввести обозначения: $\beta = 1/T$, $\varepsilon'_\nu = \varepsilon_\nu - \mu_\nu$. Вычисляя суммы по допустимым значениям n_ν , получим для фермионов

$$\sum_{n=0}^1 \exp(-\beta \varepsilon'_\nu n) = 1 + e^{-\beta \varepsilon'_\nu} \quad (8)$$

и для бозонов

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon'_\nu n) = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon'_\nu}}. \quad (9)$$

Формула (9) верна только при условии

$$\varepsilon'_\nu > 0 \quad (10)$$

для всех ν . Противный случай здесь не рассматривается. Подставляя (8) или (9) в (7), получаем

$$\Omega_0 = \mp T \sum_{\nu} \ln \left(1 \pm e^{-\beta \varepsilon'_\nu} \right). \quad (11)$$

Термодинамический потенциал Ω_0 аддитивен по одночастичным квантовым состояниям ν . Это — отличительная черта идеальных газов. Нулевое приближение также иногда называется идеальным газом, а остальные члены ряда теории возмущений называются поправками на неидеальность.

4. Теория возмущений для оператора \hat{S} . Термодинамический потенциал будет выражен через оператор \hat{S} , который определяется следующими формулами. Обозначим $\hat{H}'_0 = \sum_{\nu} \varepsilon'_\nu \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\nu$, $\Omega_g - \Omega_0 = \Delta\Omega$ и введём операторы

$$\hat{\zeta} = e^{-\beta \hat{H}'_0}, \quad \hat{\zeta} \hat{S} = e^{-\beta (\hat{H}'_0 + g \hat{U})}.$$

Тогда

$$-\beta \Omega_0 = \ln \text{spur}(\hat{\zeta}), \quad -\beta \Delta\Omega = \ln \frac{\text{spur}(\hat{\zeta} \hat{S})}{\text{spur}(\hat{\zeta})}, \quad (12)$$

что легко проверить, переходя к энергетическому представлению. Сначала сформулируем теорию возмущений для оператора \hat{S} .

Дифференцируя по β определение для \hat{S} , получаем

$$\frac{\partial \hat{S}(\beta)}{\partial \beta} = -g \hat{U}(\beta) \hat{S}(\beta), \quad (13)$$

где

$$\hat{U}(\beta) = \hat{\zeta}^{-1}(\beta) \hat{U} \hat{\zeta}(\beta), \quad (14)$$

с начальным условием $\hat{S}(0) = 1$, так как очевидно, что при $\beta = 0$ будет $\hat{\zeta} = 1$ и $\hat{\zeta} \hat{S} = 1$. Решая уравнение (13) последовательными приближениями, получим разложение S в ряд по g :

$$\hat{S}(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-g)^n \times \\ \times \int_0^{\beta} d\tau_1 \hat{U}(\tau_1) \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{U}(\tau_2) \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{U}(\tau_n), \quad (15)$$

или

$$\hat{S}(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-g)^n}{n!} \times \\ \times \int_0^{\beta} \int_0^{\beta} \dots \int_0^{\beta} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n T \left[\hat{U}(\tau_1) \hat{U}(\tau_2) \dots \hat{U}(\tau_n) \right], \quad (16)$$

где символ T означает, что все операторы \hat{U} в любой точке n -мерного куба, $0 < \tau_k < \beta$ ($k = 1, \dots, n$), должны быть расставлены в таком порядке, чтобы их аргументы τ возрастали справа налево. При любой перестановке переменных интегрирования в (16) выражение под интегралом не меняется, и в случае возрастания аргументов в нужном порядке оно такое же, как в (15). Интегрирование по всему кубу в (16) увеличивает значение исходного интеграла (15) в $n!$ раз, и это увеличение компенсируется таким же фактором в знаменателе (16). Будем считать, что значения любой пары аргументов в (16) всегда различны.

Исследуем операторную структуру выражения (16). Оператор \hat{U} имеет вид суммы произведений операторов \hat{a}_ν и \hat{a}_μ^+ . Вставим между всеми соседними операторами единицу $\hat{\zeta}(\tau) \hat{\zeta}^{-1}(\tau)$. Тогда $\hat{U}(\tau)$ примет вид суммы произведений таких операторов:

$$\hat{a}_\nu(\tau) = \hat{\zeta}^{-1}(\tau) \hat{a}_\nu(\tau) \hat{\zeta}(\tau) = \hat{\zeta}_\nu^{-1}(\tau) \hat{a}_\nu \hat{\zeta}_\nu(\tau), \\ \hat{a}_\nu^+(\tau) = \hat{\zeta}^{-1}(\tau) \hat{a}_\nu^+(\tau) \hat{\zeta}(\tau) = \hat{\zeta}_\nu^{-1}(\tau) \hat{a}_\nu^+ \hat{\zeta}_\nu(\tau),$$

где

$$\hat{\zeta}_\nu(\tau) = e^{-\tau \varepsilon'_\nu \hat{n}_\nu}.$$

Операторы $\hat{a}_\nu(\tau)$ и $\hat{a}_\nu^+(\tau)$ не являются эрмитово-сопряжёнными при $\tau \neq 0$. Используя определение оператора числа частиц $\hat{n}_\nu = \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\nu$ и известные соотношения

$$f(\hat{n}_\nu) \hat{a}_\nu = \hat{a}_\nu f(\hat{n}_\nu - 1)$$

и

$$f(\hat{n}_\nu) \hat{a}_\nu^+ = \hat{a}_\nu^+ f(\hat{n}_\nu + 1),$$

где $f(x)$ — произвольная аналитическая функция x , получаем, что

$$\hat{a}_\nu(\tau) = e^{-\varepsilon'_\nu \tau} \hat{a}_\nu, \quad \hat{a}_\nu^+(\tau) = e^{\varepsilon'_\nu \tau} \hat{a}_\nu^+. \quad (17)$$

Зависимость этих операторов от τ выражается не операторными множителями.

Введём статистический оператор

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{\zeta}}{\text{spur}(\hat{\zeta})} \quad (18)$$

и определим среднее статистическое от любого оператора \hat{A} :

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{spur}(\hat{\rho} \hat{A}). \quad (19)$$

Тогда (12) даёт

$$-\beta \Delta \Omega = \ln \langle \hat{S} \rangle. \quad (20)$$

Далее необходимо развить технику вычисления среднего статистического от произведения любого количества операторов (17), так как S представляет сумму таких произведений.

5. Техника статистического усреднения.

Статистический оператор (18) мультипликативен по одночастичным состояниям:

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \prod_{\nu} \hat{\rho}_{\nu}, \\ \hat{\rho}_{\nu} &= \frac{e^{-\beta \varepsilon'_{\nu} \hat{n}_{\nu}}}{\sum_n e^{-\beta \varepsilon'_{\nu} n}} = \frac{z_{\nu}^{\hat{n}_{\nu}}}{\sum_n z_{\nu}^n} = \frac{z_{\nu}^{\hat{n}_{\nu}}}{(1 \pm z_{\nu})^{\pm 1}}, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$z_{\nu} = e^{-\beta \varepsilon'_{\nu}}.$$

Среднее от произведения операторов может отличаться от нуля только тогда, когда число операторов поглощения \hat{a}_{ν} равно числу операторов рождения \hat{a}_{ν}^{+} .

Вычислим сначала средние от двух операторов. Отличными от нуля будут только такие комбинации:

$$\langle \hat{a}_{\nu}^{+} \hat{a}_{\nu} \rangle = \langle \hat{n}_{\nu} \rangle, \quad \langle \hat{a}_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{+} \rangle = 1 \mp \langle \hat{n}_{\nu} \rangle.$$

Учитывая, что $\text{spur}(\hat{\rho}_{\nu}) = 1$, и используя (21), получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{\nu} \rangle &= \text{spur}(\hat{\rho}_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{+} \hat{a}_{\nu}) = \text{spur}(\hat{\rho}_{\nu} \hat{a}_{\nu} \hat{a}_{\nu}^{+}) = \\ &= \frac{\sum_n n z_{\nu}^n}{\sum_n z_{\nu}^n} = \frac{d \ln \sum_n z_{\nu}^n}{d \ln z_{\nu}} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon'_{\nu}} \pm 1}. \end{aligned} \quad (22)$$

В дальнейшем любой из операторов \hat{a}_{ν} или \hat{a}_{ν}^{+} будем обозначать \hat{c}_{ν} . Определим спаривание двух операторов:

$$\underline{c}_{\nu} c_{\mu} = \langle \hat{c}_{\nu} \hat{c}_{\mu} \rangle.$$

Ненулевыми будут только $\underline{a}_{\nu}^{+} a_{\nu}$ и $\underline{a}_{\nu} a_{\nu}^{+}$. Для двух операторов среднее значение равно их спариванию.

Докажем теорему: среднее значение произведения любого чётного числа операторов равно сумме, где все слагаемые представляют собой произведения, в которых все операторы спарены каким-либо способом, причём каждое произведение

умножается на $(-1)^P$, где P — число перестановок ферми-операторов в перестановке их из исходного расположения в такое, когда все спаренные операторы стоят рядом. Суммирование производится по всем возможным способам спариваний. Поясним это на примере четырёх ферми-операторов:

$$\begin{aligned} \langle \hat{c}_1 \hat{c}_2 \hat{c}_3 \hat{c}_4 \rangle &= \underline{c}_1 c_2 \underline{c}_3 c_4 + \underline{c}_1 c_3 \underline{c}_2 c_4 + \underline{c}_1 c_4 \underline{c}_2 c_3 = \\ &= \underline{c}_1 c_2 \underline{c}_3 c_4 - \underline{c}_1 c_3 \underline{c}_2 c_4 + \underline{c}_1 c_4 \underline{c}_2 c_3. \end{aligned}$$

Формальная запись теоремы будет такой:

$$\langle \hat{\Pi} \rangle = \sum \Pi,$$

где через Π обозначено произведение нескольких операторов \hat{c}_{ν} .

Переходим к доказательству. Среднее значение $\langle \hat{\Pi} \rangle$ можно посредством коммутаций операторов c_{ν} с различными ν привести к виду

$$\langle \hat{\Pi} \rangle = (\mp 1)^P \prod_{\nu} \langle \hat{\Pi}_{\nu} \rangle,$$

где в каждом слагаемом $\hat{\Pi}_{\nu}$ операторы \hat{c}_{ν} относятся к одному и тому же состоянию ν , а их относительный порядок такой же, как в $\hat{\Pi}$. Если теорема будет верна для каждого множителя $\hat{\Pi}_{\nu}$, то она будет верна и для всего $\hat{\Pi}$, так как спаривания операторов с различными ν равны нулю, и правило знаков выполняется.

Доказывая теорему для одного слагаемого $\hat{\Pi}_{\nu}$, опустим индекс ν и вернёмся к операторам \hat{a} и \hat{a}^{+} . Пусть теорема верна для средних вида $\langle \hat{A} \hat{B} \rangle$ и $\langle \hat{A} \hat{a}^{+} \hat{a} \hat{B} \rangle$, где \hat{A} и \hat{B} — любые произведения операторов \hat{a} и \hat{a}^{+} . Вычислим выражение

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \hat{a} \hat{a}^{+} \hat{B} \rangle &= \mp \langle \hat{A} \hat{a}^{+} \hat{a} \hat{B} \rangle + \langle \hat{A} \hat{B} \rangle = \\ &= \mp \left[\sum \underline{\hat{A} \hat{a}^{+} \hat{a} \hat{B}} + \sum \underline{\hat{A} \hat{a}^{+} \hat{a} \hat{B}} + \sum \underline{\hat{A} \hat{a}^{+} \hat{a} \hat{B}} \right] + \sum \underline{\hat{A} \hat{B}}. \end{aligned}$$

Здесь скобка снизу и знак суммы означают сумму по всем возможным спариваниям среди всех операторов в выражениях, соединённых скобкой. Учитывая, что

$$\sum \underline{A a^{+} a B} = \pm \sum \underline{A B} \mp \sum \underline{A a a^{+} B},$$

получаем

$$\langle \hat{A} \hat{a} \hat{a}^{+} \hat{B} \rangle = \sum \underline{A a a^{+} B} + \sum \underline{A a a^{+} B} + \sum \underline{A a a^{+} B};$$

т.е. теорема верна и для выражения $\langle \hat{A} \hat{a} \hat{a}^{+} \hat{B} \rangle$. Иначе говоря, при перестановке операторов \hat{a} и \hat{a}^{+} теорема остаётся в силе. Поэтому теорему достаточно доказать только для одного порядка, например, такого, что $\hat{a}^{+p} \hat{a}^p$. Достаточно рассмотреть одинаковые степени у \hat{a} и \hat{a}^{+} , так как иначе и сред-

нее значение равно нулю, и по крайней мере одно из спариваний в каждом слагаемом равно нулю.

Для фермионов при $p = 1$ теорема верна по определению спаривания. При $p > 1$ $\langle \hat{a}^{+p} \hat{a}^p \rangle = 0$, так как, при любом \hat{A} , $\hat{A} \hat{a} \hat{a} = 0$. Поэтому нужно доказать, что при $p > 1$ различные спаривания компенсируют друг друга. Все слагаемые можно разбить на пары вида

$$\left(\dots \underbrace{a^+ \dots a^+ \dots a \dots a}_{\text{пара}} \dots \right) + \left(\dots \underbrace{a^+ \dots a^+ \dots a \dots a}_{\text{пара}} \dots \right),$$

в которых явно выписано только то, что их отличает друг от друга. Для обмена местами средних операторов всегда требуется нечётное число перестановок. Значит, оба слагаемых отличаются только знаком, и их сумма равна нулю.

Для бозонов требуется доказать, что $\langle \hat{a}^{+p} \hat{a}^p \rangle = p! \langle \hat{n} \rangle^p$, поскольку все слагаемые одинаковы и равны $(a^+ a)^p = \langle \hat{n} \rangle^p$, а их число равно $n!$. Используя соотношение

$$n a^p = a^p (n - p),$$

которое доказывается по индукции, получаем

$$\begin{aligned} \langle a^{+p} a^p \rangle &= \langle a^{+p-1} n a^{p-1} \rangle = \\ &= \langle a^{+p-1} a^{p-1} (n - p + 1) \rangle = \\ &= \langle a^{+p-2} a^{p-2} (n - p + 2)(n - p + 1) \rangle = \\ &= \langle n(n - 1) \dots (n - p + 1) \rangle = \\ &= (1 - z) \sum_{n=0}^{\infty} z^n n(n - 1) \dots (n - p + 1) = \\ &= (1 - z) z^p \frac{d^p}{dz^p} \sum_{n=0}^{\infty} z^n = (1 - z) z^p \frac{p!}{(1 - z)^{p+1}} = \\ &= p! \langle \hat{n} \rangle^p. \end{aligned}$$

Теорема доказана полностью.

Техника усреднения упрощается, если ввести верхнее спаривание по определению:

$$\overline{c_\nu c_\mu} = \begin{cases} \underline{c_\nu c_\mu} & \text{при } \tau_\nu > \tau_\mu, \\ \mp \underline{c_\mu c_\nu} & \text{при } \tau_\nu < \tau_\mu, \end{cases}$$

где имеется в виду, что $\hat{c}_\nu = \hat{c}_\nu(\tau_\nu)$, т.е. в каждом операторе имеется множитель $e^{\mp \varepsilon'_\nu \tau_\nu}$, см. (17). Случай $\tau_\nu = \tau_\mu$ доопределяется ниже. Верхнее спаривание удовлетворяет условию

$$\overline{c_\mu c_\nu} = \mp \overline{c_\nu c_\mu}. \quad (23)$$

Переопределим T -операцию в (16). Пусть она дополнительно меняет знак произведения в зави-

симости от чётности перестановки ферми-операторов и не меняет относительного порядка операторов с тождественно одинаковыми τ , входящих в состав одного $\hat{U}(\tau)$. Так как в \hat{U} ферми-операторы всегда входят парами, такое переопределение T -операции не изменит вида \hat{S} .

Среднее от T -произведения выражается через верхние спаривания так же, как обычное среднее через нижние спаривания:

$$\langle T \hat{\Pi} \rangle = \sum \bar{\Pi}.$$

Действительно, пусть все τ_i различны. Учитывая, что зависимость от τ_i имеется только в неоператорных множителях, получаем

$$\begin{aligned} \langle T \hat{\Pi} \rangle &= (-1)^P \langle \hat{\Pi}' \rangle = \\ &= (-1)^P \sum \Pi' = (-1)^P \sum \Pi = \sum \Pi, \end{aligned}$$

где порядок операторов в $\hat{\Pi}$ — произвольный, в $\hat{\Pi}'$ — T -упорядоченный, P — число перестановок ферми-операторов в перестановке от $\hat{\Pi}$ к $\hat{\Pi}'$.

Правила вторичного квантования приводят к тому, что операторы, входящие в $\hat{U}(\tau)$, расположены следующим образом: все $\hat{a}_\mu^+(\tau)$ слева от всех $\hat{a}_\nu(\tau)$. Поэтому ненулевые спаривания операторов с тождественно одинаковыми τ встречаются в \hat{S} только в таком виде:

$$\overline{\hat{a}_\nu^+(\tau) \hat{a}_\nu(\tau)}.$$

Если для тождественно совпадающих τ определить

$$\overline{c_\nu c_\mu} = \underline{c_\nu c_\mu},$$

то теорема (23) остаётся в силе. Далее положим по определению

$$\overline{a_\nu(\tau) a_\mu^+(\tau)} = \mp \underline{a_\mu^+(\tau) a_\nu(\tau)}.$$

Тогда соотношение симметрии (23) будет верно для любых τ_ν и τ_μ . Поэтому достаточно иметь только одно верхнее спаривание.

Функция

$$G_{\nu\mu}(\tau - \tau') = \overline{a_\nu(\tau) a_\mu^+(\tau')} = \delta_{\nu\mu} G_\nu(\tau - \tau'), \quad (24)$$

где

$$G_\nu(\tau) = \begin{cases} e^{-\varepsilon'_\nu \tau} (1 \mp \langle \hat{n}_\nu \rangle) & \text{при } \tau > 0, \\ e^{-\varepsilon'_\nu \tau} (\mp \langle \hat{n}_\nu \rangle) & \text{при } \tau \leq 0, \end{cases} \quad (25)$$

называется функцией распространения или пропагатором.

Теперь ясно, как можно написать ряд теории возмущений для величины $\langle \hat{S} \rangle = e^{-\beta \Delta \Omega_g}$. Существует очень удобное графическое изображение любых членов этого ряда посредством диаграмм.

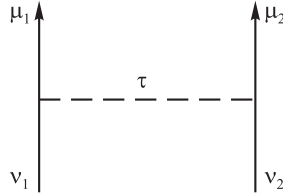
6. Техника диаграмм. Проиллюстрируем построение диаграмм на примере бинарного взаимодействия (3):

$$\hat{U}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\nu_1 \mu_1} \sum_{\nu_2 \mu_2} v_{\mu_2 \mu_1 \nu_1 \nu_2} \hat{a}_{\mu_2}^+(\tau) \hat{a}_{\mu_1}^+(\tau) \hat{a}_{\nu_1}(\tau) \hat{a}_{\nu_2}(\tau).$$

Проведём под знаком усреднения $\langle \hat{S} \rangle$ в каждом $\hat{U}(\tau)$ чётную перестановку операторов к такому стандартному порядку:

$$v_{\mu_2 \mu_1 \nu_1 \nu_2} \hat{a}_{\mu_2}^+(\tau) \hat{a}_{\nu_2}(\tau) \hat{a}_{\mu_1}^+(\tau) \hat{a}_{\nu_1}(\tau),$$

отчего среднее $\langle \hat{S} \rangle$ не изменится, и этому оператору поставим в соответствие следующий графический элемент.



Здесь входящие линии соответствуют операторам поглощения $\hat{a}_{\nu_1}(\tau)$ и $\hat{a}_{\nu_2}(\tau)$, выходящие — операторам рождения $\hat{a}_{\mu_1}^+(\tau)$ и $\hat{a}_{\mu_2}^+(\tau)$. Концы пунктира назовём вершинами с параметром τ . Одинаковые индексы i у ν_i и μ_i соответствуют одной и той же линии, проходящей через i -ю вершину.

Для n -го члена ряда теории возмущений ставим в соответствие n таких графических элементов. Каждому способу спаривания всех операторов в этих элементах соответствует такой же способ соединения (смыкания) выходящих линий с входящими; число таких сомкнутых направленных отрезков будет равно общему числу вершин $2n$. Каждому отрезку линии, идущему от вершины j к вершине i , поставим в соответствие пропагатор $G_{\nu_i \mu_j}(\tau_i - \tau_j)$. Каждому пунктиру, соединяющему вершины i и j , поставим в соответствие величину $-gv_{\mu_j \mu_i \nu_i \nu_j}$. Включим в эти правила соответствия ещё и правило знаков, которое устанавливается ниже.

В каждом слагаемом, соответствующем определённому спариванию, будем переставлять пары $\hat{a}_{\mu_i}^+ \hat{a}_{\nu_i}$ с одинаковыми индексами i из исходного стандартного порядка так, чтобы спаренные операторы стояли рядом и в обратном порядке: оператор рождения — справа, оператор поглощения — слева. Будем переставлять пары операторов (от этого знак T -произведения не меняется) до тех пор, пока в какой-либо совокупности операторов не окажутся спаренными крайний левый с крайним правым. Наконец, для постановки крайнего

правого оператора слева от крайнего левого всегда необходимо нечётное число перестановок. Новому порядку пар спаренных операторов соответствует порядок последовательного прохождения через все вершины вдоль одной замкнутой линии — петли. Поэтому каждой петле нужно приписать множитель (-1) , если она фермионная.

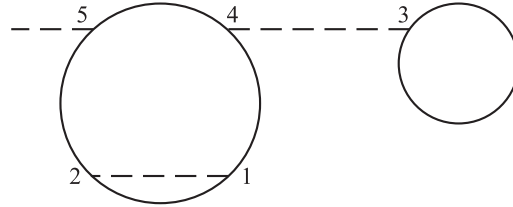
Например, пусть пять вершин спарены двумя петлями следующим образом: 1 с 4, 4 с 5, 5 с 2, 2 с 1 и 3 с 3. Система спариваний до перестановок (стандартный порядок) имеет вид

$$a_1^+ a_1 a_2^+ a_2 a_3^+ a_3 a_4^+ a_4 a_5^+ a_5,$$

и после перестановок пар $a_i^+ a_i$ получим

$$a_1^+ a_1 a_2^+ a_5 a_5 a_2 a_4^+ a_3 a_3 a_4 a_5^+ a_5,$$

что графически изображается следующим образом.

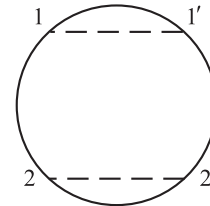


Итак, чтобы получить вклад в $\langle \hat{S} \rangle$ от каждой диаграммы, нужно написать произведение всех множителей по правилам соответствия, провести суммирование по всем μ, ν и интегрирование по всем τ в пределах от 0 до β , результат умножить на $1/(2^n n!)$.

Диаграммы с определённой нумерацией вершин назовём конкретными, а без нумерации — типичными.

Разные спаривания приводят не только к диаграммам разного вида, но и к перестановкам номеров вершин в диаграммах одного и того же вида. Согласно общим правилам построения диаграмм из графических элементов допустимыми перестановками будут перестановки пунктиров и обмен местами вершин каждого пунктира. Значит полное число допустимых перестановок равно $2^n n!$.

Однако не каждая перестановка соответствует новому спариванию, например, в следующей диаграмме.



Перестановка 1 с 2' и 1' с 2 не изменяет способа спариваний, имеющих такую последовательность: 1 с 2, 2 с 2', 2' с 1', 1' с 1. Все k перестановок, которые не дают новых спариваний, образуют подгруппу группы всех перестановок, поэтому $2^n n! / k$ — число целое. Число k называется топологическим коэффициентом диаграммы данного вида; оно определяется эмпирически.

Интеграл по всем τ и сумма (по всем ν, μ) $F(\Gamma)$ для типичной диаграммы Γ , где выражение под интегралом вычислено по правилам соответствия, не зависит от нумерации вершин. Поэтому в выражении для $\langle \hat{S} \rangle$ можно провести суммирование по всем конкретным диаграммам, соответствующим каждой типичной диаграмме Γ , которое сводится к умножению одного слагаемого $F(\Gamma)$ на число слагаемых $2^n n! / k$. В результате получим

$$\langle \hat{S} \rangle = 1 + \sum_{\Gamma} \frac{F(\Gamma)}{k(\Gamma)}. \quad (26)$$

7. Теория возмущений для потенциала Ω . Среди диаграмм Γ имеются такие, которые состоят из частей, не связанных одна с другой никакими линиями (сплошными или пунктирными). Соответствующие интегралы F разбиваются на произведение интегралов. Перечислим все односвязные, т.е. не распадающиеся на такие части диаграммы: Γ_s , $s = 1, 2, 3, \dots$, и обозначим через n_s число диаграмм Γ_s , входящих в состав любой диаграммы Γ . Каждая диаграмма Γ характеризуется набором чисел $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$, а суммирование по всем Γ сводится к суммированию по всем n_s . Замечая, что

$$F(\Gamma) = \prod_s [F(\Gamma_s)]^{n_s}, \quad k(\Gamma) = \prod_s n_s! [k(\Gamma_s)]^{n_s},$$

получим

$$\begin{aligned} \langle \hat{S} \rangle &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \prod_s \left[\frac{F(\Gamma_s)}{k(\Gamma_s)} \right]^{n_s} \frac{1}{n!} = \\ &= \prod_s \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{F(\Gamma_s)}{k(\Gamma_s)} \right]^n = \exp \sum_s \frac{F(\Gamma_s)}{k(\Gamma_s)}, \end{aligned}$$

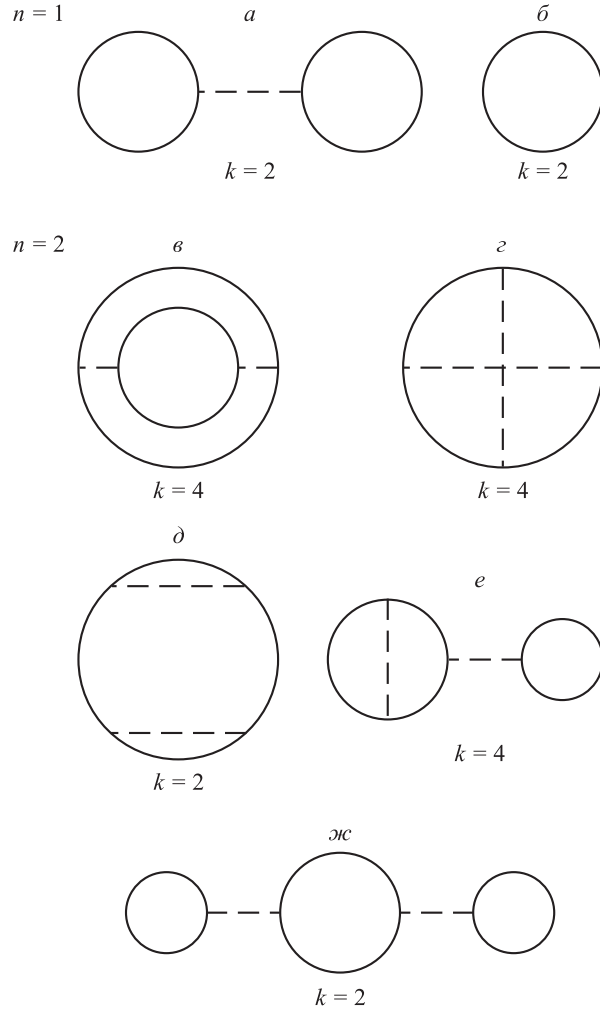
и, согласно (20),

$$-\beta \Delta \Omega_g = \sum_{\Gamma} \frac{F(\Gamma)}{k(\Gamma)}, \quad (27)$$

где суммирование идёт только по односвязным диаграммам.

Для примера приведём все односвязные типичные диаграммы Γ до второго порядка включи-

тельно. Для удобства ссылок типы диаграмм обозначены буквами $a, б, в, г, д, е, ж$.



8. Теория возмущений по параметру η . Рассмотрим приближение, в котором

$$\eta = \max e^{-\beta \epsilon'_\nu} \ll 1. \quad (28)$$

Формула (11) для идеального газа с точностью до η^2 даёт

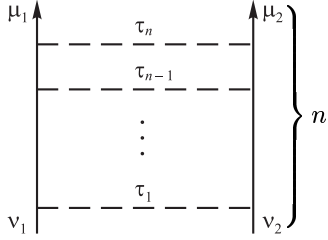
$$-\beta \Omega_0 = \sum_{\nu} e^{-\beta \epsilon'_\nu} \mp \frac{1}{2} \sum_{\nu} e^{-2\beta \epsilon'_\nu}. \quad (29)$$

Первое слагаемое порядка η , второе — порядка η^2 .

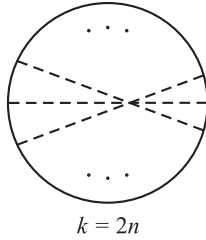
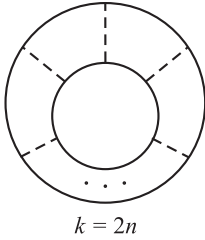
Выясним, какие диаграммы Γ дают вклад порядка η^2 . Из формулы (22) следует, что, при $\eta \ll 1$, $\langle n_\nu \rangle \sim \eta$. В любой диаграмме на каждой петле по крайней мере один аргумент $\Delta \tau$ у пропагатора (25) отрицательный или нуль, при этом $G_\nu(\Delta \tau) \sim \langle n_\nu \rangle \sim \eta$. Поэтому нужно учитывать диаграммы, содержащие не более двух петель.

Рассмотрим лестничную часть диаграммы, где пунктиры расположены в порядке возрастания τ :

$$0 < \tau_1 < \dots < \tau_{n-1} < \tau_n < \beta.$$



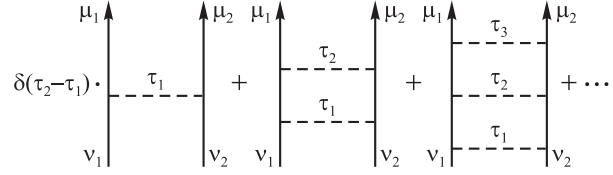
Смыкая линии μ_1 с ν_1 и μ_2 с ν_2 , получаем две петли порядка η^2 . Смыкая линии μ_1 с ν_2 и μ_2 с ν_1 , получаем одну петлю также порядка η^2 . Легко проверить, что диаграммы всех иных видов, т. е. с иным расположением пунктиров, будут более высокого порядка малости по η . В интегралах $F(\Gamma)$, соответствующих двум оставшимся типичным диаграммам с n пунктирами,



с той же точностью множитель $(1 \mp \langle n_\nu \rangle)$ в пропагаторах $G_\nu(\Delta\tau)$ при $\Delta\tau > 0$ можно заменить на единицу, а интегрирование по τ_1, \dots, τ_n достаточно провести по области, где имеется одна и только одна отрицательная разность этих аргументов. Такую разность можно выбрать n способами, поэтому достаточно считать, что интегрирование идёт только по области $\beta < \tau_n < \tau_{n-1} < \dots < \tau_1 < 0$, а результат умножить на n . Этот множитель, делённый на топологический коэффициент $k = 2n$, даёт один и тот же множитель $1/2$ перед интегралами $F(\Gamma)$ всех порядков по g . Суммируя по n от 1 до ∞ , получаем, что

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\Omega_g &= -\frac{1}{2} \times \\ &\times \int_0^\beta d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_1 \sum_{\nu_1\nu_2} e^{-(\tau_1-\tau_2+\beta)\varepsilon'_{\nu_1}} e^{-(\tau_1-\tau_2+\beta)\varepsilon'_{\nu_2}} \times \\ &\times [\Gamma_{\nu_1\nu_2\nu_1\nu_2}(\tau_2 - \tau_1) \mp \Gamma_{\nu_1\nu_2\nu_2\nu_1}(\tau_2 - \tau_1)], \quad (30) \end{aligned}$$

где $\Gamma_{\nu_1\nu_2\mu_1\mu_2}(\tau_2 - \tau_1)$ — интеграл, соответствующий сумме всех диаграмм лестничного вида.



Здесь нужно кроме явно выписанных индекс-параметров дописать недостающие индексы у всех линий и пунктиров, проинтегрировать, и просуммировать по неявным индексам τ, ν, μ . Видно, что Γ удовлетворяет интегральному уравнению:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\nu_1\nu_2\mu_1\mu_2}(\tau_2 - \tau_1) &= \\ &= \delta(\tau_2 - \tau_1) \nu_{\mu_2\mu_1\nu_1\nu_2} - \sum_{\mu'_1\mu'_2} \nu_{\mu'_2\mu'_1\nu_1\nu_2} \times \\ &\times \int_{\tau_1}^{\tau_2} e^{-(\tau_3-\tau_1)(\varepsilon'_{\mu'_1}-\varepsilon'_{\mu'_2})} \Gamma_{\mu'_1\mu'_2\mu_1\mu_2}(\tau_2 - \tau_3) d\tau_3. \end{aligned}$$

Далее удобно обозначить: $\alpha = \nu_1, \nu_2, \beta = \mu_1, \mu_2$; $\gamma = \mu'_1, \mu'_2$; $\tilde{\alpha} = \nu_2, \nu_1$ и т. д.; $\varepsilon'_{\nu_1} + \varepsilon'_{\nu_2} = \varepsilon_\alpha$ и т. д.; $\tau_2 - \tau_1 = \tau$; $\tau_3 - \tau_1 = \tau'$; $\nu_{\mu_2\mu_1\nu_1\nu_2} = \nu_{\alpha\beta}$ и т. д. В новых обозначениях

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta}(\tau) &= \delta(\tau) \nu_{\alpha\beta} - \\ &- \sum_{\gamma} \nu_{\alpha\gamma} \int_0^\tau e^{-\tau'\varepsilon_\gamma} \Gamma_{\gamma\beta}(\tau - \tau') d\tau'. \quad (31) \end{aligned}$$

Решение уравнения (31) эквивалентно суммированию всех лестничных диаграмм.

Решим уравнение (31) методом Лапласа. Для лаплас-образов, которые определяются соотношением

$$f(\omega) = \int_0^\infty f(\tau) e^{-\omega\tau} d\tau,$$

получим уравнение

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = \nu_{\alpha\beta} - \sum_{\gamma} \frac{\nu_{\alpha\gamma}}{\varepsilon_\gamma + \omega} \Gamma_{\gamma\beta}(\omega).$$

Или, полагая $\Gamma_{\alpha\beta}(\omega) = (\varepsilon_\alpha + \omega) \chi_{\alpha\beta}(\omega)$, получаем

$$(\varepsilon_\alpha + \omega) \chi_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \nu_{\alpha\gamma} \chi_{\gamma\beta} = \nu_{\alpha\beta}.$$

Разложим искомую функцию $\chi_{\alpha\beta}$ в ряд,

$$\chi_{\alpha\beta} = \sum_k C_{k\beta} \psi_{k\alpha},$$

по собственным функциям $\psi_{k\alpha}$ однородного уравнения

$$\varepsilon_\alpha \psi_{k\alpha} + \sum_{\gamma} \nu_{\alpha\gamma} \psi_{k\gamma} = E_k \psi_{k\alpha},$$

которое формально совпадает с уравнением Шрёдингера для движения двух взаимодействующих частиц, где α и т. д. — их динамические переменные, включая сорта обеих частиц i_1 и i_2 , k — номер собственного состояния, причём сорта частиц являются квантовыми числами, которые обозначим i_1^0 и i_2^0 . Таким образом $\psi_{k\alpha} \sim \delta_{i_1, i_1^0} \delta_{i_2, i_2^0}$. Отсюда следует, что для частиц разных сортов $\psi_{k\alpha} = 0$. Ход решения не накладывает пока никаких ограничений на симметрию функций $\psi_{k\alpha}$ для пар тождественных частиц.

Уравнение для $C_{k\alpha}$,

$$\sum_{k'} (E_{k'} + \omega) \psi_{k'\alpha} C_{k'\beta} = \nu_{\alpha\beta},$$

умножим на $\psi_{k\alpha}^*$ и просуммируем по α . Получим

$$\begin{aligned} (E_k + \omega) C_{k\chi} &= \sum_{\alpha} \nu_{\alpha\beta} \psi_{k\alpha}^* = \\ &= \sum_{\beta} (\nu_{\beta\alpha} \psi_{k\alpha})^* = (E_k - \varepsilon_{\beta}) \psi_{k\beta}^*. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta}(\omega) &= (\varepsilon_{\beta} + \omega) \sum_k C_{k\beta} \psi_{k\alpha} = \\ &= \sum_k \frac{\varepsilon_{\alpha} + \omega}{E_k + \omega} (E_k - \varepsilon_{\beta}) \psi_{k\beta}^* \psi_{k\alpha}. \end{aligned}$$

Введём функцию $\varphi(\beta) = \beta \Delta \Omega_g$. Согласно (30)

$$\begin{aligned} \varphi(\beta) &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int_0^{\beta} d\tau_2 e^{-(\beta-\tau_2)\varepsilon_{\alpha}} \times \\ &\times \int_0^{\tau_2} d\tau_1 e^{-\tau_1 \varepsilon_{\alpha}} [\Gamma_{\alpha\alpha}(\tau_2 - \tau_1) \mp \Gamma_{\alpha\alpha}(\tau_2 - \tau_1)]. \end{aligned}$$

Это выражение имеет вид двойной свёртки. Поэтому

$$\begin{aligned} \varphi(\xi) &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{\omega + \varepsilon_{\alpha}} \frac{1}{\omega + \varepsilon_{\alpha}} \times \\ &\times \sum_k \frac{\varepsilon_{\alpha} + \omega}{E_k + \omega} (E_k - \varepsilon_{\alpha}) [\psi_{k\alpha}^* \psi_{k\alpha} \mp \psi_{h\alpha}^* \psi_{k\alpha}] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{\omega + E_k} - \frac{1}{\omega + \varepsilon_{\alpha}} \right) (\psi_{k\alpha}^* \psi_{k\alpha} \mp \psi_{k\alpha}^* \psi_{k\alpha}). \end{aligned}$$

Наконец, проводя обратное преобразование Лапласа, получим

$$\begin{aligned} -\beta \Delta \Omega_g &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha k} (e^{-\beta E_k} - e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}}) \times \\ &\times (\psi_{k\alpha}^* \psi_{k\alpha} \mp \psi_{k\alpha}^* \psi_{k\alpha}). \end{aligned} \quad (32)$$

Суммирование здесь прежде всего идёт по всем парам сортов частиц. Рассмотрим одну пару. Возможны два случая.

Во-первых, частицы в паре различны (и такую пару в сумме (32) нужно учитывать дважды). Тогда $\psi_{k\alpha} = 0$, и вклад пары в сумму равен

$$\sum_k e^{-\beta E_k} - \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}}.$$

Во-вторых, частицы в паре тождественны. Тогда $\psi_{k\alpha} = \mp \psi_{k\alpha}$ для нечётных и чётных функций, соответственно (чётность — квантовое число). Следовательно, для фермионов из суммы по k , и по α выпадают все чётные состояния, а сумма по нечётным удваивается. Для бозонов — наоборот. Вклад пары в сумму равен

$$\frac{1}{2} \left(2 \sum_k e^{-\beta E_k} - \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}} \right).$$

Знак (\mp) над суммой означает сумму только по нечётным (для фермионов) или только по чётным (для бозонов) состояниям.

Заметим, что $E_k = E_k(g)$, и

$$\sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}} = \sum_k e^{-\beta E_k}.$$

Обозначим статистическую сумму пары частиц сортов i и j через $Z_{ij}(g)$, т. е.

$$Z_{ij}(g) = \sum_k e^{-\varepsilon E_{ijk}(g)}, \quad (33)$$

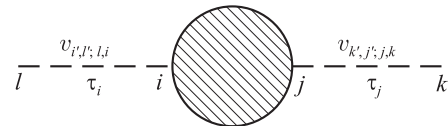
где теперь k — все квантовые числа данной пары частиц, а знак тильда над суммой означает, что в случае тождественных частиц сумма берётся только по нечётным для фермионов и чётным для бозонов состояниям, и при этом сумма удваивается.

Итак, с точностью до η^2 получаем, суммируя (29) с (32):

$$\begin{aligned} -\beta \Omega &= \sum_{\nu} e^{-\beta \varepsilon'_{\nu}} \mp \sum_{\nu} e^{-2\beta \varepsilon'_{\nu}} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} [Z_{ij}(g) - Z_{ij}(0)]. \end{aligned} \quad (34)$$

9. Суммирование P -частей. В выражении (27) можно провести частичное суммирование бесконечного числа членов ряда.

Введём ряд определений и обозначений. Часть диаграммы, соединённую с остальной частью только двумя пунктирами



и не содержащую самих этих пунктиров, назовём P -частью. Интеграл, соответствующий s -й P -части (т.е. подынтегральное выражение которого вычислено по правилам соответствия), обозначим $P_s(\tau_i - \tau_j)$, а индексы типа ν, μ ради краткости опустим. Заменим для каждого i -го пунктира с параметром τ_i функцию ν на $\nu(\tau_i - \tau_{i'}) = \nu\delta(\tau_i - \tau_{i'})$ и будем проводить интегрирование также и по всем $\tau_{i'}$. Диаграмму, не содержащую ни одной P -части, назовём неприводимой диаграммой Γ' . Пунктир, в который вставлена P_s -часть, обозначим $\nu_s(\tau)$; случай $s = 0$ означает отсутствие P_s , т.е. $\nu_0(\tau) = \nu(\tau)$.

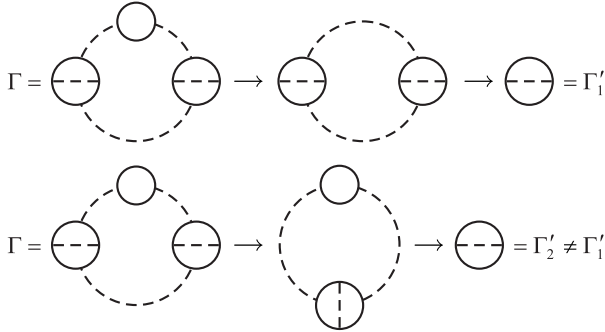
Общая структура интеграла $F(\Gamma)$ такова:

$$F(\Gamma) = F(\Gamma'; \nu_{s_1}, \dots, \nu_{s_{n'}}),$$

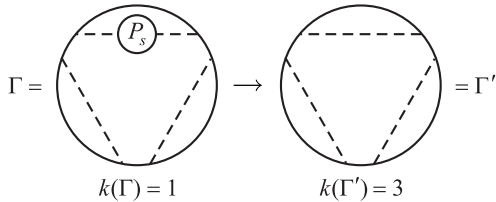
где Γ' — та неприводимая диаграмма n' -го порядка, из которой получается диаграмма Γ вставкой в каждый пунктир у Γ' соответствующей P_s -части. В частности

$$F(\Gamma') = F(\Gamma'; \nu_0, \dots, \nu_0).$$

Процедура приведения $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ посредством изымания P -частей и замыкания разорванных пунктиров неоднозначна. Она будет однозначной, если мы условимся некоторую меченую вершину в Γ обязательно оставлять также и в Γ' . Пример иллюстрирует это.

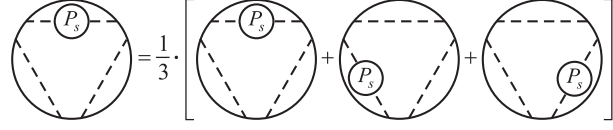


При операции приведения $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ меняется топологический коэффициент k (например, на следующей диаграмме).



Будем вставлять P_s у Γ также поочерёдно и в остальные эквивалентные пунктиры, т.е. такие, перестановка которых не приводит к новым спариваниям. Суммируя результаты и умножая сумму

на $k(\Gamma')/k(\Gamma)$, мы не изменим общего результата приведения.



Обозначим через Γ_i, Γ'_i диаграммы с i -й меченой вершиной. Получим

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\Omega_g &= \sum_{\Gamma} \frac{F(\Gamma)}{k(\Gamma)} = \sum_{\Gamma} \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{2n} \frac{F(\Gamma_i)}{k(\Gamma_i)} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} \sum_{i=1}^{2n} \int_0^g \frac{dg}{g} \frac{F(\Gamma_i)}{k(\Gamma_i)} = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^g \frac{dg}{g} \sum_{\Gamma'} \left(\sum_{s_1} \dots \sum_{s_{n'}} \right) \sum_{i=1}^{2n} \frac{F(\Gamma'_i; \nu_{s_1}, \dots, \nu_{s_{n'}})}{k(\Gamma'_i)}. \end{aligned}$$

Обозначим

$$\tilde{\nu}(\tau) = g' \sum_s \nu_s(\tau),$$

где g' — «перенормированная» формальная константа взаимодействия, которую в конечных результатах следует положить равной единице. Тогда

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\Omega_{gg'} &= \int_0^g \frac{dg}{g} \sum_{\Gamma'} n' \frac{F(\Gamma'; \tilde{\nu}, \dots, \tilde{\nu})}{k(\Gamma')} = \\ &= g' \frac{\partial}{\partial g'} \int_0^g \frac{dg}{g} \sum_{\tilde{\Gamma}} F(\tilde{\Gamma}). \end{aligned} \quad (35)$$

В последнем выражении $\tilde{\Gamma}$ означает неприводимые диаграммы Γ' , в которых исходное взаимодействие ν заменено на модифицированное $\tilde{\nu}$.

Найдём уравнение для $\tilde{\nu}$.

Назовём собственной P -частью или Π -частью сумму всех таких P_s , которые нельзя разделить на две части, связанные только одним пунктиром., и обозначим её через Π . Тогда функция $\tilde{\nu}$ выражается в виде ряда:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(\tau_2 - \tau_1) &= \delta(\tau_2 - \tau_1) \overset{\tau_1}{\text{---}} + \\ &+ \overset{\tau_2}{\text{---}} \text{---} \overset{\tau_1}{\text{---}} \overset{\tau_1}{\text{---}} + \overset{\tau_2}{\text{---}} \text{---} \overset{\tau_1}{\text{---}} \text{---} \overset{\tau_1}{\text{---}} + \dots \end{aligned}$$

которому соответствует уравнение

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}(\tau_2 - \tau_1) &= \\ &= g\nu\delta(\tau_2 - \tau_1) - g\nu \int_0^\beta \Pi(\tau_2 - \tau) \tilde{\nu}(\tau - \tau_1) d\tau,\end{aligned}$$

или, в операторном виде,

$$\tilde{\nu} = g\nu - g\nu\Pi\tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{g\nu}{1 + g\nu\Pi}.$$

Выписывая явно матричные индексы, получим

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\mu', \nu'; \nu, \mu}(\tau_2 - \tau_1) &= \\ &= g\nu_{\mu', \nu'; \nu, \mu} \delta(\tau_2 - \tau_1) - g \sum_{\lambda \lambda'} \sum_{\sigma \sigma'} \nu_{\mu', \lambda'; \lambda, \mu} \times \\ &\times \int_0^\beta \Pi_{\lambda, \lambda'; \sigma, \sigma'}(\tau_2 - \tau) \tilde{\nu}_{\sigma', \nu'; \nu, \sigma}(\tau - \tau_1) d\tau. \quad (36)\end{aligned}$$

Решение уравнения (36) эквивалентно суммированию бесконечного ряда приводимых диаграмм.

10. Периодические граничные условия.

В чисто технических целях удобно переформулировать граничные условия. Поступим формально следующим образом. Повторим конфигурацию частиц в основной кубической области с объёмом $V = L^3$ периодически по всему пространству; получим бесконечную систему частиц, но с конечным числом степеней свободы, так как каждая частица из основной области жёстко связана со всеми своими образами. Энергию основной области будем складывать из кинетической энергии частиц в ней и из потенциальной энергии всей бесконечной системы, делённой на число областей. Потребуем, чтобы волновая функция в основной области была периодична по каждой координате с периодом L . Поскольку эффективный радиус действия межатомных сил мал (по сравнению с L), то такая формальная процедура не должна повлиять на термодинамическую величину Ω/V при $V \rightarrow \infty$.

Выясним, к каким упрощениям приводят условия периодичности. В совокупность степеней свободы входят координаты \mathbf{r} центра тяжести частицы. Для краткости опустим все индексы, кроме номеров частиц, и ограничимся пока одной степенью свободы: $\mathbf{r} \rightarrow x$. Пусть i или j — номер частицы, m — номер её образа (от $-\infty$ до $+\infty$); j' — совокупность индексов j и m ; x_j — координата частицы ($0 \leq x_j < L$); $x_{j'} = x_j + mL$ — координаты образа (включая и исходную частицу при $m = 0$); $\nu_{ij'}(x) = \nu_{ij}(x)$ — потенциал взаимодействия частиц сорта i и $j' = j$ на расстоянии x ;

$$U_i = \sum_j^{(j \neq i)} \nu_{ij}(x_i - x_{j'}), \quad U = \frac{1}{2} \sum_i U_i.$$

Проведём преобразование Фурье для потенциала:

$$\nu_{ij}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqx} \nu_{ijq} \frac{dq}{2\pi}.$$

Тогда

$$\begin{aligned}U_{i'} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} \left[\sum_j^{(j \neq i)} \nu_{ijq} e^{iq(x_{i'} - x_j)} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-iqmL} + \right. \\ &\quad \left. + \nu_{iiq} \left(\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-iqmL} - 1 \right) \right].\end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-iqmL} = \frac{2\pi}{L} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta\left(q - \frac{2\pi k}{L}\right),$$

и возвращаясь к трём измерениям, получим

$$\begin{aligned}U_i &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \sum_j^{(j \neq i)} \nu_{ij\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + \\ &\quad + \frac{1}{V} \left[\sum_{\mathbf{q}} \nu_{ii\mathbf{q}} - \int \nu_{ii\mathbf{q}} \frac{V d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \right],\end{aligned}$$

где в сумме по \mathbf{q} вектор \mathbf{q} принимает дискретный ряд значений: $q_x = \frac{2\pi}{L} k_x$, $k_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ и аналогично для проекций на другие оси y, z .

Для регулярной функции $\nu_{ii\mathbf{q}}$ выражение в квадратных скобках обращается в нуль при $V \rightarrow \infty$. В случае экранированного кулоновского взаимодействия частиц $\nu_{ij}(r) = Q_i Q_j \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$, $\nu_{ij\mathbf{q}} = Q_i Q_j \nu_{\mathbf{q}}$, $\nu_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi}{q^2 + \kappa^2}$, и величина в квадратной скобке при $V \rightarrow \infty$ будет равна $\nu_{ii0} = Q_i^2 \nu_0$. Тогда

$$U_i = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}}^{(\mathbf{q} \neq 0)} \sum_j^{(j \neq i)} \nu_{ij\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + \frac{\nu_0}{V} Q_i \sum_j Q_j.$$

Для электронейтральных систем (мы только их и рассматриваем) второе слагаемое равно нулю. Тот же результат мы получим, если для электронейтральной системы формально положим $\nu_0 = 0$.

Окончательно получаем

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{i,j}^{(i \neq j)} \nu_{ij\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (37)$$

Это — потенциальная энергия основной области. Для кулоновского взаимодействия нужно положить формально

$$\nu_{ij0} = 0. \quad (38)$$

Координаты центра тяжести \mathbf{r} независимы от остальных степеней свободы. Рассмотрим их отдельно. В \mathbf{r} -представлении гамильтониан H_0 диагонален. При отсутствии внешнего поля

$$f = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right),$$

и в собственных функциях этого оператора,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

удовлетворяющих периодическим граничным условиям, волновой вектор \mathbf{k} — дискретный:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

и аналогично для проекций на другие оси y, z . В данном случае

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{(\hbar k)^2}{2M}, \quad (39)$$

и матричные элементы диагонального в \mathbf{r} -представлении двухчастичного потенциала равны

$$\begin{aligned} \nu_{\mathbf{k}'_2 \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} &= \frac{1}{V^2} \iint_V \left[e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1)\mathbf{r}_1 + i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)\mathbf{r}_2} \frac{1}{V} \times \right. \\ &\times \left. \sum_{\mathbf{q}} \nu_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{V} \delta_{\mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \nu_{\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1}, \end{aligned}$$

поэтому

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}}^+ \mathbf{a}_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}}^+ \mathbf{a}_{\mathbf{k}_1} \mathbf{a}_{\mathbf{k}_2}. \quad (40)$$

Видим, что сумма волновых векторов у операторов рождения равна сумме их у операторов поглощения. Это свойство по традиции называется законом сохранения импульса (т.е. величины $\hbar \mathbf{k}$), благодаря которому сокращается число суммирований. Величина $\hbar \mathbf{q}$ называется переданным импульсом вдоль пунктира $\nu_{\mathbf{q}}$.

Выясним, как $\Delta\Omega$ зависит от V при $V \rightarrow \infty$. Каждое независимое суммирование по импульсу $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ даёт один множитель V , так как

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \rightarrow V \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3},$$

а фурье-компонента бинарного потенциала (т.е. каждый пунктир) даёт, согласно (40), множитель $1/V$.

Пусть диаграмма Γ содержит единственную петлю. Выберем в качестве независимых переменных интегрирования импульсы, переданные вдоль каждого пунктира. Очевидно, останется ещё только одно независимое интегрирование по импульсу на одном из отрезков петли в силу закона сохранения импульса в каждой вершине. В целом интеграл $F(\Gamma)$ получается пропорциональным V .

Если диаграмма Γ получена соединением двух односвязных диаграмм Γ_1 и Γ_2 посредством l пунктиров, то, в силу закона сохранения импульса, полный импульс, переданный вдоль пунктиров, должен равняться нулю, и новых независимых импульсов будет только $l - 1$. Это привносит один лишний множитель $1/V$. Если $F(\Gamma_1)$ и $F(\Gamma_2)$ были пропорциональны V , то тем же свойством обладает и $F(\Gamma)$. Отсюда по индукции следует что $\Delta\Omega$ пропорциональна V , так как в неё дают вклады только односвязные диаграммы Γ , для которых всегда $l \leq 1$.

В случае, если две части диаграммы связаны только одним пунктиром, то импульс, переданный вдоль такого пунктира должен равняться нулю, и такой пунктир даст в диаграмму множитель ν_{ij0} . Для чисто кулоновского взаимодействия он равен нулю в силу свойства (38), поэтому диаграммы, отмеченные ранее буквами a, e и $ж$, дают нулевой вклад в термодинамический потенциал Ω .

11. Второй вириальный коэффициент.

Пусть ε_{i0} и g_i — энергия и статистический вес, соответственно, основного состояния частицы i -го сорта. Внутренними возбуждениями пренебрегаем. Для свободного движения частиц

$$\varepsilon_{ip} = \frac{p^2}{2M_i} + \varepsilon_{i0}.$$

Пусть $\tilde{\mu}_i = \mu_i - \varepsilon_{i0}$, тогда

$$\eta = \max e^{\beta \varepsilon'_{ip}} = \max e^{\beta \tilde{\mu}_i}.$$

Сумма по ν в (29) означает в данном случае сумму по сортам частиц и по проекциям спина и интегрирование по $V d\mathbf{p} / (2\pi\hbar)^3$. Вычисляя суммы, получаем

$$-\beta\Omega_0 = V \sum_i \xi_i \left(1 \mp \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\lambda_i^3 \xi_i}{g_i} \right), \quad (41)$$

где

$$\xi_i = \frac{g_i}{\lambda_i^3} \exp \beta \tilde{\mu}_i, \quad (42)$$

$$\lambda_i = \hbar \sqrt{\frac{2\pi\beta}{M_i}}. \quad (43)$$

Первое слагаемое

$$-\beta\Omega_{\text{МВ}} = V \sum_i \xi_i, \quad (44)$$

пропорциональное η , будем называть первым приближением или приближением Максвелла–Больцмана. Малость η означает малость величины $\max(\xi_i \lambda_i^3)$.

Рассмотрим $-\beta\Delta\Omega$ в (34). Выделяя кинетическую энергию центра тяжести пары частиц и обозначая через $\varepsilon_{ijk}(g)$ энергию относительного движения пары частиц, где k — все квантовые чис-

ла относительного движения данной пары частиц, пробегающие как непрерывный (при $V \rightarrow \infty$), так и дискретный (если таковой имеется) спектры, получаем

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\Omega &= \frac{1}{2} \sum_{ij} e^{\beta\tilde{\mu}_i} e^{\beta\tilde{\mu}_j} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{p}} e^{-\frac{\beta p^2}{2(M_i+M_j)}} \sum_k \left[e^{-\beta\varepsilon_{ijk}(g)} - e^{-\beta\varepsilon_{ijk}(0)} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_i \xi_j \frac{\lambda_{ij}^3}{g_i g_j} [Z_{ij}(g) - Z_{ij}(0)], \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$Z_{ij}(g) = \sum_k e^{-\beta\varepsilon_{ijk}(g)}, \quad (46)$$

$$\lambda_{ij} = \hbar \sqrt{\frac{2\pi\beta}{M_{ij}}}, \quad (47)$$

$M_{ij} = \frac{M_i M_j}{M_i + M_j}$ — приведённая масса.

Рассмотрим непрерывный спектр. Пусть k — волновое число относительного движения,

$$\varepsilon_{ijk} = \frac{(\hbar k)^2}{2M_{ij}}.$$

Квантовомеханический расчёт даёт фазу волновой функции на больших расстояниях в виде

$$\varphi_l(k, r) = kr - \frac{l\pi}{2} + \Delta\varphi_l(k), \quad kr \gg 1, \quad (48)$$

где l — орбитальное квантовое число. При $g = 0$ сдвиг фазы $\Delta\varphi_l(k) \equiv 0$. Плотность уровней в k -пространстве dn/dk получается из требования обращения в нуль волновой функции на расстоянии $R \sim V^{1/3}$, т. е.

$$\frac{dn}{dk} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{d\varphi_l}{dk}, \quad kR \gg 1, \quad (49)$$

и тогда окончательно

$$\begin{aligned} Z_{ij}(g) - Z_{ij}(0) &= \\ &= \sum_l (2l+1) \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{2M_{ij}}} \frac{d\Delta\varphi_l(k)}{dk} + \sum_k e^{-\beta\varepsilon_{ijk}}, \end{aligned} \quad (50)$$

где суммирование по k идёт только по дискретному спектру.

В классической статистике в формуле (46) нужно сделать замену:

$$k \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{r}, \quad \varepsilon_{ijk} \rightarrow \frac{p^2}{2M_{ij}} + \nu_{ij}(\mathbf{r})$$

и

$$\sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Тогда получим:

$$-\beta\Delta\Omega = \frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_i \xi_j \int \left(e^{-\beta\nu_{ij}(\mathbf{r})} - 1 \right) d\mathbf{r}. \quad (51)$$

То же самое получится, если подставить для фазы квазиклассическое выражение:

$$\varphi_l = \frac{1}{\pi} \int_r^r \sqrt{2M_{ij} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2M_{ij}} - \nu_{ij}(r) - \left(\frac{\hbar l}{r} \right)^2 \right)} dr,$$

и суммирование по l заменить интегрированием $\sum \dots \rightarrow \int \dots dl$ по области, где подкоренное выражение положительно.

Коэффициент в Ω перед $\xi_i \xi_j$ называется вторым вириальным коэффициентом.

В первом приближении химический потенциал определяется из нормировочного условия:

$$-\frac{\partial\Omega_0}{\partial\mu_i} = N_i,$$

откуда следует, что $\xi_i = N_i/V$.

12. Устранение кулоновских расходимостей при $\eta \ll 1$. При малых η поправка $-\beta\Delta\Omega$, пропорциональная η^2 , задаётся суммой лестничных диаграмм, которая свелась к формулам (45) и (50). При вычислениях здесь может быть два подхода: «забыть» про лестничные диаграммы и сразу воспользоваться формулой (50), или «перебирать» последовательно лестничные диаграммы с возрастающим числом пунктиров $n = 1, 2, 3$ и т. д. Формально каждый пунктир в диаграмме даёт вклад, пропорциональный $\sqrt{\beta} e^2$, и тогда каждая лестничная диаграмма может рассматриваться как n -й член ряда Тейлора для $Z_{ij}(g)$ в (45), пропорциональный $(\sqrt{\beta} e^2)^n$. Таким образом, разложение по e^2 эквивалентно разложению по $\sqrt{\beta}$. Учёт первых трёх членов ряда с $n = 1, 2, 3$ даёт высокотемпературную асимптотику для $-\beta\Delta\Omega$. Далее мы рассматриваем только чисто кулоновское взаимодействие, т. е. $\nu(r) = 1/r$ и $\nu_{\mathbf{q}} = 4\pi/q^2$ ($q \neq 0$).

При больших импульсах пропагаторы пропорциональны $e^{-\alpha\beta\frac{p^2}{2M}}$, $0 < \alpha < 1$; они обеспечивают сходимость интегралов по \mathbf{p} на верхнем пределе. Однако в некоторых членах ряда можно получить расходимость на малых переданных импульсах \mathbf{q} за счёт накопления множителей $v_{\mathbf{q}}$ с одинаковыми или достаточно близкими значениями \mathbf{q} для кулоновского потенциала. Значит в точке $\eta = 0$ функция $\Omega(\eta)$ не аналитична. Для исследования её аналитической природы, при $\eta = 0$, нужно исходить из формулы (35), где модифицированный потенци-

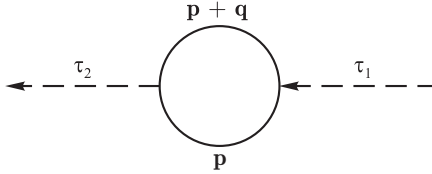
ал $\tilde{\nu}_{\mathbf{q}}$ уже не имеет особенностей при $q \rightarrow 0$; говорят, что кулоновские расходимости здесь «устраняются».

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Правила соответствия принимают такой вид. Индекс ν заменяется на индексы i (сорт частиц), \mathbf{p} (импульс) и σ (проекция спина, от которой ничего не зависит). Вдоль каждой петли сохраняются i и σ . Импульсы в каждой вершине связаны законом сохранения. Множители Q_i и Q_j в выражении $\nu_{ij\mathbf{q}} = Q_i Q_j \nu_{\mathbf{q}}$ отнесём к пропагаторам, входящим в соответствующие вершины. Пунктирам соответствуют величины $-g\nu_{\mathbf{q}}$. Суммирование по независимым импульсам заменяется интегрированием:

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \rightarrow \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Суммирование по σ сводится к умножению на g_i . В конце вычислений $\Delta\Omega$ приписывается общий множитель V .

Простейшая П-часть



при $\tau_2 \neq \tau_1$ пропорциональна η . Легко проверить, что любая более сложная П-часть будет более высокого порядка по η . По правилам соответствия:

$$\begin{aligned} & \Pi_{\mathbf{q}} (\tau_2 - \tau_1) \sum_i g_i Q_i^2 \times \\ & \times \sum_{\mathbf{p}} [\mp G_{i\mathbf{p}+\mathbf{q}} (\tau_2 - \tau_1) G_{i\mathbf{p}} (\tau_1 - \tau)] . \end{aligned}$$

При $\eta \ll 1$ и $q = 0$

$$\Pi_0 = \sum_i g_i Q_i^2 \int_0^\infty e^{\beta \left(\tilde{\mu}_i = \frac{\mathbf{p}^2}{2M_i} \right)} \frac{4\pi \mathbf{p}^2 d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \sum_i Q_i^2 \xi_i, \quad (52)$$

где ξ_i даётся выражением (42).

Уравнение (36) для $\tilde{\nu}_{\mathbf{q}}$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ принимает вид

$$\begin{aligned} & \tilde{\nu}_{\mathbf{q}} (\tau_2 - \tau_1) = \\ & = g\nu_{\mathbf{q}} \delta (\tau_2 - \tau_1) - g\nu_{\mathbf{q}} \Pi_0 \int_0^\beta \tilde{\nu}_{\mathbf{q}} (\tau - \tau_1) d\tau, \quad (53) \end{aligned}$$

откуда

$$\tilde{\nu}_{\mathbf{q}} = g\nu_{\mathbf{q}} \left[\delta (\tau - 0) - \frac{g\nu_{\mathbf{q}} \Pi_0}{1 + \beta g\nu_{\mathbf{q}} \Pi_0} \right] \text{ при } \mathbf{q} \rightarrow 0. \quad (54)$$

Согласно (35) нужно учитывать только неприводимые диаграммы $\tilde{\Gamma}$ (и далее действовать на них оператором $g' \frac{\partial}{\partial g'} \int_0^1 \frac{dg}{g} \dots$).

Из оставшихся диаграмм с одним и двумя пунктирами типа б, в, г, д нужно изъять диаграмму в, так как она приводима.

Если не проводить процедуру перенормировки потенциала $\nu_{\mathbf{q}}$, то имеются две расходящиеся лестничные диаграммы: типа в, где две петли соединяются двумя параллельными пунктирами, и где две петли соединяются тремя параллельными пунктирами. Для математической корректности введём экранировку чисто кулоновского потенциала:

$$\nu(r) = \frac{1}{r} \exp(-\kappa r), \quad \nu_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi}{q^2 + \kappa^2},$$

где κ — формальный малый параметр, который для чистого кулона должен обратиться в нуль. Тогда при очень малом κ диаграмма с двумя пунктирами будет порядка $1/\kappa$, а диаграмма с тремя пунктирами будет порядка $\ln(1/\kappa)$. Среди не лестничных диаграмм (формально более высокого порядка малости, чем η^2) можно найти такие диаграммы, которые в сумме с исходными приводят при малых κ к тем же ответам порядка $1/\kappa$ и $\ln(1/\kappa)$, но в которых параметр κ уже не является формальным, а задаётся формулой

$$\kappa = \sqrt{4\pi\beta\Pi_0} = \sqrt{4\pi\beta \sum_i Q_i^2 \xi_i}. \quad (55)$$

Всё это получается автоматически при перенормировке потенциала. Таким образом, слагаемое типа $1/\kappa$ будет порядка $\eta^2/\sqrt{\eta} \sim \eta^{3/2}$, а слагаемое типа $\ln(1/\kappa)$ будет порядка $\eta^2 \ln \eta$. Тем самым определяется аналитическая структура потенциала Ω при $\eta \rightarrow 0$.

Заметим ещё такое обстоятельство. Диаграммы с двумя пунктирами типа г и д для чисто кулоновского взаимодействия сходятся, т.е. они порядка η^2 . Если же вставить по одной Р-части в пунктиры, то новые диаграммы будут формально более высокого порядка по η , но будут расходиться при малых κ . Полная перенормировка потенциала приводит к сходящемуся результату «нормального» порядка η^2 .

Выше изложена общая идея устранения кулоновских расходимостей в членах, порядок малости которых не превышает η^2 . Проведение аккуратных вычислений достаточно утомительно, поэтому мы ограничимся здесь только приведением окончательного результата:

$$-\beta\Omega = -\beta\Omega_1 - \beta\Omega_2.$$

Первая часть возникла от устранения кулоновских расходимостей. Она равна

$$-\beta\Omega_1 = \sum_i \xi_i + \frac{\kappa^3}{12\pi} + \frac{\pi}{3} \beta^3 \sum_{i,j} Q_i^3 Q_j^3 \xi_i \xi_j [\ln(\kappa\beta e^2) + D_{ij}] + \frac{\pi}{2} \beta^3 \sum_i Q_i^4 \xi_i \sum_i Q_i^2 \xi_i. \quad (56)$$

Здесь κ задаётся формулой (55), а константа D_{ij} остаётся неопределённой. Последнее слагаемое обусловлено устранением расходимостей в приведённых диаграммах типа g и d . Суммирование идёт по всем сортам частиц. Вторая часть — регулярный остаток от неприводимых диаграмм типа b , g , d . Она равна

$$-\beta\Omega_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} \xi_e^2 \left[-\frac{1}{16} + \frac{1}{8\sqrt{\pi}} x - \frac{1+\ln 2}{16} x^2 \right] - \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right) \xi_e \sum_{i \neq e} \xi_i \left[\frac{Z_i^2}{8} x^2 \right]. \quad (57)$$

Здесь m — масса электрона, Z_i — атомный номер i -го иона,

$$x = \sqrt{\frac{\beta m e^4}{\hbar^2}}. \quad (58)$$

Слагаемое $-1/16$, не зависящее от x (т.е. от заряда или от взаимодействия), учитывает квантовое вырождение в идеальном газе электронов.

Таковы результаты «второго» подхода, основанного на вычислениях диаграмм с малым количеством пунктиров (до трёх). В «первом» подходе, исходящем из формулы (50), сначала воспользуемся квазиклассическим выражением для сдвига фазы, которое справедливо в асимптотике низких температур. Результат, соответствующий сумме всех диаграмм, начиная с третьего порядка ($n \geq 3$), после устранения логарифмической расходимости имеет вид

$$-\beta\Omega_3 = \frac{\pi}{3} \beta^3 \sum_{i,j} Q_i^3 Q_j^3 \xi_i \xi_j \times \left[\ln(\kappa\beta e^2) + \ln \left| \frac{3Q_i^2 Q_j^2}{e^2} \right| + 2C - \frac{11}{6} \right] \quad \text{при } \frac{1}{\beta} \rightarrow 0, \quad (59)$$

где $C = 0,577\,215\,66$ — постоянная Эйлера.

13. Второй вириальный коэффициент плазмы. Придадим формуле (42) вид

$$\xi_i = g_i \left(\frac{M_i}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp(\beta\tilde{\mu}_i). \quad (60)$$

Из определения величины $\tilde{\mu}_i$ следует, что энергия в непрерывном спектре равна $\mathbf{p}^2/2M_i$, а энергии всех связанных состояний будут отрицательны. Придадим формуле (45) вид

$$-\beta\Delta\Omega = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \xi_i \xi_j \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{M_{ij}} \right)^{3/2} [Z_{ij}(e^2) - Z_{ij}(0)], \quad (61)$$

$$Z_{ij}(e^2) = \frac{1}{g_i g_j} \sum_{\nu} \exp(-\beta E_{ij\nu}), \quad (62)$$

где ν — все квантовые числа (включая спин) для относительного движения двух ионов, $E_{ij\nu}$ — соответствующие энергии, положительные для непрерывного спектра и отрицательные — для дискретного. Учёт тождественности электронов приводит к тому, что при $i = j = e$ в сумме по ν нечётные состояния необходимо брать с весом $3/2$, чётные — с весом $1/2$. Формально можно написать разложение в ряд по e^2 :

$$Z_{ij}(e^2) = \sum_{s=0}^{\infty} \alpha_{ijs} x_{ij}^{s/2}, \quad (63)$$

$$x_{ij} = \frac{\beta M_{ij} Q_i^2 Q_j^2}{2\hbar^2} \sim \beta e^4. \quad (64)$$

Далее для краткости опускаем индексы i, j .

Члены суммы (содержащие кулоновские расходимости) с $s \leq 3$ рассмотрены в предыдущем разделе. Поэтому сейчас рассмотрим только остальные члены с $s \geq 4$, уже не содержащие расходимостей. Введём обозначение

$$\Sigma^{(4)} = \sum_{s=4}^{\infty} \alpha_s x^{s/2} = Z(e^2) - Z(0) - Z'(0)e^2 - \frac{1}{2} Z''(0)e^6 - \frac{1}{6} Z'''(0)e^8 \quad (65)$$

и разобьём (62) на две суммы — по состояниям дискретного (д) и непрерывного (н) спектров. Аналогичное разбиение будет и у суммы (65):

$$\Sigma^{(4)} = \Sigma_d + \Sigma_n. \quad (66)$$

Вклад от дискретного спектра (он имеется только при $i = e, j \neq e$ или $i \neq e, j = e$) равен

$$\Sigma_d = \frac{1}{2g_i} \sum_{E_{\nu} < 0} [\exp(-\beta E_{ie\nu}) - 1 + \beta E_{ie\nu}], \quad (67)$$

$i \neq e,$

так как $E_{ie\nu} \sim e^4$. Заметим, что

$$\Sigma_d \sim (\beta e^4)^2 \sim x^2 \text{ при } x \rightarrow 0. \quad (68)$$

Сумма (67) вычисляется по экспериментальным термам; она сходится, так как состояния высоких возбуждений водородоподобны.

Можно представить (67) в тождественной форме, выделяя основное состояние $E_0 = -I$ системы ион-электрон, где I — потенциал ионизации одного электрона,

$$\Sigma_d = \exp(\beta I) + \Delta \Sigma_d. \quad (69)$$

Вклад от дискретного спектра существен только при низких температурах, когда ионизация неполная, и тогда первое слагаемое в (69) велико по сравнению со вторым, так как обычно минимальная энергия возбуждения порядка I . В конечных формулах вся сумма (67) формально отнесена к «нулевому» приближению (идеальному газу).

В непрерывном спектре для чисто кулоновского взаимодействия фаза на больших расстояниях r равна

$$\varphi_l = kr + \frac{1}{ak} \ln(2kr) - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma\left(l + 1 - \frac{i}{ak}\right), \quad kr \gg 1, \quad (70)$$

где $a = a_{ij} = -\hbar^2/M_{ij}Q_iQ_j$, и плотность уровней в k -пространстве dn/dk получается из требования обращения в нуль волновой функции на расстоянии r , т. е.

$$\frac{dn}{dk} = \frac{g_i g_j}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{d\varphi_l}{dk}, \quad kr \gg 1, \quad (71)$$

Введём обозначения: $u = ak$, $y = 1/u$,

$$\Phi_l(y) = -\frac{d \arg \Gamma(l+1-iy)}{dy}. \quad (72)$$

Используя эти обозначения, получим

$$\begin{aligned} \Sigma_n(x) = & \pm \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{du}{u^2} \exp(-xu^2) \times \\ & \times \sum_l (2l+1) \left[\Phi_l\left(\frac{1}{u}\right) - \Phi_l(0) - \frac{1}{2} \Phi_l''(0) \left(\frac{1}{u}\right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (73)$$

В (73) и всюду далее верхний знак соответствует притяжению ($a > 0$), нижний — отталкиванию ($a < 0$).

Используя известное соотношение

$$\frac{d \ln \Gamma(z)}{dz} = z \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n(z+n)} - C - \frac{1}{z},$$

полагая $z = l+1-iy$ и учитывая определение (72), получим:

$$\Phi_l(y) = \left(\sum_{n=1}^l \frac{1}{n} - C \right) + \sum_{n=l+1}^\infty \frac{y^2}{n(n^2+y^2)},$$

и тогда

$$\Sigma_n = \mp \frac{1}{\pi} \sum_l \sum_{n=l+1}^\infty \frac{du}{u^4} \frac{(2l+1) \exp(-xu^2)}{n^3(u^2n^3+1)}. \quad (74)$$

Интеграл (74) расходится на малых u , но в области $u = ak \leq a/r$ плотность уровней уже не выражается через асимптотический сдвиг фазы, так как формула (70) в этой области неверна. Однако нет необходимости уточнять φ_l . Действительно, интеграл для второй производной Σ_n'' сходится и ограничен при $x=0$, поэтому неизвестный вклад в интеграл (74) от области малых u определяет только константы интегрирования A и B :

$$\Sigma_n = A + Bx + O(x^2). \quad (75)$$

С другой стороны, из (66), (68) и (65) следует $\Sigma_n = \Sigma^{(4)} - \Sigma_d \sim x^2$ при $x \rightarrow 0$, т. е. $A = 0$ и $B = 0$. Эти рассуждения остаются в силе и для части суммы (63) $\Sigma^{(3)}$, начатой с $s = 3$.

Меняя в (74) порядок суммирования и вычисляя суммы, получим

$$\Sigma_n'' = \mp \frac{1}{\pi} \sum_{n+1}^\infty \frac{1}{n} \int_0^\infty \frac{\exp(-xu^2)}{u^2 n^3 + 1} du, \quad (76)$$

причём для пары электронов множитель $1/n$ в (76) из-за разности в весах по чётным и нечётным l нужно заменить на $1/n + (-1)^n/2n^2$. Эту разницу, обусловленную обменным взаимодействием пары электронов, удобнее учитывать в сумме $\Sigma^{(3)}$; для такой суммы получим выражение

$$-\frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \frac{(-1)^n u^2 \exp(-xu^2)}{u^2 n^3 + 1} du = \frac{\pi}{24} \sqrt{\frac{\pi}{4x}} + \Sigma_n''. \quad (77)$$

Первый член в (77) соответствует слагаемому с $s = 3$, а второй — сумме, начатой с $s = 4$. Интегралы (76) и (77) раскладываются в ряды Тейлора по \sqrt{x} в точке $x = 0$:

$$\Sigma_n'' \equiv \mp P'',$$

$$\begin{aligned} P'' = & \frac{1}{2} \sum_{m=0}^\infty \left[\frac{1}{m!} \left(\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{2m+2}} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{2^m}{(2m+1)!!} \left(\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{2m+3}} \right) \sqrt{\frac{4x}{\pi}} \right] x^m, \end{aligned} \quad (78)$$

$$\Sigma_{n.об}'' \equiv -Q'',$$

$$Q'' = \frac{1}{4} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{m!} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{2m+3}} \right) - \frac{2^m}{(2m+1)!!} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{2m+4}} \right) \sqrt{\frac{4x}{\pi}} \right] x^m. \quad (79)$$

С другой стороны, главные члены асимптотики при больших x равны

$$P'' = \frac{1}{\sqrt{4\pi x}} \left[\left(\ln \sqrt{4x} + \frac{3}{2} C \right) + \frac{1}{24x} \right] \quad (80)$$

$$Q'' = \frac{1}{\sqrt{4\pi x}} \left[\frac{\pi^2}{24} - \frac{1}{8x} + \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{\pi}{2x} \right)^{1/3} \exp \left(-3 \left(\frac{\pi^2 x}{4} \right)^{1/3} \right) \right]. \quad (81)$$

Для практических целей в суммах (78), (79) достаточно ограничиться шестью членами (до $m = 5$) в области $x < 1$, а в области $x > 1$ перейти на асимптотические зависимости (80), (81). Экспоненту в (21) удобно интерполировать членом Bx^{-2} , допущенная ошибка не превышает 1%. После этого интегрирование по x функций P'' и Q'' проводится элементарно.

Рассмотрим предел низкой температуры $x \gg 1$, когда в интеграле (76) существенна область малых u . При $u \ll 1$ справедлива квазиклассика (движение тяжёлых ионов всегда квазиклассично). Используя главный член в (80), получим:

$$-\beta \Delta \Omega (s \geq 4) = \frac{\pi}{3} \sum_{ij} \xi_i \xi_j (\beta Q_i Q_j)^3 \times \left[\ln \sqrt{4x_{ij}} + \frac{3}{2} C - \frac{4}{3} \right], \quad \frac{1}{\beta} \rightarrow 0. \quad (82)$$

С другой стороны, вклад от суммы (63), начатой с $s = 3$, вычислен в предыдущем разделе в квазиклассическом приближении; он равен

$$-\beta \Delta \Omega (s \geq 3) = \frac{\pi}{3} \sum_{ij} \xi_i \xi_j (\beta Q_i Q_j)^3 \times \left[\ln |3\kappa \beta Q_i Q_j| + 2C - \frac{11}{6} \right], \quad \frac{1}{\beta} \rightarrow 0. \quad (83)$$

Слагаемое третьего порядка ($s = 3$) при произвольной температуре имеет вид

$$-\beta \Delta \Omega (s = 3) = \frac{\pi}{3} \sum_{ij} \xi_i \xi_j (\beta Q_i Q_j)^3 \left[\ln (\kappa \beta e^2) + D_{ij} \right]. \quad (84)$$

Константа D_{ij} в выражениях (84) и (56) уже определяется асимптотикой при $1/\beta \rightarrow 0$, для чего достаточно вычесть (82) из (83). В результате получим следующие ответы: для ион-ионного взаимодействия

$$D_{ij} = \ln \left| \frac{3Q_i Q_j}{e^2} \right| \quad (i \neq e, j \neq e),$$

для ион-электронного взаимодействия

$$D_{ie} = \ln \left(\frac{3}{\sqrt{2}} \right) + \frac{C-1}{2} \quad (i \neq e),$$

для электрон-электронного взаимодействия

$$D_{ee} = \ln 3 + \frac{C-1}{2} + \frac{\pi^2}{24}.$$

Далее, из уравнений

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} = \frac{N_i}{V} \equiv n_i$$

можно выразить последовательными приближениями μ_i через n_i и затем перейти к свободной энергии $F = \Omega + \sum_i \mu_i N_i$. Окончательное выражение

для свободной энергии (на единицу объёма) имеет вид

$$F = F_0 + F_{\text{ДХ}} + (F_{\text{д}} + F_{\text{ээ}} + F_{\text{эи}} + F_{\text{ии}} + F_{\text{об}}). \quad (85)$$

Здесь

$$-\beta F_{\text{В}} = \sum_i n_i \left[\ln \frac{g_{ii}}{n_i} \left(\frac{M_i}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} + 1 + \beta I_i \right], \quad (86)$$

это — основной вклад от больцмановского идеального газа: I_i — потенциал ионизации всех электронов данного иона, $I_e = 0$, для голых ядер также $I_i = 0$;

$$-F_{\text{ДХ}} = \frac{\kappa^3}{12\pi} \quad (87)$$

— это поправка Дебая–Хюккеля, где κ задаётся формулой (55), в которой нужно заменить ξ_i на n_i ; она пропорциональна $n^{3/2}$ (возникла от устранения кулоновской расходимости в слагаемом с $s = 2$).

Остальные члены в (85), заключённые в скобки, пропорциональны n^2 (вторая вириальная поправка) с точностью до $\ln \kappa$ (который возник от устранения расходимости в слагаемом с $s = 3$). Остаток вклада от дискретного спектра имеет вид

$$-\beta F_{\text{д}} = \left(\frac{2\pi \hbar^2 \beta}{m} \right)^{3/2} \sum_i^{(i \neq e)} n_e n_i \Delta \Sigma_{\text{д}ie}; \quad (88)$$

его главная часть (69) вошла в начало отсчёта энергии в формуле (86):

$$-\beta F_{\text{эз}} = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} \times \\ \times n_e^2 \left\{ -\frac{1}{16} + \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \eta - \frac{1+\ln 2}{16} \eta^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{12\sqrt{\pi}} \left[\ln(3\kappa a_0\eta) + \frac{C-1}{2} + \frac{\pi^2}{24} \right] \eta^3 + \right. \\ \left. + P\left(\frac{\eta^2}{4}\right) - Q\left(\frac{\eta^2}{4}\right) \right\}, \quad (89)$$

где $\eta = \sqrt{\beta m e^4 / \hbar^2}$; это выражение — вклад от взаимодействия электронов друг с другом;

$$-\beta F_{\text{эи}} = - \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{3/2} \sum_i^{(i \neq e)} \left\{ n_e n_i \left(\frac{Z_i^2 \eta^2}{8} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{Z_i^3 \eta^3}{3\sqrt{2\pi}} \left[\ln\left(\frac{3}{\sqrt{2}} \kappa a_0 \eta\right) + \frac{C-1}{2} \right] + P\left(\frac{Z_i^2 \eta^2}{2}\right) \right) \right\}, \quad (90)$$

это выражение — вклад от взаимодействия электронов непрерывного спектра с ионами;

$$-\beta F_{\text{ии}} = \frac{\pi}{3} \sum_{i,j}^{(i \neq e, j \neq e)} n_i n_j (\beta Q_i Q_j)^3 \times \\ \times \left[\ln |3\kappa\beta Q_i Q_j| + 2C - \frac{11}{6} \right], \quad (91)$$

это выражение — вклад от классического взаимодействия тяжёлых ионов;

$$-\beta F_{\text{об}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} n_i n_j \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{M_{ij}} \right)^{3/2} \frac{1}{\pi} \times \\ \times \sum (2l+1) \int_0^\infty \frac{d\delta_l}{dp} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2M_{ij}}\right) dp, \quad (92)$$

это выражение — вклад, обусловленный дополнительным сдвигом фазы $\delta_{ijl}(p)$ за счёт наличия электронных оболочек, искажающих кулоновское поле вблизи ядра; этот член порядка $(na_0^3)^2$, и он становится ведущим при больших плотностях.

Концентрации ионов, $n_i = c_i n$, рассчитываются из условий химического равновесия:

$$\frac{\partial F}{\partial n_e} + \frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial F}{\partial n_{i-1}}, \quad i = 1, \dots, Z_i, \quad (93)$$

здесь индекс i указывает кратность ионизации, $Z_i = i$. В нулевом приближении ($F = F_B$) (93) сводится к уравнениям Саха.

Рассмотрим для примера водород. Уравнение Саха для концентраций в нулевом приближении даёт

$$na_0^3 = \frac{1-\alpha}{\alpha^2} (4\pi\beta I)^{-3/2} \exp(-\beta I),$$

где α — степень ионизации, Уравнения для поправок к концентрациям в приближении Дебая–Хюккеля дают

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} \sqrt{8\pi\alpha n\beta^3 e^6}.$$

Отношение поправки давления к давлению идеального газа равно

$$\varsigma = \frac{\Delta p_{\text{дх}}}{p_{\text{ид}}} = \frac{16}{3} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/4} x^{3/4} \exp(-x) \frac{y\sqrt{1-4y^2}}{9-4y^2},$$

где $x = \beta I/2$, $y = \alpha - 1/2$. При фиксированной температуре предел полной ионизации, $\alpha \rightarrow 1$, соответствует малой плотности, $n \rightarrow 0$. Обе функции от x и от y ограничены. С возрастанием плотности ς уменьшается, достигая минимума при $\alpha = 0,8635$, затем увеличивается и обращается в нуль при $\alpha = 0,5$. Абсолютный минимум равен $\varsigma_{\text{min}} = -0,0534$ при $T = 9,06$ эВ и $\rho = 5,6 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

Вириальные поправки смещают минимум. Численные расчёты (без учёта $F_{\text{об}}$) дали $\varsigma_{\text{min}} = -0,0438$ при $T \approx 5$ эВ и $\rho = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Вообще, они того же порядка, что и поправки Дебая–Хюккеля в широкой окрестности минимума. Очевидно, что аналогичный минимум должен существовать и для любого вещества, так как $\varsigma \rightarrow 0$ в обоих пределах, $n \rightarrow 0$ и $n \rightarrow \infty$. В первом случае ионизация полная, но заряды далеки друг от друга; во втором случае комбинация полная, и кулоновского взаимодействия нет, так как заряды равны нулю. Резкое возрастание давления будет обусловлено отталкиванием электронных оболочек, т. е. членом $F_{\text{об}}$.

Можно сделать общий вывод, что, по-видимому, кулоновское взаимодействие невелико ($\leq 5\%$), и что соответствующий ряд теории возмущений по плотности плохо сходится.

Приложение 2

Таблицы статистических весов для 105 ионов

Для каждого иона приведены значения функции $G(T)$ на регулярной сетке по логарифму температуры от 0,1 эВ до 10 кэВ, по 10 точек на порядок, всего точек 51. В первой строке приведены символ химического элемента, номер иона $i = Z + 1$ и потенциал ионизации в см^{-1} . Далее в каждой строке — по два числа: $G(\lg T)$ и $-dG(\lg T)/d \lg T$.

H	1	1.097210E+05	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.284E-07	9.074E-01	1.409E+00
	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.153E-15	2.000E+00	-1.276E-05	6.279E-01	1.031E+00
	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-3.903E-12	2.000E+00	-2.917E-04	4.265E-01	7.314E-01
	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-2.452E-09	2.000E+00	-3.129E-03	2.854E-01	5.059E-01
	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-3.938E-07	2.002E+00	-1.813E-02	1.887E-01	3.432E-01
	2.000E+00	-7.392E-16	1.000E+00	-2.042E-05	2.011E+00	-5.752E-02	1.236E-01	2.293E-01
	2.000E+00	-2.518E-12	1.000E+00	-4.147E-04	2.030E+00	-1.039E-01	8.030E-02	1.514E-01
	2.000E+00	-1.557E-09	1.000E+00	-3.870E-03	2.053E+00	-8.324E-02	5.188E-02	9.903E-02
	2.000E+00	-2.507E-07	1.003E+00	-1.958E-02	2.056E+00	8.473E-02	3.335E-02	6.429E-02
	2.000E+00	-1.372E-05	1.011E+00	-5.498E-02	2.003E+00	3.992E-01	2.136E-02	4.149E-02
	2.000E+00	-3.085E-04	1.028E+00	-9.094E-02	1.869E+00	7.629E-01	1.364E-02	2.665E-02
	2.000E+00	-3.347E-03	1.049E+00	-7.470E-02	1.657E+00	1.052E+00	8.685E-03	1.706E-02
	2.002E+00	-1.867E-02	1.055E+00	3.547E-02	1.396E+00	1.193E+00	5.521E-03	1.088E-02
	2.011E+00	-5.857E-02	1.026E+00	2.232E-01	1.120E+00	1.180E+00	3.505E-03	6.929E-03
	2.030E+00	-1.044E-01	9.515E-01	4.231E-01	8.609E-01	1.056E+00	2.222E-03	4.403E-03
	2.054E+00	-8.145E-02	8.359E-01	5.686E-01	6.380E-01	8.754E-01	1.407E-03	2.794E-03
	2.056E+00	8.993E-02	6.964E-01	6.279E-01	4.585E-01	6.847E-01	8.904E-04	1.771E-03
	2.001E+00	4.067E-01	5.529E-01	6.070E-01	3.213E-01	5.117E-01	5.630E-04	1.121E-03
	1.865E+00	7.700E-01	4.210E-01	5.328E-01	2.205E-01	3.690E-01	3.560E-04	7.094E-04
	1.652E+00	1.057E+00	3.093E-01	4.350E-01	1.489E-01	2.588E-01	2.249E-04	4.486E-04
	1.390E+00	1.194E+00	2.207E-01	3.359E-01	9.912E-02	1.776E-01	1.421E-04	2.836E-04
	1.114E+00	1.178E+00	1.537E-01	2.485E-01	6.529E-02	1.197E-01	8.963E-05	1.792E-04
	8.559E-01	1.052E+00	1.050E-01	1.777E-01	4.263E-02	7.961E-02	5.656E-05	1.132E-04
	6.339E-01	8.715E-01	7.057E-02	1.238E-01	2.764E-02	5.237E-02	3.574E-05	7.147E-05
	4.553E-01	6.809E-01	4.684E-02	8.451E-02	1.783E-02	3.415E-02	2.257E-05	4.513E-05
	3.189E-01	5.084E-01	3.077E-02	5.674E-02	1.144E-02	2.212E-02	1.419E-05	2.849E-05
	2.188E-01	3.664E-01	2.005E-02	3.761E-02	7.321E-03	1.425E-02	8.997E-06	1.798E-05
	1.476E-01	2.569E-01	1.298E-02	2.467E-02	4.670E-03	9.142E-03	5.553E-06	1.135E-05
	9.828E-02	1.761E-01	8.357E-03	1.606E-02	2.972E-03	5.845E-03	3.525E-06	7.164E-06
	6.472E-02	1.187E-01	5.359E-03	1.038E-02	1.888E-03	3.726E-03	2.150E-06	4.521E-06
	4.226E-02	7.893E-02	3.425E-03	6.680E-03	1.198E-03	2.371E-03	1.438E-06	2.853E-06
	2.740E-02	5.191E-02	2.183E-03	4.280E-03	7.592E-04	1.506E-03	LI	2
	1.766E-02	3.385E-02	1.389E-03	2.734E-03	4.807E-04	9.550E-04	1.000E+00	0.000E+00
	1.134E-02	2.192E-02	8.821E-04	1.742E-03	3.041E-04	6.051E-04	1.000E+00	0.000E+00
	7.253E-03	1.412E-02	5.594E-04	1.108E-03	1.923E-04	3.830E-04	1.000E+00	0.000E+00
	4.627E-03	9.059E-03	3.543E-04	7.032E-04	1.215E-04	2.423E-04	1.000E+00	0.000E+00
	2.945E-03	5.791E-03	2.242E-04	4.459E-04	7.679E-05	1.532E-04	1.000E+00	0.000E+00
	1.871E-03	3.692E-03	1.417E-04	2.824E-04	4.847E-05	9.683E-05	1.000E+00	0.000E+00
	1.187E-03	2.349E-03	8.955E-05	1.787E-04	LI	1	4.348700E+04	1.000E+00
	7.521E-04	1.492E-03	5.660E-05	1.131E-04	2.000E+00	-1.043E-06	1.000E+00	0.000E+00
	4.762E-04	9.461E-04	3.573E-05	7.147E-05	2.000E+00	-3.708E-05	1.000E+00	0.000E+00
	3.012E-04	5.994E-04	2.236E-05	4.517E-05	2.000E+00	-6.033E-04	1.000E+00	0.000E+00
	1.905E-04	3.794E-04	1.414E-05	2.853E-05	2.001E+00	-5.276E-03	1.000E+00	0.000E+00
	1.203E-04	2.400E-04	8.897E-06	1.802E-05	2.004E+00	-2.825E-02	1.000E+00	0.000E+00
	7.602E-05	1.518E-04	5.491E-06	1.138E-05	2.018E+00	-1.034E-01	1.000E+00	-1.507E-14
	4.799E-05	9.591E-05	HE	2	2.060E+00	-2.857E-01	1.000E+00	-3.084E-11
	3.034E-05	6.060E-05	2.000E+00	0.000E+00	2.163E+00	-6.456E-01	1.000E+00	-1.303E-08
	1.909E-05	3.827E-05	2.000E+00	0.000E+00	2.374E+00	-1.227E+00	1.000E+00	-1.542E-06
	1.206E-05	2.417E-05	2.000E+00	0.000E+00	2.736E+00	-1.910E+00	1.000E+00	-6.397E-05
	7.553E-06	1.526E-05	2.000E+00	0.000E+00	3.234E+00	-2.327E+00	1.000E+00	-1.110E-03
	4.740E-06	9.633E-06	2.000E+00	0.000E+00	3.756E+00	-2.080E+00	1.001E+00	-9.572E-03
	2.972E-06	6.081E-06	2.000E+00	0.000E+00	4.134E+00	-1.100E+00	1.006E+00	-4.414E-02
HE	1	1.983050E+05	2.000E+00	0.000E+00	4.232E+00	2.743E-01	1.025E+00	-1.219E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.016E+00	1.554E+00	1.064E+00	-2.135E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	3.550E+00	2.400E+00	1.118E+00	-2.339E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.951E+00	2.726E+00	1.161E+00	-1.143E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-6.122E-16	2.327E+00	2.632E+00	1.161E+00	1.275E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.170E-12	1.758E+00	2.287E+00	1.099E+00	4.007E-01
	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.384E-09	1.281E+00	1.845E+00	9.811E-01	6.113E-01

8.265E-01	7.121E-01	1.519E-03	3.002E-03	2.886E+00	-1.991E+00	5.688E-01	6.932E-01
6.614E-01	7.075E-01	9.634E-04	1.909E-03	3.432E+00	-2.744E+00	4.219E-01	5.783E-01
5.063E-01	6.308E-01	6.103E-04	1.211E-03	4.132E+00	-3.255E+00	3.032E-01	4.532E-01
3.735E-01	5.199E-01	3.863E-04	7.679E-04	4.873E+00	-3.029E+00	2.123E-01	3.388E-01
2.672E-01	4.040E-01	2.443E-04	4.863E-04	5.453E+00	-1.861E+00	1.456E-01	2.442E-01
1.865E-01	3.000E-01	BE 1	7.519200E+04	5.682E+00	-7.194E-02	9.822E-02	1.711E-01
1.275E-01	2.152E-01	1.000E+00	-3.564E-10	5.486E+00	1.720E+00	6.536E-02	1.173E-01
8.583E-02	1.502E-01	1.000E+00	-7.702E-08	4.929E+00	3.008E+00	4.302E-02	7.900E-02
5.701E-02	1.027E-01	1.000E+00	-5.255E-06	4.155E+00	3.603E+00	2.807E-02	5.249E-02
3.748E-02	6.901E-02	1.000E+00	-1.435E-04	3.317E+00	3.593E+00	1.820E-02	3.450E-02
2.443E-02	4.578E-02	1.000E+00	-1.892E-03	2.530E+00	3.193E+00	1.173E-02	2.249E-02
1.582E-02	3.005E-02	1.002E+00	-1.401E-02	1.860E+00	2.618E+00	7.527E-03	1.456E-02
1.019E-02	1.957E-02	1.010E+00	-6.558E-02	1.326E+00	2.023E+00	4.814E-03	9.376E-03
6.536E-03	1.266E-02	1.039E+00	-2.139E-01	9.225E-01	1.496E+00	3.070E-03	6.013E-03
4.178E-03	8.145E-03	1.121E+00	-5.286E-01	6.293E-01	1.069E+00	1.954E-03	3.843E-03
2.664E-03	5.221E-03	1.300E+00	-1.067E+00	4.226E-01	7.434E-01	1.241E-03	2.450E-03
1.695E-03	3.335E-03	1.633E+00	-1.870E+00	2.802E-01	5.066E-01	7.871E-04	1.558E-03
1.076E-03	2.125E-03	2.181E+00	-2.924E+00	1.839E-01	3.397E-01	4.989E-04	9.895E-04
6.826E-04	1.352E-03	2.985E+00	-4.044E+00	1.197E-01	2.249E-01	3.159E-04	6.275E-04
4.323E-04	8.581E-04	4.015E+00	-4.794E+00	7.746E-02	1.474E-01	BE 4	1.755336E+06
2.736E-04	5.441E-04	5.122E+00	-4.641E+00	4.986E-02	9.589E-02	2.000E+00	0.000E+00
1.730E-04	3.447E-04	6.062E+00	-3.338E+00	3.196E-02	6.197E-02	2.000E+00	0.000E+00
1.093E-04	2.181E-04	6.593E+00	-1.179E+00	2.042E-02	3.985E-02	2.000E+00	0.000E+00
6.897E-05	1.380E-04	6.592E+00	1.155E+00	1.301E-02	2.552E-02	2.000E+00	0.000E+00
LI 3	9.874890E+05	6.099E+00	3.008E+00	8.276E-03	1.630E-02	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	5.270E+00	4.049E+00	5.255E-03	1.038E-02	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	4.296E+00	4.298E+00	3.332E-03	6.600E-03	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	3.335E+00	3.979E+00	2.111E-03	4.189E-03	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	2.486E+00	3.360E+00	1.336E-03	2.656E-03	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.794E+00	2.655E+00	8.451E-04	1.682E-03	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.260E+00	1.996E+00	5.343E-04	1.065E-03	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	8.664E-01	1.445E+00	3.376E-04	6.733E-04	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	5.854E-01	1.016E+00	2.133E-04	4.256E-04	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	3.901E-01	6.978E-01	1.346E-04	2.689E-04	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	2.571E-01	4.709E-01	8.503E-05	1.699E-04	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.679E-01	3.134E-01	5.369E-05	1.073E-04	2.000E+00	0.000E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.089E-01	2.062E-01	3.376E-05	6.775E-05	2.000E+00	-5.066E-16
2.000E+00	0.000E+00	7.026E-02	1.346E-01	2.134E-05	4.277E-05	2.000E+00	-1.868E-12
2.000E+00	0.000E+00	4.511E-02	8.718E-02	BE 3	1.241225E+06	2.000E+00	-1.230E-09
2.000E+00	-3.878E-14	2.886E-02	5.617E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.080E-07
2.000E+00	-5.753E-11	1.841E-02	3.604E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.185E-05
2.000E+00	-1.848E-08	1.172E-02	2.304E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.756E-04
2.000E+00	-1.766E-06	7.446E-03	1.469E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.001E-03
2.000E+00	-6.309E-05	4.724E-03	9.347E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.002E+00	-1.760E-02
2.000E+00	-9.899E-04	2.994E-03	5.937E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.010E+00	-5.648E-02
2.001E+00	-7.689E-03	1.895E-03	3.766E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.029E+00	-1.032E-01
2.005E+00	-3.374E-02	1.199E-03	2.386E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.053E+00	-8.496E-02
2.018E+00	-8.217E-02	7.584E-04	1.510E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.057E+00	7.960E-02
2.041E+00	-1.083E-01	4.787E-04	9.555E-04	1.000E+00	0.000E+00	2.005E+00	3.918E-01
2.060E+00	-2.388E-02	3.029E-04	6.042E-04	1.000E+00	0.000E+00	1.872E+00	7.558E-01
2.040E+00	2.211E-01	1.910E-04	3.818E-04	1.000E+00	0.000E+00	1.662E+00	1.048E+00
1.949E+00	5.750E-01	1.204E-04	2.412E-04	1.000E+00	0.000E+00	1.401E+00	1.192E+00
1.776E+00	9.168E-01	7.617E-05	1.524E-04	1.000E+00	0.000E+00	1.126E+00	1.181E+00
1.536E+00	1.140E+00	4.795E-05	9.622E-05	1.000E+00	0.000E+00	8.659E-01	1.059E+00
1.263E+00	1.204E+00	3.037E-05	6.075E-05	1.000E+00	-1.365E-14	6.422E-01	8.794E-01
9.925E-01	1.131E+00	1.880E-05	3.835E-05	1.000E+00	-2.893E-11	4.618E-01	6.885E-01
7.491E-01	9.733E-01	1.175E-05	2.421E-05	1.000E+00	-1.244E-08	3.237E-01	5.150E-01
5.467E-01	7.834E-01	BE 2	1.468820E+05	1.000E+00	-1.501E-06	2.223E-01	3.716E-01
3.879E-01	5.987E-01	2.000E+00	-1.508E-15	1.000E+00	-6.399E-05	1.501E-01	2.608E-01
2.690E-01	4.394E-01	2.000E+00	-4.125E-12	1.000E+00	-1.149E-03	9.997E-02	1.790E-01
1.831E-01	3.124E-01	2.000E+00	-2.113E-09	1.001E+00	-1.032E-02	6.586E-02	1.207E-01
1.227E-01	2.167E-01	2.000E+00	-2.862E-07	1.007E+00	-4.960E-02	4.301E-02	8.029E-02
8.128E-02	1.473E-01	2.000E+00	-1.347E-05	1.028E+00	-1.433E-01	2.789E-02	5.283E-02
5.330E-02	9.864E-02	2.000E+00	-2.738E-04	1.076E+00	-2.652E-01	1.799E-02	3.446E-02
3.468E-02	6.524E-02	2.000E+00	-2.858E-03	1.145E+00	-3.189E-01	1.155E-02	2.232E-02
2.243E-02	4.273E-02	2.002E+00	-1.756E-02	1.210E+00	-2.143E-01	7.389E-03	1.438E-02
1.443E-02	2.777E-02	2.011E+00	-7.083E-02	1.232E+00	4.290E-02	4.713E-03	9.227E-03
9.246E-03	1.794E-02	2.041E+00	-2.046E-01	1.186E+00	3.552E-01	3.000E-03	5.899E-03
5.907E-03	1.153E-02	2.115E+00	-4.548E-01	1.073E+00	6.109E-01	1.906E-03	3.761E-03
3.763E-03	7.384E-03	2.260E+00	-8.300E-01	9.139E-01	7.478E-01	1.209E-03	2.393E-03
2.393E-03	4.714E-03	2.506E+00	-1.333E+00	7.378E-01	7.639E-01	7.664E-04	1.520E-03

B	1	6.693000E+04	9.888E+00	-1.054E+01	3.939E-02	7.629E-02	2.000E+00	0.000E+00	
	5.921E+00	-7.780E-02	1.208E+01	-8.016E+00	2.518E-02	4.909E-02	2.000E+00	0.000E+00	
	5.937E+00	-6.245E-02	1.341E+01	-3.320E+00	1.605E-02	3.146E-02	2.000E+00	0.000E+00	
	5.950E+00	-4.905E-02	1.357E+01	1.891E+00	1.021E-02	2.010E-02	2.000E+00	0.000E+00	
	5.960E+00	-3.939E-02	1.262E+01	6.043E+00	6.486E-03	1.281E-02	2.000E+00	0.000E+00	
	5.969E+00	-3.146E-02	1.093E+01	8.374E+00	4.114E-03	8.145E-03	2.000E+00	0.000E+00	
	5.975E+00	-2.663E-02	8.902E+00	8.949E+00	2.606E-03	5.171E-03	2.000E+00	0.000E+00	
	5.982E+00	-3.366E-02	6.900E+00	8.287E+00	1.650E-03	3.279E-03	2.000E+00	0.000E+00	
	5.994E+00	-8.698E-02	5.134E+00	6.983E+00	1.044E-03	2.077E-03	2.000E+00	0.000E+00	
	6.031E+00	-2.696E-01	3.697E+00	5.503E+00	6.600E-04	1.315E-03	2.000E+00	0.000E+00	
	6.138E+00	-7.124E-01	2.592E+00	4.126E+00	4.170E-04	8.316E-04	2.000E+00	0.000E+00	
	6.389E+00	-1.533E+00	1.779E+00	2.979E+00	2.634E-04	5.257E-04	2.000E+00	0.000E+00	
	6.873E+00	-2.727E+00	1.200E+00	2.089E+00	1.664E-04	3.322E-04	2.000E+00	0.000E+00	
	7.658E+00	-4.083E+00	7.989E-01	1.433E+00	1.050E-04	2.099E-04	2.000E+00	0.000E+00	
	8.734E+00	-5.183E+00	5.260E-01	9.655E-01	B	4	2.091960E+06	2.000E+00	-8.916E-16
	9.984E+00	-5.502E+00	3.433E-01	6.417E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.921E-12	
	1.118E+01	-4.653E+00	2.225E-01	4.219E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.751E-09	
	1.203E+01	-2.598E+00	1.434E-01	2.750E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.750E-07	
	1.231E+01	2.806E-01	9.205E-02	1.780E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.475E-05	
	1.189E+01	3.292E+00	5.887E-02	1.147E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.262E-04	
	1.084E+01	5.719E+00	3.754E-02	7.353E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.401E-03	
	9.340E+00	7.119E+00	2.389E-02	4.700E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.003E+00	-1.922E-02	
	7.645E+00	7.437E+00	1.518E-02	2.996E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.011E+00	-5.962E-02	
	5.980E+00	6.913E+00	9.627E-03	1.906E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.031E+00	-1.050E-01	
	4.499E+00	5.902E+00	6.100E-03	1.210E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.054E+00	-7.959E-02	
	3.275E+00	4.723E+00	3.862E-03	7.674E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.056E+00	9.519E-02	
	2.320E+00	3.595E+00	2.443E-03	4.862E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.999E+00	4.141E-01	
	1.606E+00	2.632E+00	1.545E-03	3.077E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.861E+00	7.770E-01	
	1.092E+00	1.868E+00	9.763E-04	1.947E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.647E+00	1.061E+00	
	7.317E-01	1.294E+00	6.166E-04	1.231E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.384E+00	1.195E+00	
	4.843E-01	8.788E-01	3.898E-04	7.778E-04	1.000E+00	0.000E+00	1.109E+00	1.177E+00	
	3.175E-01	5.880E-01	2.461E-04	4.914E-04	1.000E+00	0.000E+00	8.509E-01	1.049E+00	
	2.065E-01	3.887E-01	1.552E-04	3.104E-04	1.000E+00	-1.932E-15	6.298E-01	8.675E-01	
	1.335E-01	2.545E-01	B	3	3.059310E+05	1.000E+00	-6.169E-12	4.521E-01	6.771E-01
	8.590E-02	1.654E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-3.667E-09	3.165E-01	5.052E-01	
	5.504E-02	1.068E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-5.750E-07	2.171E-01	3.639E-01	
	3.516E-02	6.865E-02	2.000E+00	-8.248E-15	1.000E+00	-3.060E-05	1.464E-01	2.549E-01	
	2.240E-02	4.396E-02	2.000E+00	-1.576E-11	1.000E+00	-6.660E-04	9.745E-02	1.747E-01	
	1.424E-02	2.806E-02	2.000E+00	-6.073E-09	1.001E+00	-7.048E-03	6.416E-02	1.177E-01	
	9.043E-03	1.787E-02	2.000E+00	-6.558E-07	1.005E+00	-3.913E-02	4.188E-02	7.826E-02	
	5.733E-03	1.136E-02	2.000E+00	-2.579E-05	1.023E+00	-1.283E-01	2.715E-02	5.146E-02	
	3.630E-03	7.209E-03	2.000E+00	-4.545E-04	1.068E+00	-2.678E-01	1.750E-02	3.355E-02	
	2.298E-03	4.570E-03	2.000E+00	-4.234E-03	1.144E+00	-3.684E-01	1.124E-02	2.173E-02	
	1.454E-03	2.894E-03	2.003E+00	-2.377E-02	1.226E+00	-3.161E-01	7.187E-03	1.399E-02	
	9.181E-04	1.831E-03	2.015E+00	-8.927E-02	1.275E+00	-8.156E-02	4.584E-03	8.976E-03	
	5.787E-04	1.158E-03	2.051E+00	-2.436E-01	1.256E+00	2.510E-01	2.917E-03	5.738E-03	
	3.649E-04	7.321E-04	2.136E+00	-5.156E-01	1.162E+00	5.560E-01	1.853E-03	3.658E-03	
	2.294E-04	4.626E-04	2.297E+00	-8.936E-01	1.009E+00	7.466E-01	C	1	9.087800E+04
	1.451E-04	2.922E-04	2.552E+00	-1.331E+00	8.281E-01	8.032E-01	8.676E+00	-3.169E-01	
	9.122E-05	1.846E-04	2.912E+00	-1.805E+00	6.472E-01	7.540E-01	8.741E+00	-2.562E-01	
	5.740E-05	1.165E-04	3.390E+00	-2.368E+00	4.855E-01	6.442E-01	8.795E+00	-2.171E-01	
	3.653E-05	7.357E-05	4.012E+00	-3.044E+00	3.521E-01	5.139E-01	8.844E+00	-2.187E-01	
B	2	2.028950E+05	4.781E+00	-3.566E+00	2.484E-01	3.893E-01	8.902E+00	-2.942E-01	
	1.000E+00	0.000E+00	5.601E+00	-3.402E+00	1.714E-01	2.835E-01	8.988E+00	-4.724E-01	
	1.000E+00	-3.502E-14	6.268E+00	-2.227E+00	1.161E-01	2.002E-01	9.127E+00	-7.552E-01	
	1.000E+00	-5.371E-11	6.567E+00	-2.866E-01	7.755E-02	1.380E-01	9.341E+00	-1.113E+00	
	1.000E+00	-1.738E-08	6.392E+00	1.764E+00	5.120E-02	9.343E-02	9.643E+00	-1.510E+00	
	1.000E+00	-1.634E-06	5.794E+00	3.318E+00	3.349E-02	6.231E-02	1.004E+01	-1.940E+00	
	1.000E+00	-5.753E-05	4.924E+00	4.101E+00	2.175E-02	4.108E-02	1.054E+01	-2.485E+00	
	1.000E+00	-9.289E-04	3.960E+00	4.172E+00	1.404E-02	2.684E-02	1.121E+01	-3.335E+00	
	1.001E+00	-8.074E-03	3.040E+00	3.760E+00	9.021E-03	1.741E-02	1.211E+01	-4.593E+00	
	1.006E+00	-4.291E-02	2.246E+00	3.115E+00	5.775E-03	1.123E-02	1.333E+01	-5.948E+00	
	1.026E+00	-1.546E-01	1.609E+00	2.427E+00	3.685E-03	7.208E-03	1.480E+01	-6.650E+00	
	1.088E+00	-4.099E-01	1.123E+00	1.806E+00	2.347E-03	4.611E-03	1.629E+01	-5.965E+00	
	1.230E+00	-8.597E-01	7.685E-01	1.296E+00	1.491E-03	2.941E-03	1.742E+01	-3.687E+00	
	1.500E+00	-1.521E+00	5.173E-01	9.053E-01	9.466E-04	1.872E-03	1.789E+01	-2.473E-01	
	1.949E+00	-2.427E+00	3.436E-01	6.188E-01	B	5	2.743025E+06	1.751E+01	3.555E+00
	2.648E+00	-3.723E+00	2.259E-01	4.159E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.629E+01	6.906E+00	
	3.713E+00	-5.652E+00	1.472E-01	2.759E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.441E+01	9.212E+00	
	5.297E+00	-8.150E+00	9.535E-02	1.811E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.215E+01	1.023E+01	
	7.440E+00	-1.029E+01	6.142E-02	1.179E-01	2.000E+00	0.000E+00	9.793E+00	1.006E+01	

7.581E+00	9.037E+00	1.930E-02	3.821E-02	2.000E+00	-2.539E-03	1.089E+00	-3.210E-01
5.665E+00	7.563E+00	1.223E-02	2.426E-02	2.002E+00	-1.603E-02	1.175E+00	-4.088E-01
4.107E+00	5.982E+00	7.744E-03	1.539E-02	2.010E+00	-6.606E-02	1.263E+00	-3.187E-01
2.901E+00	4.522E+00	4.899E-03	9.748E-03	2.038E+00	-1.940E-01	1.307E+00	-4.471E-02
2.006E+00	3.296E+00	3.097E-03	6.171E-03	2.109E+00	-4.356E-01	1.277E+00	3.086E-01
1.363E+00	2.334E+00	1.956E-03	3.903E-03	2.248E+00	-7.897E-01	1.169E+00	6.114E-01
9.125E-01	1.614E+00	1.236E-03	2.468E-03	2.477E+00	-1.209E+00	1.006E+00	7.860E-01
6.039E-01	1.096E+00	7.808E-04	1.560E-03	2.804E+00	-1.625E+00	8.180E-01	8.234E-01
3.958E-01	7.331E-01	4.926E-04	9.853E-04	3.223E+00	-2.010E+00	6.344E-01	7.588E-01
2.575E-01	4.846E-01	C 3	3.861600E+05	3.733E+00	-2.433E+00	4.728E-01	6.396E-01
1.665E-01	3.173E-01	1.000E+00	0.000E+00	4.355E+00	-3.001E+00	3.410E-01	5.050E-01
1.071E-01	2.061E-01	1.000E+00	0.000E+00	5.116E+00	-3.572E+00	2.395E-01	3.795E-01
6.862E-02	1.331E-01	1.000E+00	-5.993E-16	5.961E+00	-3.632E+00	1.646E-01	2.746E-01
4.383E-02	8.559E-02	1.000E+00	-2.169E-12	6.711E+00	-2.695E+00	1.112E-01	1.930E-01
2.793E-02	5.480E-02	1.000E+00	-1.389E-09	7.129E+00	-8.187E-01	7.411E-02	1.326E-01
1.776E-02	3.499E-02	1.000E+00	-2.244E-07	7.062E+00	1.395E+00	4.884E-02	8.947E-02
1.127E-02	2.228E-02	1.000E+00	-1.215E-05	6.516E+00	3.240E+00	3.190E-02	5.953E-02
7.148E-03	1.416E-02	1.000E+00	-2.762E-04	5.630E+00	4.310E+00	2.069E-02	3.918E-02
4.526E-03	8.990E-03	1.000E+00	-3.150E-03	4.593E+00	4.573E+00	1.334E-02	2.556E-02
2.863E-03	5.699E-03	1.003E+00	-2.077E-02	3.570E+00	4.242E+00	8.566E-02	1.656E-02
1.810E-03	3.609E-03	1.014E+00	-8.869E-02	2.664E+00	3.589E+00	5.480E-03	1.067E-02
1.143E-03	2.284E-03	1.052E+00	-2.688E-01	1.924E+00	2.840E+00	3.496E-03	6.843E-03
7.218E-04	1.444E-03	1.151E+00	-6.241E-01	1.353E+00	2.138E+00	2.225E-03	4.375E-03
4.554E-04	9.130E-04	1.355E+00	-1.185E+00	9.304E-01	1.549E+00	C 6	3.949956E+06
2.876E-04	5.769E-04	1.712E+00	-1.950E+00	6.290E-01	1.090E+00	2.000E+00	0.000E+00
1.804E-04	3.645E-04	2.270E+00	-2.931E+00	4.193E-01	7.494E-01	2.000E+00	0.000E+00
1.117E-04	2.302E-04	3.085E+00	-4.223E+00	2.764E-01	5.060E-01	2.000E+00	0.000E+00
7.117E-05	1.453E-04	4.260E+00	-6.117E+00	1.806E-01	3.368E-01	2.000E+00	0.000E+00
C 2	1.966590E+05	5.978E+00	-8.971E+00	1.171E-01	2.217E-01	2.000E+00	0.000E+00
5.695E+00	-2.932E-01	8.442E+00	-1.242E+01	7.557E-02	1.447E-01	2.000E+00	0.000E+00
5.756E+00	-2.368E-01	1.161E+01	-1.475E+01	4.852E-02	9.376E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.805E+00	-1.905E-01	1.498E+01	-1.380E+01	3.105E-02	6.042E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.844E+00	-1.529E-01	1.767E+01	-8.993E+00	1.981E-02	3.877E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.876E+00	-1.225E-01	1.894E+01	-1.873E+00	1.261E-02	2.479E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.901E+00	-9.791E-02	1.855E+01	5.070E+00	8.011E-03	1.581E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.921E+00	-7.841E-02	1.676E+01	9.971E+00	5.083E-03	1.006E-02	2.000E+00	0.000E+00
5.937E+00	-6.538E-02	1.416E+01	1.224E+01	3.221E-03	6.388E-03	2.000E+00	0.000E+00
5.953E+00	-7.127E-02	1.130E+01	1.228E+01	2.040E-03	4.052E-03	2.000E+00	0.000E+00
5.975E+00	-1.379E-01	8.612E+00	1.092E+01	1.291E-03	2.567E-03	2.000E+00	0.000E+00
6.027E+00	-3.484E-01	6.320E+00	8.938E+00	8.161E-04	1.625E-03	2.000E+00	0.000E+00
6.154E+00	-8.078E-01	4.500E+00	6.895E+00	5.159E-04	1.028E-03	2.000E+00	0.000E+00
6.425E+00	-1.606E+00	3.127E+00	5.087E+00	3.259E-04	6.501E-04	2.000E+00	0.000E+00
6.926E+00	-2.819E+00	2.130E+00	3.627E+00	C 5	3.162450E+06	2.000E+00	0.000E+00
7.767E+00	-4.608E+00	1.429E+00	2.520E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00
9.120E+00	-7.343E+00	9.467E-01	1.715E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.274E-14
1.125E+01	-1.134E+01	6.209E-01	1.149E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-5.033E-11
1.440E+01	-1.603E+01	4.040E-01	7.599E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.663E-08
1.852E+01	-1.932E+01	2.613E-01	4.978E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.625E-06
2.299E+01	-1.864E+01	1.681E-01	3.235E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-5.913E-05
2.671E+01	-1.290E+01	1.077E-01	2.090E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-9.423E-04
2.865E+01	-3.586E+00	6.881E-02	1.343E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.001E+00	-7.418E-03
2.833E+01	6.229E+00	4.384E-02	8.602E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.005E+00	-3.294E-02
2.596E+01	1.378E+01	2.788E-02	5.492E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.018E+00	-8.113E-02
2.226E+01	1.779E+01	1.770E-02	3.497E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.041E+00	-1.085E-01
1.802E+01	1.850E+01	1.122E-02	2.223E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.059E+00	-2.722E-02
1.392E+01	1.690E+01	7.108E-03	1.411E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.041E+00	2.146E-01
1.033E+01	1.414E+01	4.498E-03	8.944E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.952E+00	5.674E-01
7.428E+00	1.109E+01	2.845E-03	5.664E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.780E+00	9.107E-01
5.204E+00	8.298E+00	1.798E-03	3.584E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.542E+00	1.137E+00
3.570E+00	5.983E+00	1.136E-03	2.267E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.269E+00	1.204E+00
2.408E+00	4.193E+00	7.173E-04	1.433E-03	1.000E+00	0.000E+00	9.979E-01	1.133E+00
1.602E+00	2.874E+00	C 4	5.201780E+05	1.000E+00	0.000E+00	7.538E-01	9.770E-01
1.055E+00	1.936E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.518E-14	5.504E-01	7.873E-01
6.883E-01	1.287E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-3.170E-11	3.908E-01	6.023E-01
4.461E-01	8.459E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.342E-08	2.711E-01	4.423E-01
2.876E-01	5.514E-01	2.000E+00	-9.057E-16	1.000E+00	-1.603E-06	1.846E-01	3.147E-01
1.846E-01	3.570E-01	2.000E+00	-2.759E-12	1.000E+00	-6.850E-05	1.238E-01	2.183E-01
1.180E-01	2.299E-01	2.000E+00	-1.539E-09	1.000E+00	-1.247E-03	8.198E-02	1.485E-01
7.528E-02	1.474E-01	2.000E+00	-2.231E-07	1.001E+00	-1.141E-02	5.377E-02	9.948E-02
4.790E-02	9.423E-02	2.000E+00	-1.108E-05	1.008E+00	-5.624E-02	3.499E-02	6.580E-02
3.043E-02	6.066E-02	2.000E+00	-2.352E-04	1.032E+00	-1.672E-01	2.263E-02	4.311E-02

1.456E-02	2.802E-02	1.223E+01	-4.501E+00	4.340E+00	7.449E+00	2.000E+00	0.000E+00
9.332E-03	1.810E-02	1.349E+01	-6.740E+00	2.903E+00	5.150E+00	2.000E+00	0.000E+00
5.961E-03	1.164E-02	1.547E+01	-1.074E+01	1.919E+00	3.493E+00	2.000E+00	0.000E+00
3.799E-03	7.453E-03	1.857E+01	-1.641E+01	1.256E+00	2.333E+00	2.000E+00	0.000E+00
N 1	1.173450E+05	2.302E+01	-2.193E+01	8.164E-01	1.540E+00	2.000E+00	-1.229E-15
4.000E+00	-1.055E-08	2.842E+01	-2.418E+01	5.273E-01	1.007E+00	2.000E+00	-3.510E-12
4.000E+00	-1.129E-06	3.370E+01	-2.065E+01	3.390E-01	6.535E-01	2.000E+00	-1.861E-09
4.000E+00	-4.411E-05	3.748E+01	-1.136E+01	2.171E-01	4.217E-01	2.000E+00	-2.590E-07
4.000E+00	-7.744E-04	3.870E+01	9.581E-01	1.386E-01	2.709E-01	2.000E+00	-1.246E-05
4.001E+00	-7.222E-03	3.710E+01	1.257E+01	8.826E-02	1.733E-01	2.000E+00	-2.576E-04
4.005E+00	-4.092E-02	3.319E+01	2.066E+01	5.610E-02	1.106E-01	2.000E+00	-2.725E-03
4.026E+00	-1.569E-01	2.793E+01	2.428E+01	3.561E-02	7.040E-02	2.002E+00	-1.693E-02
4.091E+00	-4.428E-01	2.230E+01	2.407E+01	2.257E-02	4.474E-02	2.011E+00	-6.888E-02
4.249E+00	-9.811E-01	1.704E+01	2.137E+01	1.429E-02	2.839E-02	2.040E+00	-2.003E-01
4.564E+00	-1.793E+00	1.254E+01	1.755E+01	9.047E-03	1.799E-02	2.112E+00	-4.459E-01
5.091E+00	-2.813E+00	8.964E+00	1.360E+01	5.721E-03	1.139E-02	2.254E+00	-8.032E-01
5.868E+00	-3.952E+00	6.249E+00	1.008E+01	3.616E-03	7.207E-03	2.487E+00	-1.223E+00
6.919E+00	-5.203E+00	4.271E+00	7.219E+00	2.285E-03	4.558E-03	2.816E+00	-1.630E+00
8.272E+00	-6.542E+00	2.873E+00	5.035E+00	N 4	6.248510E+05	3.232E+00	-1.966E+00
9.912E+00	-7.607E+00	1.907E+00	3.438E+00	1.000E+00	0.000E+00	3.717E+00	-2.249E+00
1.170E+01	-7.670E+00	1.253E+00	2.310E+00	1.000E+00	0.000E+00	4.273E+00	-2.606E+00
1.332E+01	-6.189E+00	8.169E-01	1.531E+00	1.000E+00	0.000E+00	4.932E+00	-3.145E+00
1.444E+01	-3.282E+00	5.289E-01	1.005E+00	1.000E+00	-2.688E-16	5.720E+00	-3.648E+00
1.478E+01	3.598E-01	3.406E-01	6.543E-01	1.000E+00	-1.152E-12	6.564E+00	-3.532E+00
1.428E+01	3.872E+00	2.185E-01	4.232E-01	1.000E+00	-8.434E-10	7.263E+00	-2.355E+00
1.306E+01	6.581E+00	1.397E-01	2.723E-01	1.000E+00	-1.516E-07	7.579E+00	-2.917E-01
1.134E+01	8.151E+00	8.903E-02	1.745E-01	1.000E+00	-8.939E-06	7.382E+00	1.973E+00
9.392E+00	8.585E+00	5.663E-02	1.115E-01	1.000E+00	-2.173E-04	6.709E+00	3.745E+00
7.455E+00	8.116E+00	3.597E-02	7.103E-02	1.000E+00	-2.614E-03	5.723E+00	4.675E+00
5.698E+00	7.077E+00	2.281E-02	4.517E-02	1.002E+00	-1.798E-02	4.619E+00	4.795E+00
4.214E+00	5.794E+00	1.445E-02	2.868E-02	1.012E+00	-7.941E-02	3.558E+00	4.351E+00
3.030E+00	4.508E+00	9.149E-03	1.818E-02	1.047E+00	-2.472E-01	2.636E+00	3.626E+00
2.127E+00	3.367E+00	5.786E-03	1.152E-02	1.139E+00	-5.858E-01	1.893E+00	2.837E+00
1.463E+00	2.432E+00	3.657E-03	7.290E-03	1.332E+00	-1.129E+00	1.324E+00	2.118E+00
9.904E-01	1.711E+00	2.312E-03	4.611E-03	1.675E+00	-1.878E+00	9.076E-01	1.525E+00
6.612E-01	1.177E+00	1.458E-03	2.915E-03	2.213E+00	-2.826E+00	6.117E-01	1.067E+00
4.365E-01	7.962E-01	9.203E-04	1.842E-03	2.993E+00	-3.989E+00	4.068E-01	7.308E-01
2.856E-01	5.310E-01	N 3	3.826260E+05	4.072E+00	-5.455E+00	2.676E-01	4.919E-01
1.855E-01	3.502E-01	5.224E+00	-6.956E-01	5.553E+00	-7.561E+00	1.746E-01	3.267E-01
1.198E-01	2.289E-01	5.370E+00	-5.776E-01	7.643E+00	-1.080E+01	1.131E-01	2.146E-01
7.702E-02	1.485E-01	5.491E+00	-4.753E-01	1.059E+01	-1.484E+01	7.290E-02	1.399E-01
4.932E-02	9.582E-02	5.590E+00	-3.882E-01	1.438E+01	-1.762E+01	4.678E-02	9.052E-02
3.149E-02	6.154E-02	5.671E+00	-3.153E-01	1.840E+01	-1.648E+01	2.991E-02	5.828E-02
2.005E-02	3.938E-02	5.736E+00	-2.549E-01	2.161E+01	-1.067E+01	1.907E-02	3.736E-02
1.275E-02	2.513E-02	5.789E+00	-2.054E-01	2.310E+01	-2.048E+00	1.214E-02	2.388E-02
8.088E-03	1.600E-02	5.831E+00	-1.651E-01	2.257E+01	6.341E+00	7.709E-03	1.522E-02
5.127E-03	1.017E-02	5.866E+00	-1.339E-01	2.037E+01	1.224E+01	4.890E-03	9.679E-03
3.246E-03	6.451E-03	5.894E+00	-1.198E-01	1.718E+01	1.494E+01	3.098E-03	6.146E-03
2.053E-03	4.088E-03	5.925E+00	-1.550E-01	1.370E+01	1.494E+01	1.961E-03	3.898E-03
1.296E-03	2.589E-03	5.975E+00	-3.122E-01	1.043E+01	1.326E+01	1.241E-03	2.469E-03
8.195E-04	1.638E-03	6.085E+00	-6.928E-01	7.650E+00	1.084E+01	7.845E-04	1.563E-03
5.161E-04	1.036E-03	6.318E+00	-1.387E+00	5.444E+00	8.353E+00	N 6	4.452800E+06
3.264E-04	6.547E-04	6.752E+00	-2.444E+00	3.781E+00	6.158E+00	1.000E+00	0.000E+00
2.048E-04	4.137E-04	7.473E+00	-3.880E+00	2.575E+00	4.388E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.293E-04	2.613E-04	8.575E+00	-5.790E+00	1.727E+00	3.047E+00	1.000E+00	0.000E+00
8.159E-05	1.650E-04	1.021E+01	-8.608E+00	1.144E+00	2.073E+00	1.000E+00	0.000E+00
N 2	2.388470E+05	1.268E+01	-1.326E+01	7.499E-01	1.388E+00	1.000E+00	0.000E+00
8.073E+00	-8.620E-01	1.650E+01	-2.027E+01	4.879E-01	9.180E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.253E+00	-7.051E-01	2.207E+01	-2.785E+01	3.155E-01	6.012E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.400E+00	-5.736E-01	2.903E+01	-3.152E+01	2.029E-01	3.907E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.519E+00	-4.674E-01	3.596E+01	-2.726E+01	1.300E-01	2.523E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.618E+00	-3.936E-01	4.096E+01	-1.513E+01	8.306E-02	1.622E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.705E+00	-3.746E-01	4.264E+01	6.889E-01	5.292E-02	1.038E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.797E+00	-4.435E-01	4.077E+01	1.491E+01	3.365E-02	6.629E-02	1.000E+00	0.000E+00
8.918E+00	-6.241E-01	3.616E+01	2.416E+01	2.136E-02	4.222E-02	1.000E+00	0.000E+00
9.093E+00	-9.106E-01	3.009E+01	2.774E+01	1.354E-02	2.683E-02	1.000E+00	0.000E+00
9.343E+00	-1.272E+00	2.373E+01	2.686E+01	8.579E-03	1.703E-02	1.000E+00	0.000E+00
9.682E+00	-1.676E+00	1.792E+01	2.335E+01	5.430E-03	1.079E-02	1.000E+00	0.000E+00
1.012E+01	-2.116E+00	1.305E+01	1.883E+01	3.434E-03	6.836E-03	1.000E+00	0.000E+00
1.066E+01	-2.627E+00	9.241E+00	1.436E+01	2.171E-03	4.326E-03	1.000E+00	0.000E+00
1.134E+01	-3.325E+00	6.392E+00	1.051E+01	N 5	7.895330E+05	1.000E+00	0.000E+00

1.000E+00	0.000E+00	8.324E-01	1.036E+00	4.000E+00	-2.862E-03	6.083E+01	-1.277E+01
1.000E+00	-2.246E-16	6.144E-01	8.526E-01	4.002E+00	-1.994E-02	6.115E+01	9.697E+00
1.000E+00	-1.129E-12	4.401E-01	6.629E-01	4.013E+00	-8.984E-02	5.672E+01	2.760E+01
1.000E+00	-9.578E-10	3.076E-01	4.931E-01	4.054E+00	-2.877E-01	4.905E+01	3.764E+01
1.000E+00	-1.992E-07	2.107E-01	3.543E-01	4.163E+00	-7.047E-01	3.998E+01	4.008E+01
1.000E+00	-1.343E-05	1.419E-01	2.478E-01	4.399E+00	-1.395E+00	3.101E+01	3.711E+01
1.000E+00	-3.584E-04	9.438E-02	1.696E-01	4.824E+00	-2.327E+00	2.310E+01	3.130E+01
1.000E+00	-4.414E-03	6.210E-02	1.141E-01	5.481E+00	-3.385E+00	1.665E+01	2.471E+01
1.004E+00	-2.929E-02	4.051E-02	7.579E-02	6.382E+00	-4.429E+00	1.169E+01	1.855E+01
1.018E+00	-1.100E-01	2.625E-02	4.980E-02	7.517E+00	-5.432E+00	8.032E+00	1.342E+01
1.060E+00	-2.597E-01	1.692E-02	3.245E-02	8.901E+00	-6.687E+00	5.424E+00	9.422E+00
1.138E+00	-4.054E-01	1.086E-02	2.100E-02	1.067E+01	-8.961E+00	3.613E+00	6.469E+00
1.236E+00	-4.154E-01	6.941E-03	1.352E-02	1.316E+01	-1.297E+01	2.380E+00	4.363E+00
1.313E+00	-2.199E-01	0	1	1.674E+01	-1.812E+01	1.554E+00	2.902E+00
1.326E+00	1.218E-01	8.222E+00	-6.950E-01	2.141E+01	-2.202E+01	1.008E+00	1.909E+00
1.256E+00	4.756E-01	8.368E+00	-5.778E-01	2.656E+01	-2.177E+01	6.498E-01	1.245E+00
1.115E+00	7.280E-01	8.489E+00	-4.762E-01	3.101E+01	-1.606E+01	4.171E-01	8.065E-01
9.320E-01	8.358E-01	8.589E+00	-3.917E-01	3.363E+01	-6.150E+00	2.668E-01	5.195E-01
7.396E-01	8.171E-01	8.671E+00	-3.318E-01	3.376E+01	4.947E+00	1.702E-01	3.333E-01
5.618E-01	7.180E-01	8.745E+00	-3.176E-01	3.150E+01	1.417E+01	1.083E-01	2.130E-01
4.116E-01	5.845E-01	8.824E+00	-3.828E-01	2.751E+01	1.976E+01	6.882E-02	1.358E-01
2.927E-01	4.495E-01	8.929E+00	-5.547E-01	2.269E+01	2.154E+01	4.366E-02	8.641E-02
2.033E-01	3.311E-01	9.087E+00	-8.310E-01	1.782E+01	2.040E+01	2.767E-02	5.488E-02
1.385E-01	2.359E-01	9.317E+00	-1.175E+00	1.343E+01	1.755E+01	1.752E-02	3.481E-02
9.287E-02	1.638E-01	9.630E+00	-1.539E+00	9.781E+00	1.410E+01	1.108E-02	2.205E-02
6.152E-02	1.115E-01	1.003E+01	-1.919E+00	6.927E+00	1.074E+01	7.008E-03	1.396E-02
4.035E-02	7.466E-02	1.052E+01	-2.407E+00	4.796E+00	7.865E+00	4.428E-03	8.831E-03
2.626E-02	4.938E-02	1.115E+01	-3.097E+00	3.260E+00	5.580E+00	0	4
1.698E-02	3.235E-02	1.195E+01	-3.812E+00	2.183E+00	3.863E+00	4.478E+00	-1.186E+00
1.092E-02	2.102E-02	1.286E+01	-3.968E+00	1.444E+00	2.623E+00	4.735E+00	-1.040E+00
7.000E-03	1.358E-02	1.369E+01	-2.976E+00	9.464E-01	1.754E+00	4.957E+00	-8.932E-01
4.472E-03	8.730E-03	1.414E+01	-7.903E-01	6.154E-01	1.159E+00	5.147E+00	-7.549E-01
N	7	5.376329E+06	1.400E+01	3.978E-01	7.586E-01	5.306E+00	-6.300E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.321E+01	4.753E+00	2.558E-01	4.927E-01	5.438E+00	-5.204E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.187E+01	6.763E+00	1.639E-01	3.181E-01	5.547E+00	-4.265E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.017E+01	7.809E+00	1.047E-01	2.044E-01	5.636E+00	-3.472E-01
2.000E+00	0.000E+00	8.344E+00	7.923E+00	6.668E-02	1.309E-01	5.708E+00	-2.814E-01
2.000E+00	0.000E+00	6.578E+00	7.324E+00	4.239E-02	8.354E-02	5.766E+00	-2.289E-01
2.000E+00	0.000E+00	5.004E+00	6.299E+00	2.691E-02	5.319E-02	5.815E+00	-1.977E-01
2.000E+00	0.000E+00	3.689E+00	5.112E+00	1.706E-02	3.381E-02	5.861E+00	-2.212E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.647E+00	3.956E+00	1.080E-02	2.145E-02	5.926E+00	-3.731E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.856E+00	2.945E+00	6.836E-03	1.360E-02	6.051E+00	-7.541E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.276E+00	2.124E+00	4.324E-03	8.612E-03	6.298E+00	-1.452E+00
2.000E+00	0.000E+00	8.636E-01	1.492E+00	2.732E-03	5.449E-03	6.747E+00	-2.511E+00
2.000E+00	0.000E+00	5.765E-01	1.026E+00	1.726E-03	3.446E-03	7.482E+00	-3.933E+00
2.000E+00	0.000E+00	3.806E-01	6.941E-01	1.089E-03	2.178E-03	8.586E+00	-5.717E+00
2.000E+00	0.000E+00	2.491E-01	4.629E-01	0	3	1.015E+01	-7.988E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.618E-01	3.053E-01	7.025E+00	-1.666E+00	1.235E+01	-1.137E+01
2.000E+00	0.000E+00	1.045E-01	1.996E-01	7.379E+00	-1.416E+00	1.558E+01	-1.726E+01
2.000E+00	0.000E+00	6.719E-02	1.295E-01	7.678E+00	-1.187E+00	2.057E+01	-2.654E+01
2.000E+00	0.000E+00	4.303E-02	8.358E-02	7.928E+00	-9.849E-01	2.788E+01	-3.665E+01
2.000E+00	0.000E+00	2.747E-02	5.369E-02	8.134E+00	-8.118E-01	3.702E+01	-4.126E+01
2.000E+00	0.000E+00	1.750E-02	3.436E-02	8.305E+00	-6.749E-01	4.603E+01	-3.503E+01
2.000E+00	0.000E+00	1.112E-02	2.193E-02	8.449E+00	-5.936E-01	5.235E+01	-1.853E+01
2.000E+00	-1.790E-15	7.060E-03	1.396E-02	8.585E+00	-6.002E-01	5.424E+01	2.229E+00
2.000E+00	-5.066E-12	4.475E-03	8.872E-03	8.735E+00	-7.221E-01	5.154E+01	2.031E+01
2.000E+00	-2.706E-09	2.834E-03	5.630E-03	8.926E+00	-9.604E-01	4.541E+01	3.161E+01
2.000E+00	-3.878E-07	1.793E-03	3.568E-03	9.184E+00	-1.289E+00	3.755E+01	3.559E+01
2.000E+00	-1.932E-05	1.133E-03	2.260E-03	9.524E+00	-1.675E+00	2.945E+01	3.400E+01
2.000E+00	-4.012E-04	7.137E-04	1.430E-03	9.959E+00	-2.106E+00	2.213E+01	2.927E+01
2.000E+00	-3.964E-03	4.520E-04	9.042E-04	1.050E+01	-2.603E+00	1.606E+01	2.342E+01
2.003E+00	-2.062E-02	2.851E-04	5.715E-04	1.117E+01	-3.243E+00	1.133E+01	1.776E+01
2.012E+00	-6.360E-02	1.799E-04	3.611E-04	1.201E+01	-4.171E+00	7.813E+00	1.293E+01
2.032E+00	-1.068E-01	1.113E-04	2.281E-04	1.313E+01	-5.626E+00	5.293E+00	9.132E+00
2.055E+00	-7.201E-02	7.075E-05	1.441E-04	1.469E+01	-8.146E+00	3.534E+00	6.295E+00
2.054E+00	1.156E-01	0	2	1.706E+01	-1.296E+01	2.332E+00	4.259E+00
1.991E+00	4.423E-01	4.000E+00	-1.201E-12	2.095E+01	-2.152E+01	1.525E+00	2.839E+00
1.847E+00	8.032E-01	4.000E+00	-8.912E-10	2.721E+01	-3.313E+01	9.901E-01	1.871E+00
1.628E+00	1.077E+00	4.000E+00	-1.620E-07	3.607E+01	-4.295E+01	6.390E-01	1.222E+00
1.363E+00	1.199E+00	4.000E+00	-9.631E-06	4.632E+01	-4.411E+01	4.105E-01	7.925E-01
1.088E+00	1.170E+00	4.000E+00	-2.359E-04	5.543E+01	-3.309E+01	2.628E-01	5.110E-01

1.677E-01	3.280E-01	2.000E+00	-4.444E-04	1.013E+00	-8.424E-02	2.815E-02	5.329E-02
1.068E-01	2.098E-01	2.000E+00	-4.161E-03	1.047E+00	-2.238E-01	1.815E-02	3.476E-02
6.785E-02	1.338E-01	2.003E+00	-2.346E-02	1.118E+00	-3.901E-01	1.166E-02	2.252E-02
4.305E-02	8.516E-02	2.015E+00	-8.836E-02	1.219E+00	-4.531E-01	F 1	1.405540E+05
2.729E-02	5.410E-02	2.051E+00	-2.417E-01	1.311E+00	-3.114E-01	5.212E+00	-6.071E-01
1.728E-02	3.432E-02	2.135E+00	-5.126E-01	1.348E+00	9.693E-03	5.343E+00	-5.346E-01
1.093E-02	2.175E-02	2.295E+00	-8.884E-01	1.302E+00	3.832E-01	5.458E+00	-4.609E-01
6.913E-03	1.377E-02	2.548E+00	-1.311E+00	1.178E+00	6.790E-01	5.556E+00	-3.907E-01
0 5	9.187020E+05	2.896E+00	-1.705E+00	1.001E+00	8.316E-01	5.638E+00	-3.268E-01
1.000E+00	0.000E+00	3.326E+00	-2.008E+00	8.055E-01	8.454E-01	5.707E+00	-2.704E-01
1.000E+00	0.000E+00	3.814E+00	-2.218E+00	6.189E-01	7.629E-01	5.764E+00	-2.219E-01
1.000E+00	0.000E+00	4.348E+00	-2.436E+00	4.577E-01	6.331E-01	5.810E+00	-1.809E-01
1.000E+00	0.000E+00	4.950E+00	-2.835E+00	3.281E-01	4.939E-01	5.847E+00	-1.467E-01
1.000E+00	-8.219E-16	5.667E+00	-3.398E+00	2.292E-01	3.678E-01	5.878E+00	-1.185E-01
1.000E+00	-2.783E-12	6.493E+00	-3.672E+00	1.569E-01	2.643E-01	5.902E+00	-9.652E-02
1.000E+00	-1.690E-09	7.287E+00	-3.035E+00	1.057E-01	1.847E-01	5.923E+00	-9.152E-02
1.000E+00	-2.618E-07	7.806E+00	-1.315E+00	7.022E-02	1.264E-01	5.950E+00	-1.604E-01
1.000E+00	-1.372E-05	7.846E+00	9.959E-01	4.617E-02	8.497E-02	6.013E+00	-4.320E-01
1.000E+00	-3.036E-04	7.362E+00	3.125E+00	3.010E-02	5.639E-02	6.170E+00	-9.723E-01
1.000E+00	-3.389E-03	6.466E+00	4.512E+00	1.950E-02	3.703E-02	6.463E+00	-1.531E+00
1.003E+00	-2.198E-02	5.353E+00	5.012E+00	1.256E-02	2.411E-02	6.837E+00	-1.592E+00
1.014E+00	-9.265E-02	4.213E+00	4.794E+00	8.057E-03	1.560E-02	7.131E+00	-8.299E-01
1.054E+00	-2.781E-01	3.178E+00	4.148E+00	0 8	7.022144E+06	7.168E+00	5.794E-01
1.156E+00	-6.409E-01	2.315E+00	3.338E+00	2.000E+00	0.000E+00	6.854E+00	2.131E+00
1.365E+00	-1.211E+00	1.639E+00	2.546E+00	2.000E+00	0.000E+00	6.213E+00	3.357E+00
1.730E+00	-1.987E+00	1.134E+00	1.863E+00	2.000E+00	0.000E+00	5.351E+00	4.033E+00
2.296E+00	-2.962E+00	7.702E-01	1.321E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.398E+00	4.159E+00
3.109E+00	-4.133E+00	5.154E-01	9.136E-01	2.000E+00	0.000E+00	3.468E+00	3.868E+00
4.213E+00	-5.500E+00	3.408E-01	6.198E-01	2.000E+00	0.000E+00	2.636E+00	3.331E+00
5.667E+00	-7.213E+00	2.232E-01	4.142E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.941E+00	2.701E+00
7.603E+00	-9.810E+00	1.450E-01	2.735E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.390E+00	2.087E+00
1.029E+01	-1.377E+01	9.371E-02	1.789E-01	2.000E+00	0.000E+00	9.734E-01	1.551E+00
1.397E+01	-1.805E+01	6.025E-02	1.161E-01	2.000E+00	0.000E+00	6.684E-01	1.116E+00
1.840E+01	-1.975E+01	3.858E-02	7.494E-02	2.000E+00	0.000E+00	4.516E-01	7.827E-01
2.267E+01	-1.637E+01	2.464E-02	4.814E-02	2.000E+00	0.000E+00	3.012E-01	5.376E-01
2.557E+01	-8.218E+00	1.569E-02	3.081E-02	2.000E+00	0.000E+00	1.987E-01	3.630E-01
2.631E+01	1.792E+00	9.975E-03	1.966E-02	2.000E+00	0.000E+00	1.299E-01	2.418E-01
2.486E+01	1.036E+01	6.331E-03	1.252E-02	2.000E+00	0.000E+00	8.434E-02	1.593E-01
2.180E+01	1.559E+01	4.014E-03	7.954E-03	2.000E+00	0.000E+00	5.444E-02	1.041E-01
1.795E+01	1.730E+01	2.542E-03	5.047E-03	2.000E+00	0.000E+00	3.498E-02	6.750E-02
1.404E+01	1.639E+01	1.609E-03	3.199E-03	2.000E+00	0.000E+00	2.240E-02	4.353E-02
1.052E+01	1.402E+01	0 7	5.963000E+06	2.000E+00	0.000E+00	1.429E-02	2.795E-02
7.615E+00	1.117E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	9.104E-03	1.788E-02
5.363E+00	8.445E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	5.785E-03	1.141E-02
3.694E+00	6.135E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	3.671E-03	7.262E-03
2.499E+00	4.323E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-4.189E-16	2.327E-03	4.614E-03
1.667E+00	2.976E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.608E-12	1.473E-03	2.928E-03
1.099E+00	2.011E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.092E-09	9.312E-04	1.855E-03
7.185E-01	1.339E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.894E-07	5.889E-04	1.175E-03
4.662E-01	8.820E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.101E-05	3.713E-04	7.433E-04
3.008E-01	5.757E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.604E-04	2.353E-04	4.700E-04
1.932E-01	3.731E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.876E-03	1.477E-04	2.971E-04
1.236E-01	2.405E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.002E+00	-1.708E-02	9.254E-05	1.877E-04
7.886E-02	1.543E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.010E+00	-5.545E-02	5.930E-05	1.186E-04
5.020E-02	9.868E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.029E+00	-1.026E-01	3.669E-05	7.487E-05
3.190E-02	6.293E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.053E+00	-8.662E-02	F 2	2.821900E+05
2.024E-02	4.004E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.057E+00	7.453E-02	7.507E+00	-1.164E+00
1.283E-02	2.544E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.007E+00	3.844E-01	7.759E+00	-1.020E+00
8.122E-03	1.613E-02	1.000E+00	0.000E+00	1.876E+00	7.486E-01	7.977E+00	-8.759E-01
5.139E-03	1.022E-02	1.000E+00	0.000E+00	1.667E+00	1.043E+00	8.163E+00	-7.406E-01
0 6	1.114000E+06	1.000E+00	0.000E+00	1.407E+00	1.190E+00	8.319E+00	-6.198E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.131E+00	1.183E+00	8.450E+00	-5.221E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	8.710E-01	1.062E+00	8.563E+00	-4.673E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	6.464E-01	8.833E-01	8.671E+00	-4.886E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.573E-13	4.651E-01	6.923E-01	8.796E+00	-6.166E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-2.014E-10	3.262E-01	5.183E-01	8.963E+00	-8.555E-01
2.000E+00	-7.650E-15	1.000E+00	-5.802E-08	2.241E-01	3.743E-01	9.196E+00	-1.173E+00
2.000E+00	-1.485E-11	1.000E+00	-5.095E-06	1.513E-01	2.627E-01	9.505E+00	-1.512E+00
2.000E+00	-5.795E-09	1.000E+00	-1.698E-04	1.008E-01	1.804E-01	9.889E+00	-1.815E+00
2.000E+00	-6.322E-07	1.000E+00	-2.523E-03	6.643E-02	1.217E-01	1.034E+01	-2.043E+00
2.000E+00	-2.506E-05	1.002E+00	-1.906E-02	4.339E-02	8.098E-02	1.083E+01	-2.224E+00

1.137E+01	-2.594E+00	5.991E+00	1.018E+01	3.918E+00	-1.410E+00	4.582E+00	-5.848E+00
1.208E+01	-3.795E+00	4.022E+00	7.079E+00	4.231E+00	-1.302E+00	6.101E+00	-7.406E+00
1.324E+01	-6.568E+00	2.666E+00	4.823E+00	4.516E+00	-1.166E+00	8.044E+00	-9.650E+00
1.521E+01	-1.065E+01	1.750E+00	3.233E+00	4.768E+00	-1.019E+00	1.066E+01	-1.336E+01
1.810E+01	-1.414E+01	1.139E+00	2.140E+00	4.985E+00	-8.734E-01	1.429E+01	-1.820E+01
2.149E+01	-1.460E+01	7.370E-01	1.403E+00	5.171E+00	-7.368E-01	1.893E+01	-2.150E+01
2.450E+01	-1.086E+01	4.743E-01	9.123E-01	5.326E+00	-6.139E-01	2.381E+01	-1.989E+01
2.623E+01	-3.821E+00	3.040E-01	5.895E-01	5.455E+00	-5.065E-01	2.763E+01	-1.246E+01
2.618E+01	4.238E+00	1.943E-01	3.791E-01	5.560E+00	-4.149E-01	2.929E+01	-1.663E+00
2.438E+01	1.102E+01	1.238E-01	2.428E-01	5.647E+00	-3.402E-01	2.843E+01	8.694E+00
2.131E+01	1.519E+01	7.873E-02	1.551E-01	5.719E+00	-2.937E-01	2.553E+01	1.584E+01
1.760E+01	1.654E+01	4.999E-02	9.876E-02	5.787E+00	-3.149E-01	2.145E+01	1.898E+01
1.386E+01	1.570E+01	3.170E-02	6.279E-02	5.875E+00	-4.840E-01	1.705E+01	1.881E+01
1.047E+01	1.356E+01	2.008E-02	3.985E-02	6.029E+00	-9.028E-01	1.294E+01	1.659E+01
7.649E+00	1.094E+01	1.271E-02	2.527E-02	6.317E+00	-1.654E+00	9.474E+00	1.350E+01
5.431E+00	8.366E+00	8.039E-03	1.600E-02	6.820E+00	-2.776E+00	6.730E+00	1.037E+01
3.768E+00	6.145E+00	5.080E-03	1.013E-02	7.623E+00	-4.264E+00	4.667E+00	7.627E+00
2.566E+00	4.373E+00	F 4	7.037660E+05	8.810E+00	-6.096E+00	3.175E+00	5.425E+00
1.721E+00	3.035E+00	5.608E+00	-2.410E+00	1.046E+01	-8.286E+00	2.128E+00	3.761E+00
1.140E+00	2.065E+00	6.137E+00	-2.183E+00	1.267E+01	-1.114E+01	1.408E+00	2.556E+00
7.482E-01	1.383E+00	6.611E+00	-1.927E+00	1.573E+01	-1.587E+01	9.229E-01	1.710E+00
4.870E-01	9.154E-01	7.024E+00	-1.666E+00	2.028E+01	-2.444E+01	6.002E-01	1.130E+00
3.150E-01	5.998E-01	7.379E+00	-1.416E+00	2.728E+01	-3.669E+01	3.879E-01	7.398E-01
2.027E-01	3.899E-01	7.679E+00	-1.190E+00	3.705E+01	-4.712E+01	2.495E-01	4.805E-01
1.299E-01	2.520E-01	7.930E+00	-9.999E-01	4.820E+01	-4.752E+01	1.598E-01	3.102E-01
8.301E-02	1.620E-01	8.144E+00	-8.702E-01	5.785E+01	-3.413E+01	1.021E-01	1.994E-01
5.290E-02	1.038E-01	8.338E+00	-8.351E-01	6.317E+01	-1.112E+01	6.501E-02	1.276E-01
3.364E-02	6.626E-02	8.538E+00	-9.220E-01	6.289E+01	1.299E+01	4.134E-02	8.145E-02
2.136E-02	4.220E-02	8.772E+00	-1.131E+00	5.766E+01	3.110E+01	2.624E-02	5.187E-02
1.354E-02	2.683E-02	9.066E+00	-1.435E+00	4.926E+01	4.036E+01	1.664E-02	3.296E-02
8.580E-03	1.703E-02	9.437E+00	-1.802E+00	3.968E+01	4.168E+01	1.054E-02	2.092E-02
5.429E-03	1.080E-02	9.899E+00	-2.220E+00	3.047E+01	3.774E+01	F 7	1.493656E+06
3.432E-03	6.838E-03	1.047E+01	-2.713E+00	2.249E+01	3.129E+01	2.000E+00	0.000E+00
2.170E-03	4.327E-03	1.116E+01	-3.364E+00	1.609E+01	2.436E+01	2.000E+00	0.000E+00
1.370E-03	2.737E-03	1.204E+01	-4.312E+00	1.122E+01	1.810E+01	2.000E+00	0.000E+00
8.628E-04	1.730E-03	1.318E+01	-5.717E+00	7.670E+00	1.297E+01	2.000E+00	0.000E+00
F 3	5.054100E+05	1.472E+01	-7.783E+00	5.158E+00	9.047E+00	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	-1.831E-16	1.686E+01	-1.117E+01	3.423E+00	6.176E+00	2.000E+00	-1.568E-17
4.000E+00	-8.701E-13	2.011E+01	-1.773E+01	2.249E+00	4.147E+00	2.000E+00	-1.123E-13
4.000E+00	-6.912E-10	2.546E+01	-2.976E+01	1.465E+00	2.749E+00	2.000E+00	-1.235E-10
4.000E+00	-1.326E-07	3.417E+01	-4.622E+01	9.482E-01	1.803E+00	2.000E+00	-3.069E-08
4.000E+00	-8.234E-06	4.652E+01	-5.964E+01	6.105E-01	1.173E+00	2.000E+00	-2.340E-06
4.000E+00	-2.087E-04	6.062E+01	-5.998E+01	3.915E-01	7.586E-01	2.000E+00	-6.976E-05
4.000E+00	-2.601E-03	7.279E+01	-4.308E+01	2.502E-01	4.880E-01	2.000E+00	-9.868E-04
4.002E+00	-1.851E-02	7.953E+01	-1.429E+01	1.595E-01	3.127E-01	2.001E+00	-7.721E-03
4.013E+00	-8.479E-02	7.927E+01	1.590E+01	1.014E-01	1.997E-01	2.005E+00	-3.774E-02
4.051E+00	-2.751E-01	7.279E+01	3.871E+01	6.441E-02	1.272E-01	2.023E+00	-1.269E-01
4.156E+00	-6.805E-01	6.230E+01	5.053E+01	4.085E-02	8.090E-02	2.072E+00	-3.173E-01
4.385E+00	-1.358E+00	5.029E+01	5.240E+01	2.588E-02	5.135E-02	2.178E+00	-6.265E-01
4.800E+00	-2.281E+00	3.868E+01	4.761E+01	1.638E-02	3.256E-02	2.367E+00	-1.026E+00
5.446E+00	-3.335E+00	2.861E+01	3.960E+01	F 6	1.265781E+06	2.652E+00	-1.447E+00
6.335E+00	-4.378E+00	2.049E+01	3.090E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.030E+00	-1.815E+00
7.454E+00	-5.329E+00	1.431E+01	2.300E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.480E+00	-2.075E+00
8.787E+00	-6.257E+00	9.791E+00	1.652E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.977E+00	-2.226E+00
1.036E+01	-7.522E+00	6.589E+00	1.154E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.503E+00	-2.358E+00
1.235E+01	-1.010E+01	4.377E+00	7.884E+00	1.000E+00	0.000E+00	5.075E+00	-2.654E+00
1.523E+01	-1.558E+01	2.877E+00	5.299E+00	1.000E+00	-1.048E-14	5.745E+00	-3.188E+00
1.981E+01	-2.469E+01	1.875E+00	3.515E+00	1.000E+00	-2.074E-11	6.536E+00	-3.616E+00
2.670E+01	-3.489E+01	1.214E+00	2.307E+00	1.000E+00	-8.218E-09	7.350E+00	-3.279E+00
3.552E+01	-4.045E+01	7.820E-01	1.502E+00	1.000E+00	-9.073E-07	7.958E+00	-1.818E+00
4.456E+01	-3.625E+01	5.015E-01	9.714E-01	1.000E+00	-3.631E-05	8.125E+00	4.367E-01
5.142E+01	-2.195E+01	3.206E-01	6.251E-01	1.000E+00	-6.489E-04	7.755E+00	2.719E+00
5.425E+01	-2.296E+00	2.044E-01	4.006E-01	1.001E+00	-6.113E-03	6.923E+00	4.363E+00
5.257E+01	1.623E+01	1.300E-01	2.559E-01	1.005E+00	-3.464E-02	5.816E+00	5.103E+00
4.723E+01	2.902E+01	8.257E-02	1.631E-01	1.022E+00	-1.313E-01	4.635E+00	5.044E+00
3.976E+01	3.473E+01	5.237E-02	1.037E-01	1.075E+00	-3.625E-01	3.533E+00	4.466E+00
3.169E+01	3.452E+01	3.318E-02	6.583E-02	1.203E+00	-7.839E-01	2.596E+00	3.656E+00
2.415E+01	3.059E+01	2.100E-02	4.174E-02	1.452E+00	-1.414E+00	1.851E+00	2.824E+00
1.773E+01	2.502E+01	1.328E-02	2.644E-02	1.870E+00	-2.247E+00	1.288E+00	2.088E+00
1.263E+01	1.931E+01	F 5	9.214500E+05	2.503E+00	-3.278E+00	8.788E-01	1.491E+00
8.785E+00	1.426E+01	3.586E+00	-1.467E+00	3.394E+00	-4.491E+00	5.902E-01	1.038E+00

3.914E-01	7.075E-01	2.000E+00	0.000E+00	5.504E-01	7.446E-01	6.933E-03	1.373E-02
2.569E-01	4.745E-01	2.000E+00	0.000E+00	3.973E-01	5.859E-01	4.391E-03	8.718E-03
1.673E-01	3.142E-01	2.000E+00	0.000E+00	2.795E-01	4.402E-01	2.779E-03	5.527E-03
1.083E-01	2.060E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.926E-01	3.192E-01	1.758E-03	3.500E-03
6.968E-02	1.340E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.305E-01	2.249E-01	1.112E-03	2.215E-03
4.467E-02	8.660E-02	2.000E+00	0.000E+00	8.716E-02	1.550E-01	7.017E-04	1.401E-03
2.854E-02	5.569E-02	2.000E+00	0.000E+00	5.757E-02	1.049E-01	4.431E-04	8.856E-04
1.819E-02	3.568E-02	2.000E+00	0.000E+00	3.768E-02	7.001E-02	NE 3	5.141480E+05
1.157E-02	2.278E-02	2.000E+00	0.000E+00	2.448E-02	4.618E-02	6.657E+00	-1.444E+00
7.346E-03	1.451E-02	2.000E+00	0.000E+00	1.581E-02	3.019E-02	6.983E+00	-1.379E+00
4.658E-03	9.227E-03	2.000E+00	0.000E+00	1.016E-02	1.960E-02	7.288E+00	-1.269E+00
2.951E-03	5.857E-03	2.000E+00	0.000E+00	6.510E-03	1.264E-02	7.565E+00	-1.133E+00
F 8	7.693400E+06	2.000E+00	0.000E+00	4.156E-03	8.122E-03	7.809E+00	-9.882E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.647E-03	5.198E-03	8.020E+00	-8.474E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.683E-03	3.317E-03	8.201E+00	-7.253E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.068E-03	2.112E-03	8.358E+00	-6.466E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	6.766E-04	1.342E-03	8.505E+00	-6.475E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.382E-16	4.293E-04	8.515E-04	8.664E+00	-7.588E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.357E-12	2.714E-04	5.397E-04	8.863E+00	-9.826E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-9.554E-10	1.708E-04	3.418E-04	9.123E+00	-1.284E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.704E-07	1.082E-04	2.162E-04	9.456E+00	-1.607E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.014E-05	6.828E-05	1.367E-04	9.860E+00	-1.891E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.443E-04	4.317E-05	8.644E-05	1.032E+01	-2.097E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.743E-03	2.673E-05	5.462E-05	1.082E+01	-2.220E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.002E+00	-1.651E-02	1.661E-05	3.450E-05	1.134E+01	-2.319E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.010E+00	-5.430E-02	1.071E-05	2.179E-05	1.190E+01	-2.638E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.028E+00	-1.019E-01	NE 2	3.313500E+05	1.263E+01	-3.911E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.052E+00	-8.840E-02	4.758E+00	-7.354E-01	1.388E+01	-7.497E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.058E+00	6.894E-02	4.926E+00	-7.131E-01	1.633E+01	-1.425E+01
1.000E+00	0.000E+00	2.009E+00	3.762E-01	5.085E+00	-6.637E-01	2.057E+01	-2.250E+01
1.000E+00	0.000E+00	1.880E+00	7.406E-01	5.230E+00	-5.979E-01	2.647E+01	-2.786E+01
1.000E+00	0.000E+00	1.673E+00	1.038E+00	5.359E+00	-5.248E-01	3.285E+01	-2.618E+01
1.000E+00	0.000E+00	1.413E+00	1.189E+00	5.472E+00	-4.513E-01	3.792E+01	-1.676E+01
1.000E+00	0.000E+00	1.137E+00	1.185E+00	5.568E+00	-3.818E-01	4.022E+01	-2.823E+00
1.000E+00	0.000E+00	8.766E-01	1.066E+00	5.648E+00	-3.189E-01	3.924E+01	1.087E+01
1.000E+00	0.000E+00	6.511E-01	8.877E-01	5.715E+00	-2.636E-01	3.551E+01	2.071E+01
1.000E+00	-7.278E-14	4.688E-01	6.966E-01	5.770E+00	-2.161E-01	3.010E+01	2.543E+01
1.000E+00	-1.096E-10	3.289E-01	5.220E-01	5.815E+00	-1.760E-01	2.415E+01	2.568E+01
1.000E+00	-3.582E-08	2.261E-01	3.772E-01	5.852E+00	-1.426E-01	1.850E+01	2.302E+01
1.000E+00	-3.484E-06	1.527E-01	2.650E-01	5.881E+00	-1.151E-01	1.365E+01	1.901E+01
1.000E+00	-1.265E-04	1.018E-01	1.820E-01	5.905E+00	-9.320E-02	9.764E+00	1.477E+01
1.000E+00	-2.024E-03	6.708E-02	1.228E-01	5.925E+00	-8.499E-02	6.812E+00	1.097E+01
1.002E+00	-1.672E-02	4.383E-02	8.175E-02	5.950E+00	-1.625E-01	4.658E+00	7.865E+00
1.011E+00	-7.595E-02	2.843E-02	5.381E-02	6.028E+00	-6.101E-01	3.134E+00	5.489E+00
1.043E+00	-2.116E-01	1.834E-02	3.511E-02	6.300E+00	-1.941E+00	2.082E+00	3.750E+00
1.112E+00	-3.854E-01	NE 1	1.739320E+05	7.005E+00	-4.313E+00	1.368E+00	2.520E+00
1.213E+00	-4.697E-01	1.000E+00	0.000E+00	8.298E+00	-6.812E+00	8.917E-01	1.671E+00
1.312E+00	-3.509E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.003E+01	-7.850E+00	5.774E-01	1.097E+00
1.360E+00	-3.953E-02	1.000E+00	0.000E+00	1.172E+01	-6.450E+00	3.719E-01	7.142E-01
1.325E+00	3.420E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.284E+01	-2.963E+00	2.385E-01	4.620E-01
1.208E+00	6.568E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.303E+01	1.324E+00	1.525E-01	2.973E-01
1.034E+00	8.298E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.227E+01	5.057E+00	9.721E-02	1.905E-01
8.368E-01	8.587E-01	1.000E+00	-3.044E-16	1.080E+01	7.425E+00	6.184E-02	1.217E-01
6.462E-01	7.840E-01	1.000E+00	-1.470E-12	8.967E+00	8.286E+00	3.927E-02	7.756E-02
4.798E-01	6.561E-01	1.000E+00	-1.234E-09	7.079E+00	7.955E+00	2.491E-02	4.932E-02
3.450E-01	5.151E-01	1.000E+00	-2.657E-07	5.358E+00	6.913E+00	1.578E-02	3.131E-02
2.417E-01	3.854E-01	1.000E+00	-1.881E-05	3.917E+00	5.590E+00	9.989E-03	1.985E-02
1.658E-01	2.780E-01	1.000E+00	-5.225E-04	2.782E+00	4.283E+00	6.318E-03	1.258E-02
1.118E-01	1.948E-01	1.001E+00	-6.595E-03	1.931E+00	3.148E+00	3.993E-03	7.960E-03
7.442E-02	1.335E-01	1.005E+00	-4.450E-02	1.315E+00	2.241E+00	NE 4	7.838800E+05
4.899E-02	8.996E-02	1.028E+00	-1.687E-01	8.818E-01	1.555E+00	4.000E+00	0.000E+00
3.197E-02	5.977E-02	1.092E+00	-4.031E-01	5.842E-01	1.058E+00	4.000E+00	-1.213E-15
2.072E-02	3.929E-02	1.214E+00	-6.457E-01	3.832E-01	7.088E-01	4.000E+00	-3.868E-12
1.336E-02	2.561E-02	1.375E+00	-7.062E-01	2.494E-01	4.689E-01	4.000E+00	-2.239E-09
F 9	8.887401E+06	1.517E+00	-4.797E-01	1.613E-01	3.072E-01	4.000E+00	-3.342E-07
2.000E+00	0.000E+00	1.579E+00	-4.094E-02	1.038E-01	1.997E-01	4.000E+00	-1.699E-05
2.000E+00	0.000E+00	1.533E+00	4.321E-01	6.652E-02	1.290E-01	4.000E+00	-3.676E-04
2.000E+00	0.000E+00	1.390E+00	7.886E-01	4.250E-02	8.296E-02	4.000E+00	-4.041E-03
2.000E+00	0.000E+00	1.184E+00	9.672E-01	2.708E-02	5.313E-02	4.003E+00	-2.605E-02
2.000E+00	0.000E+00	9.568E-01	9.840E-01	1.722E-02	3.392E-02	4.017E+00	-1.104E-01
2.000E+00	0.000E+00	7.393E-01	8.914E-01	1.093E-02	2.161E-02	4.065E+00	-3.369E-01

4.190E+00	-7.943E-01	8.093E+01	5.513E+01	5.204E-02	1.030E-01	2.106E+00	-4.286E-01
4.452E+00	-1.526E+00	6.711E+01	6.289E+01	3.298E-02	6.541E-02	2.244E+00	-7.804E-01
4.910E+00	-2.484E+00	5.275E+01	6.049E+01	NE 7	1.671540E+06	2.471E+00	-1.198E+00
5.604E+00	-3.545E+00	3.970E+01	5.227E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.795E+00	-1.606E+00
6.540E+00	-4.569E+00	2.884E+01	4.193E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.204E+00	-1.934E+00
7.700E+00	-5.493E+00	2.036E+01	3.186E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.676E+00	-2.140E+00
9.067E+00	-6.385E+00	1.406E+01	2.323E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.181E+00	-2.234E+00
1.065E+01	-7.452E+00	9.526E+00	1.642E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.703E+00	-2.306E+00
1.255E+01	-9.238E+00	6.363E+00	1.132E+01	1.000E+00	-2.971E-17	5.256E+00	-2.544E+00
1.507E+01	-1.322E+01	4.201E+00	7.666E+00	1.000E+00	-2.025E-13	5.896E+00	-3.053E+00
1.900E+01	-2.189E+01	2.748E+00	5.113E+00	1.000E+00	-2.142E-10	6.661E+00	-3.531E+00
2.560E+01	-3.619E+01	1.784E+00	3.371E+00	1.000E+00	-5.162E-08	7.468E+00	-3.314E+00
3.577E+01	-5.161E+01	1.152E+00	2.202E+00	1.000E+00	-3.839E-06	8.098E+00	-1.969E+00
4.873E+01	-5.880E+01	7.400E-01	1.428E+00	1.000E+00	-1.122E-04	8.307E+00	-2.483E-01
6.164E+01	-5.055E+01	4.737E-01	9.210E-01	1.000E+00	-1.563E-03	7.975E+00	2.584E+00
7.088E+01	-2.788E+01	3.023E-01	5.912E-01	1.001E+00	-1.208E-02	7.163E+00	4.330E+00
7.401E+01	8.784E-01	1.925E-01	3.782E-01	1.008E+00	-5.853E-02	6.051E+00	5.171E+00
7.075E+01	2.621E+01	1.223E-01	2.412E-01	1.035E+00	-1.960E-01	4.846E+00	5.178E+00
6.266E+01	4.235E+01	7.763E-02	1.535E-01	1.111E+00	-4.915E-01	3.710E+00	4.627E+00
5.203E+01	4.841E+01	4.920E-02	9.754E-02	1.277E+00	-9.889E-01	2.735E+00	3.815E+00
4.097E+01	4.668E+01	3.116E-02	6.188E-02	1.582E+00	-1.695E+00	1.956E+00	2.962E+00
3.088E+01	4.045E+01	NE 6	1.274000E+06	2.073E+00	-2.603E+00	1.364E+00	2.198E+00
2.247E+01	3.252E+01	2.782E+00	-1.277E+00	2.796E+00	-3.707E+00	9.324E-01	1.576E+00
1.588E+01	2.476E+01	3.094E+00	-1.418E+00	3.793E+00	-4.975E+00	6.271E-01	1.099E+00
1.098E+01	1.809E+01	3.429E+00	-1.471E+00	5.093E+00	-6.324E+00	4.164E-01	7.507E-01
7.447E+00	1.280E+01	3.765E+00	-1.444E+00	6.710E+00	-7.745E+00	2.736E-01	5.042E-01
4.978E+00	8.844E+00	4.089E+00	-1.357E+00	8.696E+00	-9.649E+00	1.783E-01	3.343E-01
3.289E+00	5.993E+00	4.387E+00	-1.232E+00	1.126E+01	-1.292E+01	1.154E-01	2.194E-01
2.153E+00	4.001E+00	4.655E+00	-1.088E+00	1.477E+01	-1.766E+01	7.434E-02	1.428E-01
1.398E+00	2.639E+00	4.888E+00	-9.405E-01	1.933E+01	-2.156E+01	4.767E-02	9.235E-02
9.030E-01	1.725E+00	5.088E+00	-7.988E-01	2.435E+01	-2.099E+01	3.047E-02	5.942E-02
5.804E-01	1.119E+00	5.257E+00	-6.692E-01	2.852E+01	-1.430E+01	1.942E-02	3.808E-02
3.716E-01	7.221E-01	5.398E+00	-5.548E-01	3.061E+01	-3.482E+00	1.236E-02	2.432E-02
2.372E-01	4.637E-01	5.514E+00	-4.595E-01	3.011E+01	7.569E+00	7.847E-03	1.550E-02
1.510E-01	2.967E-01	5.612E+00	-3.983E-01	2.736E+01	1.566E+01	4.977E-03	9.855E-03
9.601E-02	1.893E-01	5.704E+00	-4.179E-01	2.322E+01	1.960E+01	NE 9	9.647380E+06
6.093E-02	1.205E-01	5.817E+00	-6.058E-01	1.861E+01	1.990E+01	1.000E+00	0.000E+00
3.862E-02	7.656E-02	6.004E+00	-1.069E+00	1.423E+01	1.784E+01	1.000E+00	0.000E+00
2.446E-02	4.857E-02	6.337E+00	-1.893E+00	1.048E+01	1.470E+01	1.000E+00	0.000E+00
1.548E-02	3.078E-02	6.906E+00	-3.113E+00	7.477E+00	1.139E+01	1.000E+00	0.000E+00
NE 5	1.019950E+06	7.801E+00	-4.723E+00	5.205E+00	8.430E+00	1.000E+00	0.000E+00
4.055E+00	-2.658E+00	9.108E+00	-6.681E+00	3.552E+00	6.027E+00	1.000E+00	0.000E+00
4.667E+00	-2.645E+00	1.090E+01	-8.944E+00	2.386E+00	4.195E+00	1.000E+00	0.000E+00
5.265E+00	-2.525E+00	1.326E+01	-1.164E+01	1.582E+00	2.860E+00	1.000E+00	0.000E+00
5.825E+00	-2.328E+00	1.637E+01	-1.574E+01	1.038E+00	1.918E+00	1.000E+00	0.000E+00
6.333E+00	-2.085E+00	2.079E+01	-2.348E+01	6.761E-01	1.270E+00	1.000E+00	0.000E+00
6.783E+00	-1.824E+00	2.757E+01	-3.613E+01	4.374E-01	8.325E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.174E+00	-1.569E+00	3.750E+01	-4.954E+01	2.815E-01	5.414E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.508E+00	-1.343E+00	4.973E+01	-5.449E+01	1.805E-01	3.499E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.797E+00	-1.181E+00	6.140E+01	-4.428E+01	1.153E-01	2.250E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.060E+00	-1.121E+00	6.909E+01	-2.096E+01	7.348E-02	1.441E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.323E+00	-1.190E+00	7.073E+01	6.653E+00	4.673E-02	9.203E-02	1.000E+00	0.000E+00
8.617E+00	-1.382E+00	6.641E+01	2.951E+01	2.967E-02	5.862E-02	1.000E+00	0.000E+00
8.967E+00	-1.668E+00	5.788E+01	4.288E+01	1.881E-02	3.727E-02	1.000E+00	0.000E+00
9.390E+00	-2.019E+00	4.740E+01	4.676E+01	NE 8	1.928141E+06	1.000E+00	0.000E+00
9.901E+00	-2.429E+00	3.687E+01	4.377E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.052E+01	-2.934E+00	2.752E+01	3.714E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.127E+01	-3.632E+00	1.985E+01	2.940E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.221E+01	-4.669E+00	1.394E+01	2.211E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.345E+01	-6.183E+00	9.580E+00	1.600E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.510E+01	-8.261E+00	6.469E+00	1.124E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-7.088E-14
1.732E+01	-1.121E+01	4.309E+00	7.717E+00	2.000E+00	-7.336E-16	1.000E+00	-1.082E-10
2.044E+01	-1.644E+01	2.838E+00	5.204E+00	2.000E+00	-2.336E-12	1.000E+00	-3.577E-08
2.530E+01	-2.702E+01	1.853E+00	3.461E+00	2.000E+00	-1.350E-09	1.000E+00	-3.507E-06
3.346E+01	-4.493E+01	1.202E+00	2.277E+00	2.000E+00	-2.013E-07	1.000E+00	-1.279E-04
4.620E+01	-6.523E+01	7.747E-01	1.485E+00	2.000E+00	-1.022E-05	1.000E+00	-2.047E-03
6.274E+01	-7.565E+01	4.973E-01	9.615E-01	2.000E+00	-2.208E-04	1.002E+00	-1.692E-02
7.945E+01	-6.586E+01	3.181E-01	6.194E-01	2.000E+00	-2.418E-03	1.011E+00	-7.663E-02
9.155E+01	-3.666E+01	2.029E-01	3.973E-01	2.002E+00	-1.543E-02	1.043E+00	-2.127E-01
9.569E+01	9.378E-01	1.291E-01	2.539E-01	2.010E+00	-6.418E-02	1.112E+00	-3.859E-01
9.147E+01	3.410E+01	8.203E-02	1.619E-01	2.037E+00	-1.899E-01	1.214E+00	-4.680E-01

1.312E+00	-3.467E-01	2.000E+00	-1.367E-04	2.573E+00	-2.381E+00	1.884E-01	3.619E-01
1.359E+00	-3.413E-02	2.000E+00	-1.672E-03	3.040E+00	-1.569E+00	1.209E-01	2.341E-01
1.322E+00	3.466E-01	2.001E+00	-1.179E-02	3.263E+00	-3.376E-01	7.726E-02	1.506E-01
1.204E+00	6.594E-01	2.008E+00	-5.475E-02	3.199E+00	8.552E-01	4.925E-02	9.654E-02
1.030E+00	8.301E-01	2.033E+00	-1.884E-01	2.897E+00	1.694E+00	3.133E-02	6.167E-02
8.332E-01	8.572E-01	2.109E+00	-5.101E-01	2.453E+00	2.087E+00	1.990E-02	3.930E-02
6.431E-01	7.816E-01	2.289E+00	-1.090E+00	1.965E+00	2.103E+00	1.262E-02	2.499E-02
4.773E-01	6.535E-01	2.622E+00	-1.792E+00	1.503E+00	1.880E+00	7.996E-03	1.587E-02
3.431E-01	5.127E-01	3.092E+00	-2.205E+00	1.108E+00	1.548E+00	5.061E-03	1.006E-02
2.403E-01	3.834E-01	3.583E+00	-1.930E+00	7.915E-01	1.200E+00	3.202E-03	6.373E-03
1.648E-01	2.764E-01	3.925E+00	-9.417E-01	5.518E-01	8.900E-01	2.024E-03	4.033E-03
1.111E-01	1.936E-01	3.990E+00	3.874E-01	3.771E-01	6.375E-01	NA	4 7.977410E+05
7.393E-02	1.327E-01	3.758E+00	1.580E+00	2.536E-01	4.446E-01	5.903E+00	-1.321E+00
4.866E-02	8.937E-02	3.297E+00	2.333E+00	1.684E-01	3.036E-01	6.221E+00	-1.428E+00
3.175E-02	5.937E-02	2.722E+00	2.591E+00	1.106E-01	2.039E-01	6.554E+00	-1.452E+00
2.058E-02	3.902E-02	2.134E+00	2.465E+00	7.211E-02	1.352E-01	6.884E+00	-1.405E+00
NE	10 1.097210E+07	1.603E+00	2.119E+00	4.669E-02	8.872E-02	7.197E+00	-1.306E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.164E+00	1.695E+00	3.007E-02	5.775E-02	7.483E+00	-1.177E+00
2.000E+00	0.000E+00	8.212E-01	1.286E+00	1.928E-02	3.735E-02	7.738E+00	-1.036E+00
2.000E+00	0.000E+00	5.666E-01	9.371E-01	1.233E-02	2.403E-02	7.961E+00	-9.059E-01
2.000E+00	0.000E+00	3.840E-01	6.620E-01	7.858E-03	1.540E-02	8.159E+00	-8.195E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.564E-01	4.565E-01	4.998E-03	9.839E-03	8.345E+00	-8.172E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.693E-01	3.090E-01	3.174E-03	6.269E-03	8.544E+00	-9.285E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.107E-01	2.060E-01	2.013E-03	3.986E-03	8.781E+00	-1.150E+00
2.000E+00	0.000E+00	7.190E-02	1.358E-01	1.275E-03	2.531E-03	9.079E+00	-1.442E+00
2.000E+00	0.000E+00	4.641E-02	8.873E-02	8.069E-04	1.605E-03	9.446E+00	-1.745E+00
2.000E+00	0.000E+00	2.982E-02	5.755E-02	5.100E-04	1.017E-03	9.879E+00	-2.003E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.909E-02	3.711E-02	3.224E-04	6.434E-04	1.036E+01	-2.180E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.218E-02	2.382E-02	2.040E-04	4.069E-04	1.088E+01	-2.280E+00
2.000E+00	0.000E+00	7.756E-03	1.524E-02	1.287E-04	2.573E-04	1.141E+01	-2.354E+00
2.000E+00	0.000E+00	4.929E-03	9.721E-03	NA	3 5.780330E+05	1.197E+01	-2.537E+00
2.000E+00	0.000E+00	3.128E-03	6.187E-03	4.369E+00	-6.233E-01	1.261E+01	-3.215E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.983E-03	3.930E-03	4.522E+00	-7.011E-01	1.357E+01	-5.558E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.256E-03	2.494E-03	4.688E+00	-7.342E-01	1.547E+01	-1.169E+01
2.000E+00	0.000E+00	7.943E-04	1.580E-03	4.857E+00	-7.263E-01	1.935E+01	-2.272E+01
2.000E+00	0.000E+00	5.025E-04	1.000E-03	5.020E+00	-6.868E-01	2.607E+01	-3.548E+01
2.000E+00	0.000E+00	3.175E-04	6.329E-04	5.171E+00	-6.266E-01	3.526E+01	-4.277E+01
2.000E+00	0.000E+00	2.006E-04	4.002E-04	5.308E+00	-5.556E-01	4.487E+01	-3.855E+01
2.000E+00	0.000E+00	1.266E-04	2.530E-04	5.427E+00	-4.816E-01	5.213E+01	-2.293E+01
2.000E+00	0.000E+00	8.004E-05	1.598E-04	5.530E+00	-4.101E-01	5.500E+01	-1.799E+00
2.000E+00	0.000E+00	5.053E-05	1.010E-04	5.616E+00	-3.442E-01	5.310E+01	1.756E+01
2.000E+00	-7.392E-16	3.190E-05	6.375E-05	5.689E+00	-2.856E-01	4.743E+01	3.043E+01
2.000E+00	-2.518E-12	2.008E-05	4.025E-05	5.749E+00	-2.349E-01	3.967E+01	3.576E+01
2.000E+00	-1.557E-09	1.257E-05	2.541E-05	5.798E+00	-1.918E-01	3.143E+01	3.505E+01
2.000E+00	-2.507E-07	7.960E-06	1.604E-05	5.837E+00	-1.558E-01	2.381E+01	3.071E+01
2.000E+00	-1.372E-05	5.052E-06	1.012E-05	5.870E+00	-1.260E-01	1.740E+01	2.490E+01
2.000E+00	-3.085E-04	3.171E-06	6.390E-06	5.896E+00	-1.024E-01	1.234E+01	1.907E+01
2.000E+00	-3.263E-03	1.969E-06	4.033E-06	5.918E+00	-9.252E-02	8.553E+00	1.400E+01
2.002E+00	-1.867E-02	1.247E-06	2.545E-06	5.944E+00	-1.612E-01	5.816E+00	9.948E+00
2.011E+00	-5.857E-02	NA	2 3.815280E+05	6.022E+00	-6.284E-01	3.895E+00	6.891E+00
2.030E+00	-1.044E-01	1.000E+00	0.000E+00	6.323E+00	-2.266E+00	2.577E+00	4.681E+00
2.054E+00	-8.145E-02	1.000E+00	0.000E+00	7.215E+00	-5.810E+00	1.689E+00	3.130E+00
2.056E+00	8.993E-02	1.000E+00	0.000E+00	9.101E+00	-1.062E+01	1.098E+00	2.068E+00
2.001E+00	4.067E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.202E+01	-1.426E+01	7.095E-01	1.353E+00
1.865E+00	7.700E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.538E+01	-1.419E+01	4.563E-01	8.790E-01
1.652E+00	1.057E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.821E+01	-9.779E+00	2.923E-01	5.675E-01
1.390E+00	1.194E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.967E+01	-2.671E+00	1.867E-01	3.646E-01
1.114E+00	1.178E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.944E+01	4.536E+00	1.189E-01	2.334E-01
8.559E-01	1.052E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.773E+01	9.837E+00	7.559E-02	1.490E-01
6.339E-01	8.715E-01	1.000E+00	-5.583E-12	1.511E+01	1.249E+01	4.798E-02	9.485E-02
4.553E-01	6.809E-01	1.000E+00	-2.295E-16	1.216E+01	1.279E+01	3.042E-02	6.028E-02
3.189E-01	5.084E-01	1.000E+00	-1.681E-09	9.339E+00	1.155E+01	1.926E-02	3.825E-02
2.188E-01	3.664E-01	1.000E+00	-3.266E-07	6.899E+00	9.574E+00	1.219E-02	2.425E-02
1.476E-01	2.569E-01	1.000E+00	-2.250E-05	4.940E+00	7.458E+00	NA	5 1.118170E+06
9.828E-02	1.761E-01	1.000E+00	-6.664E-04	3.449E+00	5.546E+00	4.000E+00	0.000E+00
6.472E-02	1.187E-01	1.001E+00	-9.565E-03	2.359E+00	3.980E+00	4.000E+00	0.000E+00
4.226E-02	7.893E-02	1.009E+00	-7.524E-02	1.588E+00	2.779E+00	4.000E+00	-2.530E-14
2.740E-02	5.191E-02	1.050E+00	-3.361E-01	1.054E+00	1.899E+00	4.000E+00	-4.250E-11
NA	1 4.145000E+04	1.191E+00	-9.459E-01	6.931E-01	1.277E+00	4.000E+00	-1.478E-08
2.000E+00	-9.186E-08	1.506E+00	-1.800E+00	4.518E-01	8.467E-01	4.000E+00	-1.472E-06
2.000E+00	-5.529E-06	2.003E+00	-2.435E+00	2.926E-01	5.558E-01	4.000E+00	-5.427E-05

4.000E+00	-9.099E-04	6.593E+01	-8.753E+01	5.763E-01	1.113E+00	2.000E+00	-7.601E-04
4.001E+00	-8.179E-03	8.610E+01	-8.329E+01	3.688E-01	7.175E-01	2.001E+00	-6.308E-03
4.006E+00	-4.498E-02	1.023E+02	-5.421E+01	2.353E-01	4.604E-01	2.004E+00	-3.231E-02
4.028E+00	-1.683E-01	1.100E+02	-1.111E+01	1.498E-01	2.944E-01	2.020E+00	-1.128E-01
4.097E+00	-4.660E-01	1.076E+02	3.029E+01	9.517E-02	1.878E-01	2.064E+00	-2.904E-01
4.262E+00	-1.017E+00	9.703E+01	5.892E+01	6.038E-02	1.195E-01	2.163E+00	-5.870E-01
4.586E+00	-1.836E+00	8.170E+01	7.172E+01	NA	8	2.131139E+06	2.342E+00
5.123E+00	-2.845E+00	6.501E+01	7.147E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.616E+00	-1.402E+00
5.900E+00	-3.904E+00	4.940E+01	6.319E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.984E+00	-1.779E+00
6.914E+00	-4.889E+00	3.616E+01	5.150E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.427E+00	-2.050E+00
8.144E+00	-5.777E+00	2.569E+01	3.958E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.918E+00	-2.191E+00
9.575E+00	-6.668E+00	1.782E+01	2.912E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.428E+00	-2.226E+00
1.123E+01	-7.741E+00	1.213E+01	2.071E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.942E+00	-2.259E+00
1.318E+01	-9.322E+00	8.124E+00	1.436E+01	1.000E+00	-2.298E-15	5.483E+00	-2.484E+00
1.564E+01	-1.248E+01	5.377E+00	9.760E+00	1.000E+00	-6.265E-12	6.110E+00	-3.002E+00
1.925E+01	-1.997E+01	3.524E+00	6.530E+00	1.000E+00	-3.202E-09	6.864E+00	-3.492E+00
2.542E+01	-3.497E+01	2.292E+00	4.316E+00	1.000E+00	-4.327E-07	7.663E+00	-3.272E+00
3.583E+01	-5.581E+01	1.481E+00	2.825E+00	1.000E+00	-2.033E-05	8.281E+00	-1.905E+00
5.081E+01	-7.243E+01	9.525E-01	1.835E+00	1.000E+00	-4.127E-04	8.472E+00	3.406E-01
6.788E+01	-7.236E+01	6.102E-01	1.185E+00	1.000E+00	-4.303E-03	8.116E+00	2.696E+00
8.249E+01	-5.134E+01	3.897E-01	7.612E-01	1.003E+00	-2.643E-02	7.278E+00	4.447E+00
9.046E+01	-1.670E+01	2.482E-01	4.873E-01	1.017E+00	-1.067E-01	6.140E+00	5.278E+00
9.012E+01	1.877E+01	1.578E-01	3.110E-01	1.062E+00	-3.097E-01	4.912E+00	5.269E+00
8.255E+01	4.495E+01	1.002E-01	1.980E-01	1.174E+00	-6.960E-01	3.757E+00	4.698E+00
7.044E+01	5.811E+01	6.351E-02	1.259E-01	1.399E+00	-1.291E+00	2.768E+00	3.868E+00
5.668E+01	5.981E+01	NA	7	1.681679E+06	1.784E+00	1.978E+00	3.000E+00
4.347E+01	5.402E+01	2.282E+00	-7.477E-01	2.377E+00	-3.091E+00	1.379E+00	2.225E+00
3.206E+01	4.471E+01	2.486E+00	-1.025E+00	3.222E+00	-4.276E+00	9.423E-01	1.594E+00
2.292E+01	3.476E+01	2.750E+00	-1.256E+00	4.356E+00	-5.585E+00	6.336E-01	1.111E+00
1.598E+01	2.579E+01	3.059E+00	-1.407E+00	5.795E+00	-6.906E+00	4.206E-01	7.587E-01
1.092E+01	1.848E+01	3.391E+00	-1.469E+00	7.535E+00	-8.232E+00	2.763E-01	5.095E-01
7.337E+00	1.288E+01	3.729E+00	-1.450E+00	9.621E+00	-1.004E+01	1.801E-01	3.377E-01
4.869E+00	8.789E+00	4.054E+00	-1.369E+00	1.228E+01	-1.334E+01	1.166E-01	2.216E-01
3.198E+00	5.900E+00	4.356E+00	-1.247E+00	1.590E+01	-1.834E+01	7.506E-02	1.442E-01
2.083E+00	3.909E+00	4.627E+00	-1.104E+00	2.067E+01	-2.261E+01	4.813E-02	9.325E-02
1.348E+00	2.564E+00	4.864E+00	-9.565E-01	2.595E+01	-2.224E+01	3.076E-02	5.999E-02
8.679E-01	1.668E+00	5.068E+00	-8.139E-01	3.040E+01	-1.534E+01	1.961E-02	3.844E-02
5.564E-01	1.078E+00	5.240E+00	-6.841E-01	3.266E+01	-3.916E+00	1.247E-02	2.456E-02
3.556E-01	6.937E-01	5.385E+00	-5.785E-01	3.218E+01	7.873E+00	7.921E-03	1.564E-02
2.266E-01	4.444E-01	5.511E+00	-5.288E-01	2.928E+01	1.658E+01	NA	10
1.442E-01	2.838E-01	5.638E+00	-6.051E-01	2.488E+01	2.088E+01	1.000E+00	0.000E+00
9.154E-02	1.808E-01	5.807E+00	-9.074E-01	1.997E+01	2.127E+01	1.000E+00	0.000E+00
5.805E-02	1.150E-01	6.081E+00	-1.529E+00	1.529E+01	1.911E+01	1.000E+00	0.000E+00
3.677E-02	7.298E-02	6.540E+00	-2.523E+00	1.126E+01	1.576E+01	1.000E+00	0.000E+00
NA	6	7.271E+00	-3.896E+00	8.041E+00	1.223E+01	1.000E+00	0.000E+00
2.762E+00	-2.243E+00	8.361E+00	-5.626E+00	5.601E+00	9.060E+00	1.000E+00	0.000E+00
3.310E+00	-2.505E+00	9.886E+00	-7.665E+00	3.823E+00	6.482E+00	1.000E+00	0.000E+00
3.906E+00	-2.648E+00	1.191E+01	-9.942E+00	2.569E+00	4.514E+00	1.000E+00	0.000E+00
4.520E+00	-2.663E+00	1.449E+01	-1.252E+01	1.704E+00	3.078E+00	1.000E+00	0.000E+00
5.124E+00	-2.565E+00	1.777E+01	-1.633E+01	1.119E+00	2.065E+00	1.000E+00	0.000E+00
5.695E+00	-2.383E+00	2.229E+01	-2.386E+01	7.285E-01	1.368E+00	1.000E+00	0.000E+00
6.217E+00	-2.148E+00	2.921E+01	-3.714E+01	4.713E-01	8.969E-01	1.000E+00	0.000E+00
6.682E+00	-1.894E+00	3.958E+01	-5.253E+01	3.034E-01	5.834E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.091E+00	-1.659E+00	5.279E+01	-6.003E+01	1.945E-01	3.771E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.451E+00	-1.489E+00	6.594E+01	-5.117E+01	1.243E-01	2.425E-01	1.000E+00	0.000E+00
7.785E+00	-1.428E+00	7.515E+01	-2.689E+01	7.920E-02	1.553E-01	1.000E+00	0.000E+00
8.119E+00	-1.496E+00	7.785E+01	3.558E+00	5.037E-02	9.920E-02	1.000E+00	0.000E+00
8.483E+00	-1.683E+00	7.385E+01	2.981E+01	3.199E-02	6.319E-02	1.000E+00	0.000E+00
8.901E+00	-1.958E+00	6.491E+01	4.593E+01	NA	9	2.418520E+06	1.000E+00
9.389E+00	-2.297E+00	5.353E+01	5.136E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
9.964E+00	-2.707E+00	4.188E+01	4.881E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.065E+01	-3.244E+00	3.139E+01	4.182E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.148E+01	-4.028E+00	2.273E+01	3.334E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.253E+01	-5.211E+00	1.601E+01	2.521E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.392E+01	-6.896E+00	1.102E+01	1.831E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00
1.575E+01	-9.094E+00	7.458E+00	1.290E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.998E-13
1.815E+01	-1.194E+01	4.975E+00	8.881E+00	2.000E+00	-4.655E-14	1.000E+00	-2.452E-10
2.138E+01	-1.659E+01	3.281E+00	6.001E+00	2.000E+00	-6.170E-11	1.000E+00	-6.826E-08
2.619E+01	-2.644E+01	2.144E+00	3.997E+00	2.000E+00	-1.778E-08	1.000E+00	-5.833E-06
3.425E+01	-4.521E+01	1.391E+00	2.632E+00	2.000E+00	-1.524E-06	1.000E+00	-1.901E-04
4.750E+01	-6.997E+01	8.974E-01	1.718E+00	2.000E+00	-4.989E-05	1.000E+00	-2.774E-03

1.002E+00	-2.126E-02	3.924E-02	7.349E-02	6.081E+00	-1.398E+00	3.048E-01	5.465E-01
1.014E+00	-9.038E-02	MG 1	6.166900E+04	6.140E+00	8.688E-01	2.007E-01	3.683E-01
1.050E+00	-2.378E-01	1.000E+00	-3.968E-10	5.714E+00	2.720E+00	1.310E-01	2.449E-01
1.126E+00	-4.117E-01	1.000E+00	-8.381E-08	4.950E+00	3.776E+00	8.494E-02	1.610E-01
1.231E+00	-4.763E-01	1.000E+00	-5.615E-06	4.036E+00	4.045E+00	5.476E-02	1.050E-01
1.328E+00	-3.284E-01	1.000E+00	-1.511E-04	3.130E+00	3.752E+00	3.514E-02	6.797E-02
1.368E+00	3.496E-03	1.000E+00	-1.972E-03	2.330E+00	3.165E+00	2.248E-02	4.378E-02
1.323E+00	3.875E-01	1.002E+00	-1.451E-02	1.678E+00	2.496E+00	1.434E-02	2.808E-02
1.196E+00	6.903E-01	1.010E+00	-6.807E-02	1.177E+00	1.873E+00	9.124E-03	1.795E-02
1.016E+00	8.460E-01	1.041E+00	-2.269E-01	8.080E-01	1.353E+00	5.796E-03	1.144E-02
8.176E-01	8.596E-01	1.130E+00	-5.905E-01	5.453E-01	9.489E-01	3.676E-03	7.277E-03
6.280E-01	7.752E-01	1.338E+00	-1.278E+00	3.629E-01	6.508E-01	2.330E-03	4.621E-03
4.643E-01	6.429E-01	1.748E+00	-2.340E+00	2.390E-01	4.386E-01	1.475E-03	2.931E-03
3.327E-01	5.013E-01	2.432E+00	-3.609E+00	1.560E-01	2.915E-01	9.326E-04	1.857E-03
2.324E-01	3.732E-01	3.396E+00	-4.690E+00	1.011E-01	1.917E-01	5.897E-04	1.175E-03
1.590E-01	2.680E-01	4.544E+00	-5.154E+00	6.516E-02	1.249E-01	MG 4	8.817590E+05
1.071E-01	1.873E-01	5.700E+00	-4.727E+00	4.182E-02	8.089E-02	4.127E+00	-3.493E-01
7.113E-02	1.281E-01	6.649E+00	-3.371E+00	2.675E-02	5.210E-02	4.223E+00	-4.895E-01
4.677E-02	8.610E-02	7.199E+00	-1.323E+00	1.706E-02	3.341E-02	4.350E+00	-6.104E-01
3.049E-02	5.712E-02	7.242E+00	9.355E-01	1.086E-02	2.135E-02	4.501E+00	-6.937E-01
NA 11	1.327624E+07	6.794E+00	2.864E+00	6.896E-03	1.361E-02	4.666E+00	-7.324E-01
2.000E+00	0.000E+00	5.977E+00	4.098E+00	4.375E-03	8.658E-03	4.835E+00	-7.293E-01
2.000E+00	0.000E+00	4.967E+00	4.554E+00	2.772E-03	5.498E-03	5.000E+00	-6.932E-01
2.000E+00	0.000E+00	3.928E+00	4.380E+00	1.755E-03	3.487E-03	5.153E+00	-6.350E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.979E+00	3.818E+00	1.110E-03	2.209E-03	5.291E+00	-5.649E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.182E+00	3.097E+00	7.020E-04	1.398E-03	5.413E+00	-4.910E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.553E+00	2.380E+00	4.437E-04	8.845E-04	5.518E+00	-4.189E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.079E+00	1.753E+00	2.803E-04	5.592E-04	5.606E+00	-3.522E-01
2.000E+00	0.000E+00	7.356E-01	1.250E+00	1.770E-04	3.534E-04	5.680E+00	-2.927E-01
2.000E+00	0.000E+00	4.938E-01	8.691E-01	1.118E-04	2.233E-04	5.742E+00	-2.409E-01
2.000E+00	0.000E+00	3.274E-01	5.920E-01	7.058E-05	1.410E-04	5.792E+00	-1.969E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.149E-01	3.969E-01	4.461E-05	8.905E-05	5.833E+00	-1.601E-01
2.000E+00	0.000E+00	1.399E-01	2.628E-01	2.816E-05	5.623E-05	5.866E+00	-1.306E-01
2.000E+00	0.000E+00	9.052E-02	1.723E-01	1.766E-05	3.549E-05	5.894E+00	-1.121E-01
2.000E+00	0.000E+00	5.826E-02	1.120E-01	MG 3	6.463640E+05	5.920E+00	-1.271E-01
2.000E+00	0.000E+00	3.735E-02	7.241E-02	1.000E+00	0.000E+00	5.964E+00	-3.086E-01
2.000E+00	0.000E+00	2.387E-02	4.657E-02	1.000E+00	0.000E+00	6.114E+00	-1.194E+00
2.000E+00	0.000E+00	1.521E-02	2.983E-02	1.000E+00	0.000E+00	6.657E+00	-3.945E+00
2.000E+00	0.000E+00	9.674E-03	1.905E-02	1.000E+00	0.000E+00	8.148E+00	-9.441E+00
2.000E+00	0.000E+00	6.141E-03	1.214E-02	1.000E+00	0.000E+00	1.112E+01	-1.638E+01
2.000E+00	0.000E+00	3.895E-03	7.715E-03	1.000E+00	0.000E+00	1.552E+01	-2.105E+01
2.000E+00	0.000E+00	2.466E-03	4.897E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.037E+01	-2.000E+01
2.000E+00	0.000E+00	1.561E-03	3.105E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.425E+01	-1.290E+01
2.000E+00	0.000E+00	9.865E-04	1.966E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.606E+01	-2.568E+00
2.000E+00	0.000E+00	6.237E-04	1.245E-03	1.000E+00	0.000E+00	2.548E+01	7.236E+00
2.000E+00	0.000E+00	3.947E-04	7.871E-04	1.000E+00	0.000E+00	2.296E+01	1.397E+01
2.000E+00	-3.445E-15	2.484E-04	4.976E-04	1.000E+00	-2.577E-16	1.933E+01	1.697E+01
2.000E+00	-8.503E-12	1.565E-04	3.144E-04	1.000E+00	-1.275E-12	1.539E+01	1.690E+01
2.000E+00	-4.076E-09	9.805E-05	1.986E-04	1.000E+00	-1.077E-09	1.170E+01	1.494E+01
2.000E+00	-5.358E-07	6.195E-05	1.254E-04	1.000E+00	-2.334E-07	8.567E+00	1.218E+01
2.000E+00	-2.488E-05	3.919E-05	7.921E-05	1.000E+00	-1.755E-05	6.090E+00	9.369E+00
2.000E+00	-4.870E-04	2.411E-05	5.001E-05	1.000E+00	-5.681E-04	4.226E+00	6.896E+00
2.000E+00	-4.575E-03	1.463E-05	3.157E-05	1.001E+00	-9.060E-03	2.876E+00	4.909E+00
2.003E+00	-2.276E-02	MG 2	1.212670E+05	1.009E+00	-7.983E-02	1.928E+00	3.405E+00
2.013E+00	-6.745E-02	2.000E+00	-1.521E-17	1.056E+00	-4.011E-01	1.276E+00	2.315E+00
2.034E+00	-1.081E-01	2.000E+00	-1.096E-13	1.236E+00	-1.263E+00	8.367E-01	1.550E+00
2.057E+00	-6.385E-02	2.000E+00	-1.212E-10	1.682E+00	-2.672E+00	5.442E-01	1.024E+00
2.052E+00	1.359E-01	2.000E+00	-3.024E-08	2.462E+00	-4.019E+00	3.518E-01	6.707E-01
1.984E+00	4.695E-01	2.000E+00	-2.313E-06	3.459E+00	-4.427E+00	2.263E-01	4.357E-01
1.833E+00	8.277E-01	2.000E+00	-6.913E-05	4.396E+00	-3.497E+00	1.450E-01	2.814E-01
1.610E+00	1.092E+00	2.000E+00	-9.799E-04	4.993E+00	-1.588E+00	9.259E-02	1.808E-01
1.343E+00	1.201E+00	2.001E+00	-7.684E-03	5.112E+00	5.332E-01	5.899E-02	1.158E-01
1.068E+00	1.163E+00	2.005E+00	-3.774E-02	4.783E+00	2.209E+00	3.751E-02	7.390E-02
8.148E-01	1.024E+00	2.023E+00	-1.291E-01	4.152E+00	3.148E+00	2.381E-02	4.706E-02
6.000E-01	8.384E-01	2.074E+00	-3.404E-01	3.387E+00	3.391E+00	1.509E-02	2.991E-02
4.289E-01	6.494E-01	2.196E+00	-7.627E-01	2.627E+00	3.149E+00	9.561E-03	1.898E-02
2.993E-01	4.817E-01	2.452E+00	-1.530E+00	1.956E+00	2.657E+00	6.051E-03	1.203E-02
2.047E-01	3.453E-01	2.930E+00	-2.673E+00	1.409E+00	2.095E+00	MG 5	1.139421E+06
1.378E-01	2.411E-01	3.684E+00	-3.813E+00	9.883E-01	1.572E+00	5.374E+00	-8.658E-01
9.153E-02	1.648E-01	4.628E+00	-4.206E+00	6.785E-01	1.135E+00	5.603E+00	-1.119E+00
6.018E-02	1.108E-01	5.522E+00	-3.336E+00	4.579E-01	7.966E-01	5.885E+00	-1.312E+00

6.201E+00	-1.425E+00	1.659E+01	-1.258E+01	6.157E+00	1.116E+01	1.000E+00	-1.770E-10
6.534E+00	-1.453E+00	2.015E+01	-1.944E+01	4.038E+00	7.472E+00	1.000E+00	-4.442E-08
6.865E+00	-1.410E+00	2.620E+01	-3.480E+01	2.628E+00	4.943E+00	1.000E+00	-3.412E-06
7.180E+00	-1.314E+00	3.690E+01	-5.907E+01	1.699E+00	3.237E+00	1.000E+00	-1.024E-04
7.468E+00	-1.190E+00	5.335E+01	-8.232E+01	1.093E+00	2.104E+00	1.000E+00	-1.455E-03
7.728E+00	-1.070E+00	7.348E+01	-8.863E+01	7.004E-01	1.359E+00	1.001E+00	-1.143E-02
7.964E+00	-9.942E-01	9.216E+01	-6.944E+01	4.474E-01	8.735E-01	1.008E+00	-5.609E-02
8.193E+00	-1.009E+00	1.039E+02	-3.075E+01	2.850E-01	5.593E-01	1.034E+00	-1.898E-01
8.438E+00	-1.137E+00	1.060E+02	1.246E+01	1.812E-01	3.571E-01	1.107E+00	-4.798E-01
8.724E+00	-1.367E+00	9.891E+01	4.669E+01	1.151E-01	2.274E-01	1.270E+00	-9.715E-01
9.071E+00	-1.649E+00	8.566E+01	6.574E+01	MG 8	2.145679E+06	1.571E+00	-1.673E+00
9.483E+00	-1.926E+00	6.975E+01	7.044E+01	2.066E+00	-2.724E-01	2.056E+00	-2.576E+00
9.953E+00	-2.144E+00	5.399E+01	6.517E+01	2.154E+00	-5.025E-01	2.772E+00	-3.674E+00
1.046E+01	-2.281E+00	4.012E+01	5.481E+01	2.302E+00	-7.795E-01	3.761E+00	-4.934E+00
1.100E+01	-2.353E+00	2.885E+01	4.310E+01	2.513E+00	-1.054E+00	5.050E+00	-6.258E+00
1.155E+01	-2.428E+00	2.020E+01	3.226E+01	2.783E+00	-1.277E+00	6.637E+00	-7.513E+00
1.213E+01	-2.617E+00	1.385E+01	2.325E+01	3.095E+00	-1.419E+00	8.505E+00	-8.732E+00
1.278E+01	-3.146E+00	9.338E+00	1.629E+01	3.429E+00	-1.471E+00	1.070E+01	-1.052E+01
1.366E+01	-4.816E+00	6.211E+00	1.116E+01	3.766E+00	-1.444E+00	1.348E+01	-1.399E+01
1.525E+01	-9.805E+00	4.086E+00	7.511E+00	4.090E+00	-1.357E+00	1.729E+01	-1.921E+01
1.865E+01	-2.087E+01	2.666E+00	4.988E+00	4.388E+00	-1.232E+00	2.226E+01	-2.344E+01
2.529E+01	-3.728E+01	1.727E+00	3.277E+00	4.655E+00	-1.088E+00	2.768E+01	-2.256E+01
3.568E+01	-5.172E+01	1.113E+00	2.135E+00	4.889E+00	-9.405E-01	3.211E+01	-1.491E+01
4.818E+01	-5.433E+01	7.141E-01	1.382E+00	5.089E+00	-8.024E-01	3.420E+01	-2.862E+00
5.944E+01	-4.088E+01	4.566E-01	8.897E-01	5.261E+00	-6.953E-01	3.343E+01	9.223E+00
6.613E+01	-1.608E+01	2.911E-01	5.704E-01	5.415E+00	-6.691E-01	3.022E+01	1.790E+01
6.670E+01	1.058E+01	1.853E-01	3.645E-01	5.582E+00	-8.120E-01	2.555E+01	2.198E+01
6.174E+01	3.108E+01	1.177E-01	2.323E-01	5.810E+00	-1.228E+00	2.041E+01	2.209E+01
5.313E+01	4.205E+01	7.464E-02	1.478E-01	6.175E+00	-1.999E+00	1.557E+01	1.968E+01
4.305E+01	4.426E+01	MG 7	1.817734E+06	6.761E+00	-3.157E+00	1.143E+01	1.613E+01
3.321E+01	4.054E+01	1.872E+00	-1.513E+00	7.658E+00	-4.695E+00	8.145E+00	1.246E+01
2.461E+01	3.388E+01	2.265E+00	-1.898E+00	8.950E+00	-6.579E+00	5.662E+00	9.200E+00
1.766E+01	2.652E+01	2.744E+00	-2.249E+00	1.071E+01	-8.737E+00	3.860E+00	6.565E+00
1.235E+01	1.979E+01	3.294E+00	-2.513E+00	1.299E+01	-1.106E+01	2.590E+00	4.563E+00
8.454E+00	1.423E+01	3.892E+00	-2.657E+00	1.581E+01	-1.359E+01	1.716E+00	3.107E+00
5.694E+00	9.951E+00	4.508E+00	-2.672E+00	1.933E+01	-1.736E+01	1.126E+00	2.082E+00
3.784E+00	6.808E+00	5.114E+00	-2.574E+00	2.412E+01	-2.519E+01	7.327E-01	1.378E+00
2.488E+00	4.579E+00	5.687E+00	-2.392E+00	3.144E+01	-3.938E+01	4.739E-01	9.026E-01
1.622E+00	3.039E+00	6.212E+00	-2.165E+00	4.247E+01	-5.602E+01	3.049E-01	5.867E-01
1.051E+00	1.995E+00	6.684E+00	-1.943E+00	5.659E+01	-6.422E+01	1.954E-01	3.790E-01
6.769E-01	1.299E+00	7.111E+00	-1.781E+00	7.066E+01	-5.479E+01	1.248E-01	2.437E-01
4.342E-01	8.407E-01	7.512E+00	-1.728E+00	8.052E+01	-2.874E+01	7.954E-02	1.561E-01
2.776E-01	5.411E-01	7.916E+00	-1.801E+00	8.339E+01	3.932E+00	5.058E-02	9.963E-02
1.770E-01	3.468E-01	8.350E+00	-1.985E+00	7.907E+01	3.205E+01	MG 10	2.963810E+06
1.126E-01	2.216E-01	8.837E+00	-2.254E+00	6.948E+01	4.928E+01	2.000E+00	0.000E+00
7.151E-02	1.412E-01	9.394E+00	-2.596E+00	5.727E+01	5.505E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.536E-02	8.980E-02	1.004E+01	-3.032E+00	4.478E+01	5.227E+01	2.000E+00	0.000E+00
2.874E-02	5.702E-02	1.080E+01	-3.644E+00	3.356E+01	4.476E+01	2.000E+00	0.000E+00
MG 6	1.507520E+06	1.174E+01	-4.573E+00	2.429E+01	3.566E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	0.000E+00	1.294E+01	-5.960E+00	1.710E+01	2.695E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	0.000E+00	1.453E+01	-7.856E+00	1.178E+01	1.957E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	-1.676E-16	1.660E+01	-1.020E+01	7.966E+00	1.379E+01	2.000E+00	-8.087E-16
4.000E+00	-8.112E-13	1.926E+01	-1.305E+01	5.312E+00	9.487E+00	2.000E+00	-2.523E-12
4.000E+00	-6.541E-10	2.272E+01	-1.748E+01	3.503E+00	6.409E+00	2.000E+00	-1.435E-09
4.000E+00	-1.270E-07	2.771E+01	-2.714E+01	2.289E+00	4.268E+00	2.000E+00	-2.111E-07
4.000E+00	-7.958E-06	3.600E+01	-4.675E+01	1.485E+00	2.810E+00	2.000E+00	-1.061E-05
4.000E+00	-2.032E-04	4.989E+01	-7.438E+01	9.580E-01	1.834E+00	2.000E+00	-2.274E-04
4.000E+00	-2.546E-03	6.981E+01	-9.608E+01	6.152E-01	1.189E+00	2.000E+00	-2.473E-03
4.002E+00	-1.819E-02	9.232E+01	-9.462E+01	3.936E-01	7.660E-01	2.002E+00	-1.571E-02
4.012E+00	-8.351E-02	1.112E+02	-6.482E+01	2.511E-01	4.915E-01	2.010E+00	-6.504E-02
4.050E+00	-2.713E-01	1.208E+02	-1.764E+01	1.599E-01	3.143E-01	2.038E+00	-1.918E-01
4.154E+00	-6.718E-01	1.193E+02	2.924E+01	1.016E-01	2.004E-01	2.107E+00	-4.318E-01
4.380E+00	-1.342E+00	1.084E+02	6.270E+01	MG 9	2.645444E+06	2.246E+00	-7.847E-01
4.791E+00	-2.257E+00	9.182E+01	7.852E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.474E+00	-1.203E+00
5.430E+00	-3.305E+00	7.341E+01	7.939E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.799E+00	-1.610E+00
6.311E+00	-4.339E+00	5.599E+01	7.083E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.209E+00	-1.937E+00
7.420E+00	-5.271E+00	4.111E+01	5.808E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.681E+00	-2.139E+00
8.733E+00	-6.131E+00	2.927E+01	4.484E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.184E+00	-2.212E+00
1.025E+01	-7.056E+00	2.034E+01	3.309E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.692E+00	-2.196E+00
1.200E+01	-8.201E+00	1.386E+01	2.360E+01	1.000E+00	-2.186E-17	5.198E+00	-2.212E+00
1.406E+01	-9.766E+00	9.295E+00	1.639E+01	1.000E+00	-1.589E-13	5.729E+00	-2.461E+00

6.355E+00	-3.008E+00	2.175E-01	3.529E-01	1.020E+01	-6.813E+00	7.414E-01	1.360E+00
7.109E+00	-3.465E+00	1.483E-01	2.520E-01	1.177E+01	-6.495E+00	4.840E-01	9.042E-01
7.889E+00	-3.132E+00	9.956E-02	1.752E-01	1.307E+01	-4.608E+00	3.138E-01	5.947E-01
8.459E+00	-1.633E+00	6.600E-02	1.194E-01	1.379E+01	-1.404E+00	2.023E-01	3.877E-01
8.578E+00	6.794E-01	4.331E-02	8.004E-02	1.368E+01	2.318E+00	1.299E-01	2.511E-01
8.146E+00	3.007E+00	MG 12	1.579982E+07	1.275E+01	5.589E+00	8.306E-02	1.617E-01
7.245E+00	4.666E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.120E+01	7.715E+00	5.298E-02	1.037E-01
6.070E+00	5.389E+00	2.000E+00	0.000E+00	9.304E+00	8.500E+00	3.372E-02	6.631E-02
4.827E+00	5.291E+00	2.000E+00	0.000E+00	7.368E+00	8.166E+00	2.142E-02	4.227E-02
3.674E+00	4.666E+00	2.000E+00	0.000E+00	5.598E+00	7.129E+00	1.359E-02	2.689E-02
2.696E+00	3.809E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.107E+00	5.798E+00	8.610E-03	1.708E-02
1.920E+00	2.937E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.927E+00	4.466E+00	5.452E-03	1.083E-02
1.335E+00	2.168E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.038E+00	3.298E+00	3.449E-03	6.863E-03
9.104E-01	1.547E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.391E+00	2.357E+00	2.180E-03	4.344E-03
6.112E-01	1.076E+00	2.000E+00	0.000E+00	9.349E-01	1.641E+00	1.378E-03	2.748E-03
4.051E-01	7.329E-01	2.000E+00	0.000E+00	6.204E-01	1.120E+00	8.700E-04	1.737E-03
2.659E-01	4.913E-01	2.000E+00	0.000E+00	4.076E-01	7.516E-01	5.497E-04	1.098E-03
1.731E-01	3.252E-01	2.000E+00	0.000E+00	2.655E-01	4.981E-01	3.463E-04	6.937E-04
1.120E-01	2.132E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.719E-01	3.268E-01	2.187E-04	4.382E-04
7.206E-02	1.386E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.107E-01	2.127E-01	AL 3	2.294540E+05
4.619E-02	8.957E-02	2.000E+00	0.000E+00	7.098E-02	1.375E-01	2.000E+00	0.000E+00
2.951E-02	5.760E-02	2.000E+00	0.000E+00	4.537E-02	8.848E-02	2.000E+00	0.000E+00
1.881E-02	3.689E-02	2.000E+00	0.000E+00	2.892E-02	5.670E-02	2.000E+00	-1.283E-16
1.196E-02	2.356E-02	2.000E+00	0.000E+00	1.840E-02	3.622E-02	2.000E+00	-5.899E-13
MG 11	1.420920E+07	2.000E+00	0.000E+00	1.168E-02	2.308E-02	2.000E+00	-4.567E-10
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	7.409E-03	1.467E-02	2.000E+00	-8.584E-08
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.693E-03	9.315E-03	2.000E+00	-5.242E-06
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.971E-03	5.906E-03	2.000E+00	-1.311E-04
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.878E-03	3.741E-03	2.000E+00	-1.612E-03
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.188E-03	2.368E-03	2.001E+00	-1.129E-02
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	7.508E-04	1.498E-03	2.008E+00	-5.058E-02
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.728E-04	9.468E-04	2.030E+00	-1.598E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.763E-14	2.978E-04	5.983E-04	2.090E+00	-3.879E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-4.400E-11	1.887E-04	3.780E-04	2.222E+00	-7.894E-01
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.495E-08	1.178E-04	2.387E-04	2.475E+00	-1.465E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.494E-06	7.403E-05	1.507E-04	2.929E+00	-2.564E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-5.539E-05	4.705E-05	9.517E-05	3.685E+00	-4.027E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-8.968E-04	2.797E-05	6.008E-05	4.766E+00	-5.245E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.001E+00	-7.156E-03	AL 2	1.518600E+05	6.010E+00	-5.299E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.005E+00	-3.214E-02	1.000E+00	0.000E+00	7.081E+00	-3.759E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.018E+00	-8.009E-02	1.000E+00	-2.970E-14	7.653E+00	-1.095E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.040E+00	-1.088E-01	1.000E+00	-4.716E-11	7.576E+00	1.706E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.059E+00	-3.050E-02	1.000E+00	-1.569E-08	6.922E+00	3.808E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.042E+00	2.082E-01	1.000E+00	-1.508E-06	5.903E+00	4.874E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.955E+00	5.598E-01	1.000E+00	-5.403E-05	4.750E+00	5.007E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.785E+00	9.045E-01	1.000E+00	-8.850E-04	3.644E+00	4.523E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.547E+00	1.134E+00	1.001E+00	-7.789E-03	2.689E+00	3.745E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.275E+00	1.204E+00	1.006E+00	-4.194E-02	1.923E+00	2.913E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.003E+00	1.136E+00	1.026E+00	-1.535E-01	1.341E+00	2.163E+00
1.000E+00	0.000E+00	7.584E-01	9.808E-01	1.088E+00	-4.175E-01	9.164E-01	1.550E+00
1.000E+00	-1.919E-16	5.542E-01	7.913E-01	1.236E+00	-9.192E-01	6.161E-01	1.081E+00
1.000E+00	-1.008E-12	3.936E-01	6.059E-01	1.540E+00	-1.793E+00	4.089E-01	7.379E-01
1.000E+00	-8.814E-10	2.732E-01	4.453E-01	2.112E+00	-3.326E+00	2.686E-01	4.954E-01
1.000E+00	-1.878E-07	1.861E-01	3.170E-01	3.151E+00	-5.891E+00	1.750E-01	3.283E-01
1.000E+00	-1.294E-05	1.248E-01	2.200E-01	4.909E+00	-9.521E+00	1.132E-01	2.154E-01
1.000E+00	-3.531E-04	8.269E-02	1.497E-01	7.557E+00	-1.339E+01	7.292E-02	1.401E-01
1.000E+00	-4.447E-03	5.425E-02	1.003E-01	1.097E+01	-1.583E+01	4.675E-02	9.060E-02
1.004E+00	-2.925E-02	AL 1	4.827900E+04	1.460E+01	-1.513E+01	2.988E-02	5.828E-02
1.019E+00	-1.156E-01	5.481E+00	-4.835E-01	1.765E+01	-1.073E+01	1.904E-02	3.734E-02
1.063E+00	-2.786E-01	5.582E+00	-3.952E-01	1.935E+01	-3.810E+00	1.211E-02	2.385E-02
1.148E+00	-4.455E-01	5.664E+00	-3.211E-01	1.938E+01	3.414E+00	7.692E-03	1.519E-02
1.258E+00	-4.739E-01	5.731E+00	-2.597E-01	1.790E+01	8.995E+00	4.878E-03	9.661E-03
1.349E+00	-2.812E-01	5.785E+00	-2.095E-01	1.543E+01	1.204E+01	3.090E-03	6.133E-03
1.374E+00	7.650E-02	5.828E+00	-1.714E-01	1.254E+01	1.270E+01	1.956E-03	3.888E-03
1.312E+00	4.574E-01	5.866E+00	-1.625E-01	9.712E+00	1.169E+01	1.237E-03	2.463E-03
1.171E+00	7.369E-01	5.911E+00	-2.573E-01	7.225E+00	9.830E+00	7.823E-04	1.559E-03
9.842E-01	8.640E-01	6.006E+00	-6.313E-01	5.202E+00	7.739E+00	4.944E-04	9.858E-04
7.842E-01	8.546E-01	6.238E+00	-1.464E+00	3.649E+00	5.802E+00	3.122E-04	6.232E-04
5.975E-01	7.565E-01	6.718E+00	-2.773E+00	2.505E+00	4.191E+00	1.972E-04	3.938E-04
4.388E-01	6.190E-01	7.537E+00	-4.366E+00	1.691E+00	2.940E+00	1.245E-04	2.488E-04
3.127E-01	4.778E-01	8.724E+00	-5.895E+00	1.126E+00	2.017E+00	7.867E-05	1.571E-04

AL	4	9.677830E+05	5.871E+00	-1.390E-01	1.583E+01	2.513E+01	2.829E+00	-2.316E+00	
1.000E+00	0.000E+00		5.903E+00	-1.515E-01	1.088E+01	1.818E+01	3.393E+00	-2.561E+00	
1.000E+00	0.000E+00		5.949E+00	-2.812E-01	7.345E+00	1.277E+01	3.999E+00	-2.680E+00	
1.000E+00	0.000E+00		6.070E+00	-9.264E-01	4.891E+00	8.763E+00	4.617E+00	-2.671E+00	
1.000E+00	0.000E+00		6.502E+00	-3.241E+00	3.222E+00	5.909E+00	5.221E+00	-2.557E+00	
1.000E+00	0.000E+00		7.817E+00	-8.803E+00	2.103E+00	3.929E+00	5.790E+00	-2.379E+00	
1.000E+00	0.000E+00		1.081E+01	-1.748E+01	1.364E+00	2.584E+00	6.316E+00	-2.198E+00	
1.000E+00	0.000E+00		1.583E+01	-2.562E+01	8.791E-01	1.685E+00	6.807E+00	-2.077E+00	
1.000E+00	0.000E+00		2.215E+01	-2.796E+01	5.643E-01	1.091E+00	7.281E+00	-2.062E+00	
1.000E+00	0.000E+00		2.805E+01	-2.196E+01	3.609E-01	7.028E-01	7.765E+00	-2.161E+00	
1.000E+00	0.000E+00		3.179E+01	-9.800E+00	2.302E-01	4.508E-01	8.283E+00	-2.353E+00	
1.000E+00	0.000E+00		3.247E+01	3.699E+00	1.465E-01	2.881E-01	8.855E+00	-2.622E+00	
1.000E+00	0.000E+00		3.031E+01	1.432E+01	9.307E-02	1.837E-01	9.497E+00	-2.970E+00	
1.000E+00	0.000E+00		2.624E+01	2.019E+01	5.904E-02	1.169E-01	1.023E+01	-3.448E+00	
1.000E+00	-9.373E-15		2.136E+01	2.162E+01	AL	7	1.951830E+06	1.110E+01	-4.170E+00
1.000E+00	-2.203E-11		1.652E+01	1.998E+01	4.000E+00	0.000E+00	1.218E+01	-5.289E+00	
1.000E+00	-1.064E-08		1.227E+01	1.679E+01	4.000E+00	0.000E+00	1.358E+01	-6.912E+00	
1.000E+00	-1.488E-06		8.821E+00	1.319E+01	4.000E+00	0.000E+00	1.540E+01	-9.026E+00	
1.000E+00	-7.903E-05		6.175E+00	9.868E+00	4.000E+00	-1.525E-14	1.776E+01	-1.150E+01	
1.000E+00	-1.935E-03		4.232E+00	7.109E+00	4.000E+00	-2.852E-11	2.073E+01	-1.437E+01	
1.002E+00	-2.511E-02		2.852E+00	4.978E+00	4.000E+00	-1.080E-08	2.450E+01	-1.892E+01	
1.021E+00	-1.814E-01		1.897E+00	3.409E+00	4.000E+00	-1.150E-06	2.989E+01	-2.935E+01	
1.120E+00	-7.902E-01		1.248E+00	2.294E+00	4.000E+00	-4.474E-05	3.890E+01	-5.097E+01	
1.450E+00	-2.223E+00		8.138E-01	1.523E+00	4.000E+00	-7.825E-04	5.408E+01	-8.145E+01	
2.197E+00	-4.305E+00		5.272E-01	1.001E+00	4.001E+00	-7.270E-03	7.589E+01	-1.050E+02	
3.404E+00	-6.012E+00		3.397E-01	6.519E-01	4.005E+00	-4.103E-02	1.004E+02	-1.028E+02	
4.844E+00	-6.180E+00		2.179E-01	4.218E-01	4.026E+00	-1.566E-01	1.208E+02	-6.957E+01	
6.104E+00	-4.488E+00		1.393E-01	2.716E-01	4.090E+00	-4.401E-01	1.310E+02	-1.784E+01	
6.821E+00	-1.641E+00		8.885E-02	1.741E-01	4.248E+00	-9.722E-01	1.291E+02	3.299E+01	
6.857E+00	1.252E+00		5.653E-02	1.112E-01	4.559E+00	-1.773E+00	1.170E+02	6.884E+01	
6.306E+00	3.370E+00		3.591E-02	7.089E-02	5.079E+00	-2.770E+00	9.890E+01	8.544E+01	
5.388E+00	4.431E+00		2.277E-02	4.509E-02	5.839E+00	-3.826E+00	7.891E+01	8.595E+01	
4.335E+00	4.580E+00		1.443E-02	2.863E-02	6.836E+00	-4.810E+00	6.009E+01	7.640E+01	
3.324E+00	4.139E+00	AL	6	1.536300E+06	8.046E+00	-5.687E+00	4.406E+01	6.249E+01	
2.450E+00	3.424E+00		5.109E+00	-3.832E-01	9.453E+00	-6.548E+00	3.134E+01	4.814E+01	
1.750E+00	2.659E+00		5.226E+00	-6.328E-01	1.107E+01	-7.549E+00	2.175E+01	3.547E+01	
1.219E+00	1.972E+00		5.403E+00	-9.047E-01	1.295E+01	-8.803E+00	1.481E+01	2.526E+01	
8.326E-01	1.411E+00		5.640E+00	-1.152E+00	1.515E+01	-1.042E+01	9.928E+00	1.753E+01	
5.594E-01	9.829E-01		5.928E+00	-1.335E+00	1.783E+01	-1.317E+01	6.573E+00	1.192E+01	
3.710E-01	6.704E-01		6.249E+00	-1.435E+00	2.153E+01	-2.008E+01	4.310E+00	7.981E+00	
2.436E-01	4.498E-01		6.583E+00	-1.452E+00	2.782E+01	-3.655E+01	2.803E+00	5.277E+00	
1.586E-01	2.979E-01		6.912E+00	-1.401E+00	3.924E+01	-6.400E+01	1.812E+00	3.455E+00	
1.027E-01	1.953E-01		7.225E+00	-1.308E+00	5.735E+01	-9.187E+01	1.166E+00	2.244E+00	
6.608E-02	1.270E-01		7.515E+00	-1.214E+00	8.012E+01	-1.015E+02	7.468E-01	1.449E+00	
4.236E-02	8.212E-02		7.787E+00	-1.169E+00	1.018E+02	-8.194E+01	4.769E-01	9.315E-01	
2.707E-02	5.281E-02		8.060E+00	-1.218E+00	1.160E+02	-3.894E+01	3.038E-01	5.964E-01	
1.725E-02	3.383E-02		8.357E+00	-1.375E+00	1.193E+02	1.047E+01	1.932E-01	3.807E-01	
1.097E-02	2.160E-02		8.700E+00	-1.615E+00	1.120E+02	5.036E+01	AL	9	2.663340E+06
6.966E-03	1.376E-02		9.103E+00	-1.883E+00	9.740E+01	7.314E+01	2.009E+00	-5.640E-02	
4.417E-03	8.749E-03		9.565E+00	-2.122E+00	7.957E+01	7.937E+01	2.032E+00	-1.559E-01	
2.798E-03	5.554E-03		1.007E+01	-2.292E+00	6.175E+01	7.395E+01	2.087E+00	-3.336E-01	
1.771E-03	3.521E-03		1.061E+01	-2.383E+00	4.597E+01	6.248E+01	2.192E+00	-5.820E-01	
AL	5	1.240600E+06	1.117E+01	-2.434E+00	3.311E+01	4.928E+01	2.358E+00	-8.638E-01	
4.028E+00	-1.198E-01		1.174E+01	-2.530E+00	2.321E+01	3.696E+01	2.588E+00	-1.127E+00	
4.068E+00	-2.288E-01		1.235E+01	-2.776E+00	1.593E+01	2.668E+01	2.872E+00	-1.328E+00	
4.136E+00	-3.648E-01		1.304E+01	-3.349E+00	1.074E+01	1.871E+01	3.193E+00	-1.443E+00	
4.236E+00	-5.041E-01		1.396E+01	-4.954E+00	7.149E+00	1.283E+01	3.530E+00	-1.470E+00	
4.366E+00	-6.216E-01		1.557E+01	-9.861E+00	4.706E+00	8.642E+00	3.864E+00	-1.423E+00	
4.519E+00	-7.001E-01		1.904E+01	-2.169E+01	3.071E+00	5.742E+00	4.181E+00	-1.323E+00	
4.685E+00	-7.340E-01		2.616E+01	-4.109E+01	1.990E+00	3.774E+00	4.471E+00	-1.190E+00	
4.854E+00	-7.268E-01		3.800E+01	-6.072E+01	1.283E+00	2.460E+00	4.728E+00	-1.045E+00	
5.017E+00	-6.877E-01		5.317E+01	-6.805E+01	8.230E-01	1.592E+00	4.953E+00	-9.077E-01	
5.169E+00	-6.278E-01		6.779E+01	-5.566E+01	5.263E-01	1.025E+00	5.150E+00	-8.154E-01	
5.305E+00	-5.569E-01		7.755E+01	-2.730E+01	3.356E-01	6.575E-01	5.337E+00	-8.408E-01	
5.425E+00	-4.829E-01		8.000E+01	5.772E+00	2.136E-01	4.202E-01	5.554E+00	-1.087E+00	
5.528E+00	-4.113E-01		7.537E+01	3.282E+01	1.357E-01	2.678E-01	5.863E+00	-1.655E+00	
5.615E+00	-3.453E-01		6.577E+01	4.855E+01	AL	8	2.300390E+06	6.346E+00	-2.605E+00
5.688E+00	-2.866E-01		5.388E+01	5.314E+01	1.367E+00	-8.601E-01	7.093E+00	-3.951E+00	
5.748E+00	-2.358E-01		4.191E+01	4.979E+01	1.604E+00	-1.202E+00	8.194E+00	-5.671E+00	
5.797E+00	-1.928E-01		3.127E+01	4.224E+01	1.924E+00	-1.585E+00	9.730E+00	-7.711E+00	
5.837E+00	-1.588E-01		2.255E+01	3.342E+01	2.334E+00	-1.974E+00	1.176E+01	-9.962E+00	

1.432E+01	-1.228E+01	2.499E+00	4.426E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.011E-10
1.742E+01	-1.475E+01	1.653E+00	3.005E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-6.840E-08
2.122E+01	-1.871E+01	1.083E+00	2.008E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-4.949E-06
2.641E+01	-2.739E+01	7.038E-01	1.326E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.404E-04
3.438E+01	-4.291E+01	4.547E-01	8.678E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.811E-03
4.632E+01	-6.020E+01	2.924E-01	5.634E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.002E+00	-1.228E-02
6.132E+01	-6.730E+01	1.872E-01	3.637E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.008E+00	-4.501E-02
7.582E+01	-5.530E+01	1.196E-01	2.336E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.024E+00	-9.450E-02
8.547E+01	-2.654E+01	7.615E-02	1.495E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.048E+00	-1.003E-01
8.761E+01	7.839E+00	AL 11	3.564900E+06	1.000E+00	0.000E+00	2.060E+00	2.531E-02
8.233E+01	3.639E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.024E+00	3.082E-01
7.178E+01	5.312E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.911E+00	6.715E-01
5.878E+01	5.800E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.718E+00	9.901E-01
4.573E+01	5.431E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.466E+00	1.172E+00
3.412E+01	4.607E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	1.191E+00	1.196E+00
2.461E+01	3.646E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	9.249E-01	1.095E+00
1.728E+01	2.741E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	0.000E+00	6.915E-01	9.245E-01
1.187E+01	1.983E+01	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-2.433E-15	5.007E-01	7.331E-01
8.015E+00	1.393E+01	2.000E+00	-9.458E-14	1.000E+00	-7.515E-12	3.530E-01	5.537E-01
5.338E+00	9.562E+00	2.000E+00	-1.079E-10	1.000E+00	-4.319E-09	2.435E-01	4.027E-01
3.516E+00	6.448E+00	2.000E+00	-2.760E-08	1.000E+00	-6.595E-07	1.650E-01	2.843E-01
2.295E+00	4.288E+00	2.000E+00	-2.152E-06	1.000E+00	-3.469E-05	1.102E-01	1.961E-01
1.488E+00	2.820E+00	2.000E+00	-6.535E-05	1.000E+00	-7.573E-04	7.279E-02	1.327E-01
9.594E-01	1.839E+00	2.000E+00	-9.379E-04	1.001E+00	-7.912E-03	SI 1	6.574300E+04
6.158E-01	1.191E+00	2.001E+00	-7.423E-03	1.006E+00	-4.596E-02	7.521E+00	-1.325E+00
3.939E-01	7.670E-01	2.005E+00	-3.661E-02	1.028E+00	-1.546E-01	7.805E+00	-1.155E+00
2.512E-01	4.919E-01	2.022E+00	-1.240E-01	1.083E+00	-3.327E-01	8.060E+00	-1.081E+00
1.599E-01	3.144E-01	2.070E+00	-3.119E-01	1.178E+00	-4.790E-01	8.313E+00	-1.131E+00
AL 10	3.215340E+06	2.175E+00	-6.186E-01	1.290E+00	-4.520E-01	8.590E+00	-1.300E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.362E+00	-1.017E+00	1.369E+00	-2.031E-01	8.917E+00	-1.548E+00
1.000E+00	0.000E+00	2.645E+00	-1.439E+00	1.373E+00	1.788E-01	9.305E+00	-1.814E+00
1.000E+00	0.000E+00	3.020E+00	-1.808E+00	1.288E+00	5.457E-01	9.751E+00	-2.058E+00
1.000E+00	0.000E+00	3.469E+00	-2.067E+00	1.131E+00	7.889E-01	1.025E+01	-2.326E+00
1.000E+00	0.000E+00	3.962E+00	-2.194E+00	9.368E-01	8.776E-01	1.084E+01	-2.877E+00
1.000E+00	0.000E+00	4.470E+00	-2.200E+00	7.371E-01	8.398E-01	1.163E+01	-4.124E+00
1.000E+00	0.000E+00	4.970E+00	-2.145E+00	5.558E-01	7.264E-01	1.280E+01	-6.116E+00
1.000E+00	-4.494E-15	5.464E+00	-2.173E+00	4.047E-01	5.844E-01	1.445E+01	-8.148E+00
1.000E+00	-1.063E-11	5.993E+00	-2.485E+00	2.864E-01	4.454E-01	1.647E+01	-9.130E+00
1.000E+00	-4.856E-09	6.631E+00	-3.070E+00	1.981E-01	3.258E-01	1.851E+01	-8.268E+00
1.000E+00	-6.002E-07	7.391E+00	-3.440E+00	1.345E-01	2.308E-01	2.012E+01	-5.401E+00
1.000E+00	-2.627E-05	8.143E+00	-2.892E+00	8.996E-02	1.596E-01	2.089E+01	-1.033E+00
1.000E+00	-5.041E-04	8.632E+00	-1.180E+00	5.947E-02	1.082E-01	2.056E+01	3.851E+00
1.001E+00	-5.026E-03	8.633E+00	1.212E+00	AL 13	1.854285E+07	1.916E+01	8.155E+00
1.004E+00	-2.979E-02	8.086E+00	3.460E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.691E+01	1.106E+01
1.019E+00	-1.170E-01	7.100E+00	4.945E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.419E+01	1.228E+01
1.068E+00	-3.322E-01	5.881E+00	5.487E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.137E+01	1.199E+01
1.186E+00	-7.340E-01	4.633E+00	5.253E+00	2.000E+00	0.000E+00	8.750E+00	1.067E+01
1.422E+00	-1.345E+00	3.498E+00	4.552E+00	2.000E+00	0.000E+00	6.499E+00	8.843E+00
1.822E+00	-2.161E+00	2.550E+00	3.669E+00	2.000E+00	0.000E+00	4.684E+00	6.931E+00
2.432E+00	-3.174E+00	1.807E+00	2.801E+00	2.000E+00	0.000E+00	3.293E+00	5.198E+00
3.297E+00	-4.369E+00	1.251E+00	2.052E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.267E+00	3.764E+00
4.453E+00	-5.678E+00	8.502E-01	1.456E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.535E+00	2.650E+00
5.910E+00	-6.965E+00	5.692E-01	1.008E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.024E+00	1.825E+00
7.648E+00	-8.102E+00	3.765E-01	6.843E-01	2.000E+00	0.000E+00	6.763E-01	1.234E+00
9.638E+00	-9.222E+00	2.466E-01	4.574E-01	2.000E+00	0.000E+00	4.424E-01	8.229E-01
1.195E+01	-1.112E+01	1.604E-01	3.022E-01	2.000E+00	0.000E+00	2.873E-01	5.426E-01
1.491E+01	-1.498E+01	1.036E-01	1.977E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.855E-01	3.545E-01
1.898E+01	-2.045E+01	6.662E-02	1.284E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.192E-01	2.300E-01
2.420E+01	-2.422E+01	4.267E-02	8.287E-02	2.000E+00	0.000E+00	7.633E-02	1.484E-01
2.969E+01	-2.219E+01	2.725E-02	5.324E-02	2.000E+00	0.000E+00	4.872E-02	9.526E-02
3.388E+01	-1.330E+01	1.736E-02	3.408E-02	2.000E+00	0.000E+00	3.103E-02	6.095E-02
3.551E+01	-5.708E-01	AL 12	1.682500E+07	2.000E+00	0.000E+00	1.972E-02	3.889E-02
3.420E+01	1.147E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.252E-02	2.475E-02
3.053E+01	1.963E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	7.933E-03	1.573E-02
2.553E+01	2.304E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	5.025E-03	9.979E-03
2.022E+01	2.258E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	3.177E-03	6.324E-03
1.531E+01	1.978E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.009E-03	4.004E-03
1.118E+01	1.603E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.270E-03	2.534E-03
7.930E+00	1.227E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	8.007E-04	1.602E-03
5.493E+00	9.004E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-5.328E-17	5.052E-04	1.013E-03
3.733E+00	6.393E+00	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.151E-13	3.174E-04	6.398E-04

2.005E-04	4.042E-04	1.773E+00	-2.357E+00	4.894E-01	8.831E-01	4.004E+00	-2.267E-02
1.263E-04	2.552E-04	2.511E+00	-4.243E+00	3.215E-01	5.929E-01	4.013E+00	-6.612E-02
7.895E-05	1.612E-04	3.846E+00	-7.684E+00	2.094E-01	3.930E-01	4.037E+00	-1.476E-01
4.921E-05	1.017E-04	6.224E+00	-1.335E+01	1.356E-01	2.578E-01	4.084E+00	-2.664E-01
SI 2	1.318180E+05	1.013E+01	-2.069E+01	8.728E-02	1.677E-01	4.161E+00	-4.061E-01
4.802E+00	-9.973E-01	1.568E+01	-2.704E+01	5.596E-02	1.084E-01	4.271E+00	-5.414E-01
5.015E+00	-8.523E-01	2.221E+01	-2.854E+01	3.576E-02	6.976E-02	4.408E+00	-6.488E-01
5.195E+00	-7.176E-01	2.827E+01	-2.291E+01	2.280E-02	4.470E-02	4.566E+00	-7.145E-01
5.347E+00	-5.969E-01	3.230E+01	-1.144E+01	1.450E-02	2.855E-02	4.734E+00	-7.358E-01
5.472E+00	-4.919E-01	3.339E+01	1.895E+00	9.207E-03	1.819E-02	4.902E+00	-7.182E-01
5.574E+00	-4.023E-01	3.160E+01	1.303E+01	5.839E-03	1.156E-02	5.063E+00	-6.720E-01
5.658E+00	-3.272E-01	2.774E+01	1.975E+01	3.699E-03	7.341E-03	5.210E+00	-6.080E-01
5.726E+00	-2.670E-01	2.286E+01	2.196E+01	2.342E-03	4.654E-03	5.342E+00	-5.355E-01
5.783E+00	-2.329E-01	1.788E+01	2.082E+01	1.481E-03	2.948E-03	5.457E+00	-4.617E-01
5.839E+00	-2.714E-01	1.341E+01	1.784E+01	9.365E-04	1.866E-03	5.555E+00	-3.915E-01
5.922E+00	-5.000E-01	9.715E+00	1.422E+01	5.918E-04	1.180E-03	5.637E+00	-3.275E-01
6.099E+00	-1.129E+00	6.846E+00	1.076E+01	3.739E-04	7.460E-04	5.706E+00	-2.711E-01
6.497E+00	-2.475E+00	4.718E+00	7.825E+00	2.362E-04	4.714E-04	5.763E+00	-2.233E-01
7.329E+00	-4.992E+00	3.194E+00	5.518E+00	SI 5	1.345100E+06	5.810E+00	-1.868E-01
8.926E+00	-9.200E+00	2.131E+00	3.800E+00	1.000E+00	0.000E+00	5.850E+00	-1.695E-01
1.171E+01	-1.518E+01	1.406E+00	2.569E+00	1.000E+00	0.000E+00	5.891E+00	-1.890E-01
1.596E+01	-2.166E+01	9.192E-01	1.712E+00	1.000E+00	0.000E+00	5.945E+00	-3.071E-01
2.149E+01	-2.568E+01	5.966E-01	1.128E+00	1.000E+00	0.000E+00	6.062E+00	-8.462E-01
2.736E+01	-2.416E+01	3.850E-01	7.365E-01	1.000E+00	0.000E+00	6.449E+00	-2.919E+00
3.212E+01	-1.626E+01	2.473E-01	4.775E-01	1.000E+00	0.000E+00	7.675E+00	-8.461E+00
3.452E+01	-4.241E+00	1.583E-01	3.078E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.068E+01	-1.817E+01
3.406E+01	7.950E+00	1.010E-01	1.976E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.611E+01	-2.867E+01
3.110E+01	1.704E+01	6.429E-02	1.264E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.345E+01	-3.361E+01
2.656E+01	2.169E+01	4.085E-02	8.058E-02	1.000E+00	0.000E+00	3.082E+01	-2.876E+01
2.142E+01	2.232E+01	2.592E-02	5.128E-02	1.000E+00	0.000E+00	3.604E+01	-1.554E+01
1.649E+01	2.024E+01	1.643E-02	3.258E-02	1.000E+00	0.000E+00	3.775E+01	6.153E-01
1.220E+01	1.684E+01	1.040E-02	2.066E-02	1.000E+00	0.000E+00	3.596E+01	1.422E+01
8.752E+00	1.315E+01	6.581E-03	1.309E-02	1.000E+00	0.000E+00	3.162E+01	2.243E+01
6.118E+00	9.805E+00	4.163E-03	8.290E-03	1.000E+00	-4.173E-16	2.605E+01	2.514E+01
4.190E+00	7.051E+00	2.631E-03	5.245E-03	1.000E+00	-1.870E-12	2.035E+01	2.386E+01
2.822E+00	4.930E+00	1.662E-03	3.316E-03	1.000E+00	-1.465E-09	1.523E+01	2.040E+01
1.876E+00	3.374E+00	1.050E-03	2.096E-03	1.000E+00	-3.007E-07	1.101E+01	1.622E+01
1.234E+00	2.270E+00	SI 4	3.640980E+05	1.000E+00	-2.176E-05	7.746E+00	1.224E+01
8.047E-01	1.507E+00	2.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-6.936E-04	5.329E+00	8.876E+00
5.213E-01	9.895E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.001E+00	-1.140E-02	3.602E+00	6.245E+00
3.358E-01	6.445E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.011E+00	-1.031E-01	2.401E+00	4.293E+00
2.155E-01	4.171E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.075E+00	-5.507E-01	1.582E+00	2.898E+00
1.378E-01	2.685E-01	2.000E+00	-9.469E-14	1.331E+00	-1.855E+00	1.034E+00	1.929E+00
8.784E-02	1.721E-01	2.000E+00	-1.080E-10	2.013E+00	-4.205E+00	6.703E-01	1.269E+00
5.589E-02	1.100E-01	2.000E+00	-2.762E-08	3.285E+00	-6.759E+00	4.323E-01	8.280E-01
3.550E-02	7.008E-02	2.000E+00	-2.154E-06	5.020E+00	-7.963E+00	2.776E-01	5.365E-01
2.251E-02	4.457E-02	2.000E+00	-6.538E-05	6.769E+00	-6.835E+00	1.776E-01	3.456E-01
1.427E-02	2.830E-02	2.000E+00	-9.383E-04	8.015E+00	-3.750E+00	1.133E-01	2.217E-01
9.029E-03	1.795E-02	2.001E+00	-7.425E-03	8.446E+00	-6.274E-03	7.210E-02	1.418E-01
5.712E-03	1.137E-02	2.005E+00	-3.664E-02	8.066E+00	3.130E+00	4.581E-02	9.039E-02
3.611E-03	7.196E-03	2.022E+00	-1.245E-01	7.102E+00	5.016E+00	2.906E-02	5.750E-02
2.282E-03	4.552E-03	2.071E+00	-3.169E-01	5.853E+00	5.645E+00	SI 7	1.988000E+06
1.443E-03	2.878E-03	2.179E+00	-6.522E-01	4.573E+00	5.361E+00	5.021E+00	-1.082E-01
9.088E-04	1.819E-03	2.385E+00	-1.174E+00	3.422E+00	4.584E+00	5.061E+00	-2.476E-01
5.734E-04	1.149E-03	2.742E+00	-1.994E+00	2.474E+00	3.645E+00	5.141E+00	-4.599E-01
3.617E-04	7.256E-04	3.341E+00	-3.294E+00	1.740E+00	2.750E+00	5.276E+00	-7.225E-01
SI 3	2.699410E+05	4.293E+00	-5.010E+00	1.197E+00	1.994E+00	5.474E+00	-9.921E-01
1.000E+00	0.000E+00	5.626E+00	-6.422E+00	8.088E-01	1.403E+00	5.730E+00	-1.222E+00
1.000E+00	0.000E+00	7.142E+00	-6.442E+00	5.390E-01	9.641E-01	6.031E+00	-1.379E+00
1.000E+00	-3.975E-16	8.444E+00	-4.564E+00	3.552E-01	6.507E-01	6.359E+00	-1.452E+00
1.000E+00	-1.569E-12	9.140E+00	-1.352E+00	2.320E-01	4.330E-01	6.694E+00	-1.447E+00
1.000E+00	-1.076E-09	9.055E+00	2.016E+00	1.505E-01	2.849E-01	7.022E+00	-1.394E+00
1.000E+00	-1.836E-07	8.278E+00	4.541E+00	9.703E-02	1.859E-01	7.336E+00	-1.342E+00
1.000E+00	-1.038E-05	7.060E+00	5.823E+00	6.229E-02	1.204E-01	7.644E+00	-1.344E+00
1.000E+00	-2.444E-04	5.682E+00	5.987E+00	3.985E-02	7.758E-02	7.962E+00	-1.440E+00
1.000E+00	-2.867E-03	4.360E+00	5.410E+00	2.542E-02	4.977E-02	8.314E+00	-1.629E+00
1.002E+00	-1.938E-02	3.218E+00	4.481E+00	1.618E-02	3.182E-02	8.717E+00	-1.874E+00
1.013E+00	-8.482E-02	2.302E+00	3.486E+00	1.028E-02	2.029E-02	9.177E+00	-2.118E+00
1.050E+00	-2.644E-01	1.605E+00	2.588E+00	6.521E-03	1.291E-02	9.688E+00	-2.311E+00
1.149E+00	-6.372E-01	1.097E+00	1.855E+00	4.133E-03	8.197E-03	1.024E+01	-2.427E+00
1.365E+00	-1.285E+00	7.374E-01	1.294E+00	SI 6	1.654800E+06	1.080E+01	-2.477E+00

1.138E+01	-2.524E+00	3.599E+01	5.408E+01	2.258E+00	-7.072E-01	6.912E+00	-7.646E+00
1.197E+01	-2.664E+00	2.516E+01	4.035E+01	2.453E+00	-9.872E-01	8.789E+00	-8.629E+00
1.262E+01	-2.983E+00	1.722E+01	2.901E+01	2.709E+00	-1.227E+00	1.089E+01	-9.708E+00
1.336E+01	-3.590E+00	1.160E+01	2.028E+01	3.013E+00	-1.391E+00	1.335E+01	-1.192E+01
1.433E+01	-5.081E+00	7.706E+00	1.387E+01	3.343E+00	-1.466E+00	1.656E+01	-1.636E+01
1.594E+01	-9.757E+00	5.066E+00	9.327E+00	3.681E+00	-1.457E+00	2.098E+01	-2.196E+01
1.940E+01	-2.186E+01	3.303E+00	6.188E+00	4.009E+00	-1.383E+00	2.646E+01	-2.475E+01
2.674E+01	-4.308E+01	2.139E+00	4.063E+00	4.315E+00	-1.266E+00	3.186E+01	-2.093E+01
3.940E+01	-6.604E+01	1.378E+00	2.645E+00	4.591E+00	-1.130E+00	3.558E+01	-1.051E+01
5.617E+01	-7.644E+01	8.836E-01	1.711E+00	4.836E+00	-1.005E+00	3.648E+01	2.760E+00
7.286E+01	-6.471E+01	5.648E-01	1.101E+00	5.059E+00	-9.518E-01	3.444E+01	1.433E+01
8.450E+01	-3.408E+01	3.601E-01	7.058E-01	5.287E+00	-1.066E+00	3.022E+01	2.150E+01
8.806E+01	2.998E+00	2.291E-01	4.509E-01	5.571E+00	-1.458E+00	2.491E+01	2.389E+01
8.359E+01	3.405E+01	SI 9	2.838460E+06	5.986E+00	-2.213E+00	1.950E+01	2.268E+01
7.336E+01	5.263E+01	1.123E+00	-4.015E-01	6.621E+00	-3.368E+00	1.462E+01	1.944E+01
6.034E+01	5.859E+01	1.243E+00	-6.517E-01	7.568E+00	-4.918E+00	1.060E+01	1.551E+01
4.708E+01	5.539E+01	1.427E+00	-9.625E-01	8.913E+00	-6.823E+00	7.468E+00	1.174E+01
3.520E+01	4.725E+01	1.690E+00	-1.328E+00	1.073E+01	-9.000E+00	5.146E+00	8.536E+00
2.544E+01	3.753E+01	2.041E+00	-1.725E+00	1.307E+01	-1.129E+01	3.483E+00	6.020E+00
1.788E+01	2.829E+01	2.484E+00	-2.109E+00	1.593E+01	-1.353E+01	2.324E+00	4.146E+00
1.230E+01	2.050E+01	3.007E+00	-2.425E+00	1.931E+01	-1.599E+01	1.533E+00	2.803E+00
8.310E+00	1.442E+01	3.592E+00	-2.629E+00	2.344E+01	-2.052E+01	1.002E+00	1.868E+00
5.537E+00	9.907E+00	4.208E+00	-2.703E+00	2.921E+01	-3.079E+01	6.506E-01	1.230E+00
3.649E+00	6.685E+00	4.827E+00	-2.600E+00	3.819E+01	-4.813E+01	4.198E-01	8.032E-01
2.383E+00	4.448E+00	5.427E+00	-2.543E+00	5.138E+01	-6.537E+01	2.696E-01	5.207E-01
1.545E+00	2.927E+00	5.998E+00	-2.419E+00	6.728E+01	-6.953E+01	1.726E-01	3.357E-01
9.966E-01	1.909E+00	6.545E+00	-2.352E+00	8.179E+01	-5.310E+01	1.101E-01	2.154E-01
6.398E-01	1.237E+00	7.088E+00	-2.379E+00	9.049E+01	-2.086E+01	SI 12	4.221460E+06
4.093E-01	7.968E-01	7.649E+00	-2.502E+00	9.114E+01	1.475E+01	2.000E+00	0.000E+00
2.611E-01	5.111E-01	8.247E+00	-2.706E+00	8.432E+01	4.251E+01	2.000E+00	0.000E+00
1.662E-01	3.267E-01	8.900E+00	-2.983E+00	7.256E+01	5.747E+01	2.000E+00	0.000E+00
1.056E-01	2.083E-01	9.628E+00	-3.363E+00	5.878E+01	6.050E+01	2.000E+00	0.000E+00
SI 8	2.451570E+06	1.046E+01	-3.929E+00	4.532E+01	5.540E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	0.000E+00	1.146E+01	-4.826E+00	3.357E+01	4.628E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	0.000E+00	1.272E+01	-6.195E+00	2.408E+01	3.621E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	0.000E+00	1.436E+01	-8.084E+00	1.683E+01	2.700E+01	2.000E+00	0.000E+00
4.000E+00	-2.845E-16	1.648E+01	-1.040E+01	1.152E+01	1.941E+01	2.000E+00	-3.238E-15
4.000E+00	-1.232E-12	1.916E+01	-1.295E+01	7.754E+00	1.356E+01	2.000E+00	-7.538E-12
4.000E+00	-9.092E-10	2.247E+01	-1.585E+01	5.151E+00	9.275E+00	2.000E+00	-3.398E-09
4.000E+00	-1.645E-07	2.661E+01	-2.079E+01	3.386E+00	6.236E+00	2.000E+00	-4.156E-07
4.000E+00	-9.750E-06	3.258E+01	-3.282E+01	2.208E+00	4.137E+00	2.000E+00	-1.804E-05
4.000E+00	-2.381E-04	4.272E+01	-5.745E+01	1.429E+00	2.716E+00	2.000E+00	-3.440E-04
4.000E+00	-2.880E-03	5.973E+01	-9.050E+01	9.207E-01	1.768E+00	2.000E+00	-3.411E-03
4.002E+00	-2.000E-02	8.363E+01	-1.135E+02	5.905E-01	1.144E+00	2.003E+00	-2.013E-02
4.013E+00	-8.978E-02	1.097E+02	-1.071E+02	3.775E-01	7.360E-01	2.013E+00	-7.862E-02
4.053E+00	-2.864E-01	1.304E+02	-6.808E+01	2.407E-01	4.717E-01	2.045E+00	-2.213E-01
4.162E+00	-6.993E-01	1.397E+02	-1.183E+01	SI 11	3.840470E+06	2.124E+00	-4.802E-01
4.396E+00	-1.382E+00	1.361E+02	4.100E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.275E+00	-8.475E-01
4.817E+00	-2.303E+00	1.222E+02	7.664E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.518E+00	-1.269E+00
5.467E+00	-3.349E+00	1.024E+02	9.181E+01	1.000E+00	0.000E+00	2.858E+00	-1.668E+00
6.358E+00	-4.374E+00	8.117E+01	9.057E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.280E+00	-1.977E+00
7.472E+00	-5.289E+00	6.146E+01	7.948E+01	1.000E+00	0.000E+00	3.758E+00	-2.158E+00
8.787E+00	-6.130E+00	4.486E+01	6.442E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.263E+00	-2.208E+00
1.030E+01	-7.038E+00	3.179E+01	4.929E+01	1.000E+00	0.000E+00	4.767E+00	-2.155E+00
1.205E+01	-8.167E+00	2.201E+01	3.613E+01	1.000E+00	-1.117E-16	5.254E+00	-2.081E+00
1.408E+01	-9.580E+00	1.495E+01	2.564E+01	1.000E+00	-5.763E-13	5.737E+00	-2.156E+00
1.649E+01	-1.144E+01	1.000E+01	1.773E+01	1.000E+00	-4.885E-10	6.273E+00	-2.557E+00
1.944E+01	-1.471E+01	6.612E+00	1.203E+01	1.000E+00	-9.871E-08	6.932E+00	-3.161E+00
2.367E+01	-2.350E+01	4.330E+00	8.038E+00	1.000E+00	-6.384E-06	7.697E+00	-3.360E+00
3.118E+01	-4.408E+01	2.814E+00	5.307E+00	1.000E+00	-1.670E-04	8.396E+00	-2.503E+00
4.495E+01	-7.689E+01	1.817E+00	3.470E+00	1.000E+00	-2.130E-03	8.763E+00	-5.400E-01
6.648E+01	-1.080E+02	1.168E+00	2.253E+00	1.002E+00	-1.535E-02	8.608E+00	1.896E+00
9.286E+01	-1.158E+02	7.482E-01	1.454E+00	1.010E+00	-7.036E-02	7.917E+00	3.989E+00
1.171E+02	-8.966E+01	4.776E-01	9.336E-01	1.042E+00	-2.255E-01	6.838E+00	5.224E+00
1.322E+02	-3.856E+01	3.042E-01	5.974E-01	1.127E+00	-5.470E-01	5.584E+00	5.531E+00
1.345E+02	1.741E+01	SI 10	3.237400E+06	1.310E+00	-1.073E+00	4.345E+00	5.136E+00
1.252E+02	6.090E+01	2.001E+00	-5.964E-03	1.637E+00	-1.808E+00	3.248E+00	4.355E+00
1.080E+02	8.450E+01	2.004E+00	-2.817E-02	2.157E+00	-2.741E+00	2.349E+00	3.454E+00
8.768E+01	8.974E+01	2.017E+00	-9.221E-02	2.914E+00	-3.866E+00	1.653E+00	2.605E+00
6.767E+01	8.249E+01	2.052E+00	-2.256E-01	3.949E+00	-5.141E+00	1.138E+00	1.891E+00
5.016E+01	6.904E+01	2.127E+00	-4.378E-01	5.285E+00	-6.454E+00	7.702E-01	1.332E+00

5.138E-01	9.168E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.564E-01	4.066E-01	2.000E+00	0.000E+00
3.389E-01	6.196E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.762E-01	2.941E-01	2.000E+00	0.000E+00
2.215E-01	4.128E-01	1.000E+00	0.000E+00	1.190E-01	2.067E-01	2.000E+00	0.000E+00
1.438E-01	2.719E-01	1.000E+00	0.000E+00	7.929E-02	1.419E-01	2.000E+00	0.000E+00
9.277E-02	1.775E-01	1.000E+00	0.000E+00	SI 14	2.150532E+07	2.000E+00	-1.489E-15
5.959E-02	1.151E-01	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-4.380E-12
3.813E-02	7.418E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-2.412E-09
2.433E-02	4.761E-02	1.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.541E-07
SI 13	1.966910E+07	1.000E+00	-4.193E-14	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-1.799E-05
1.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-7.122E-11	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.798E-04
1.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-2.559E-08	2.000E+00	0.000E+00	2.000E+00	-3.807E-03
1.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-2.687E-06	2.000E+00	0.000E+00	2.003E+00	-2.081E-02
1.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.041E-04	2.000E+00	0.000E+00	2.012E+00	-6.253E-02
1.000E+00	0.000E+00	1.000E+00	-1.761E-03	2.000E+00	0.000E+00	2.032E+00	-1.064E-01
1.000E+00	0.000E+00	1.002E+00	-1.529E-02	2.000E+00	0.000E+00	2.055E+00	-7.412E-02
1.000E+00	0.000E+00	1.011E+00	-7.244E-02	2.000E+00	0.000E+00	2.054E+00	1.101E-01
1.000E+00	0.000E+00	1.041E+00	-2.094E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.993E+00	4.348E-01
1.000E+00	0.000E+00	1.111E+00	-3.951E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.851E+00	7.963E-01
1.000E+00	0.000E+00	1.217E+00	-5.007E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.633E+00	1.073E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.325E+00	-4.004E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.369E+00	1.198E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.385E+00	-9.207E-02	2.000E+00	0.000E+00	1.093E+00	1.172E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.361E+00	3.037E-01	2.000E+00	0.000E+00	8.373E-01	1.040E+00
1.000E+00	0.000E+00	1.250E+00	6.417E-01	2.000E+00	0.000E+00	6.185E-01	8.566E-01
1.000E+00	0.000E+00	1.077E+00	8.369E-01	2.000E+00	0.000E+00	4.433E-01	6.666E-01
1.000E+00	0.000E+00	8.763E-01	8.809E-01	2.000E+00	0.000E+00	3.099E-01	4.963E-01
1.000E+00	0.000E+00	6.797E-01	8.131E-01	2.000E+00	0.000E+00	2.123E-01	3.568E-01
1.000E+00	0.000E+00	5.064E-01	6.856E-01	2.000E+00	0.000E+00	1.431E-01	2.496E-01
1.000E+00	0.000E+00	3.652E-01	5.412E-01	2.000E+00	0.000E+00	9.519E-02	1.709E-01

Список литературы

1. Смирнов Б. М. Физика атома и иона. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 215 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964. — 567 с.
3. Бриллюэн Л. Квантовая статистика. — Харьков, Киев: Гос. научно-техническое изд-во Украины, 1934. — 511 с.
4. Matsubara T. A new approach to quantum-statistical mechanics // Progr. Theor. Phys. 1955. V. 14, № 4. P. 351–378.
5. Thouless D. J. Use of field theory techniques in quantum statistical mechanics. Phys. Rev. 1957. V. 107, № 4. P. 1162–1163.
6. Bloch C., DeDominicis C. Un developpement du potentiel de Gibbs d'un systeme quantique compose D'un grand nombre de particules // Nucleus Phys. 1958. V. 7. P. 459–479. (Перевод: Разложение термодинамического потенциала квантовой системы из большого числа частиц // Проблемы современной физики. 1958. № 6. С. 74–91.
7. Веденов А. А., Ларкин А. И. Уравнение состояния плазмы // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, вып. 34. С. 1133–1142.
8. Ларкин А. И. Термодинамические функции низкотемпературной плазмы // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, вып. 6. С. 1896–1898.
9. Копышев В. П. Второй вириальный коэффициент плазмы // ЖЭТФ. 1968. Т. 55, вып. 10. С. 1304–1310.
10. Moore Ch. E. Atomic energy levels. V.I. — US Department of Commerce, 1949.
11. Копышев В. П. Об уравнении состояния плазмы // Вопросы атомной науки и техники: Теоретическая и прикладная физика. 1989. Вып. 4. С. 3–10.
12. Carlson T. A., Nestor C. W. (JR), Wasserman N., McDowell J. D. Calculated ionization potentials for multiply charged ions // Oak Ridge National Laboratory. Atomic Data. 1970. V. 2. P. 63–69.
13. Калиткин Н. Н. Модель атома Томаса–Ферми с квантовыми и обменными поправками // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, вып. 5. С. 1534–1540.
14. Копышев В. П., Хрусталева В. В. Уравнение состояния водорода до 10 Мбар // Журнал прикладной механики и технической физики. 1980. Т. 1. С. 122–128.
15. Kopyshchev V. P., Medvedev A. B. Thermodynamic model of dense and heated matter // Sov. Tech. Rev. B. Therm. Phys. 1993. V. 5. P. 37–93.
16. Young D. A. A new global hydrogen equation of state model // Shock compression of condensed matter / Ed. by M. D. Furnish, L. C. Chabildas, R. X. Nixon. — American Institute of Physics, 2000.

© В. П. Копышев, А. Б. Медведев, В. В. Хрусталева

Раздел III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УДАРНО СЖАТОЙ ПЛАЗМЫ

Введение

Расчёт уравнения состояния и термодинамических функций — исходный пункт всего комплекса расчёта теплофизических свойств вещества, подвергнутого воздействию интенсивного ударно-волнового сжатия и разогрева [1–6]. Помимо этого, термодинамический расчёт — неотъемлемая часть расчёта газодинамики ударного сжатия. Специфика этой взаимосвязи заключается в том, что для весьма широкого и приоритетного с прикладной точки зрения класса газодинамических течений — так называемых адиабатических течений (необратимое ударное сжатие, обратимое изоэнтропическое сжатие и расширение, дросселирование и др.) комплекс термодинамических сведений, используемых в газодинамических расчётах в качестве входной информации, принципиально ограничен неполным в смысле термодинамического описания так называемым «усечённым» калорическим уравнением состояния. Это внутренняя энергия (либо энтальпия) как функция сопряжённых термодинамических переменных — давления и объёма $U(p, V)$. Особенностью такой неполноты является принципиальная возможность существования различных термодинамических систем, имеющих одно и то же калорическое уравнение состояния. Эта неполнота запроса со стороны газодинамики к термодинамике вещества, в свою очередь, оборачивается неполнотой переходящей в обратную сторону экспериментальной информации, получаемой в классическом динамическом эксперименте (форма ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки в p – V плоскости, изоэнтропы сжатия в адиабатических трубах, энтальпия как функция плотности в экспериментах по изобарическому взрыву проводников и т. д.). Вместе с тем, в построении теоретических моделей и в их интерпретации центральное место неизменно занимает температура, как параметр, непосредственно определяющий (вместе с плотностью или давлением) происходящие в системе физические процессы. Результатом такого несоответствия является затруднённая прямая экспериментальной проверки предсказаний теории, а иногда и принципиальная невозможность произве-

сти селекцию наилучшей теоретической модели на основании экспериментальных данных упомянутого выше типа.

В области собственно теоретического описания термодинамики веществ (прежде всего его неупорядоченного состояния — газового, жидкостного и плазменного) можно выделить традиционный полуфеноменологический подход в приложениях к экстремально сжатому состоянию вещества (см. [1–6]), и подход, опирающийся на микроскопические представления статистической механики системы многих частиц. В рамках этого подхода основным определяющим обстоятельством является дуализм двух сосуществующих альтернативных способов описания, за которыми закрепились термины — «физической» и «химической» моделей вещества (*Physical and Chemical Pictures*) [7, 8, 9] (см. также раздел III.1 «Энциклопедия низкотемпературной плазмы». Т. I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000). Основу строгой «физической модели» составляет описание вещества, как совокупности ядер и электронов с чисто кулоновским межчастичным взаимодействием. При этом все реально существующие в системе свободные и связанные состояния групп частиц описываются единым и согласованным образом как разнообразные проявления неидеальности, т. е. результат простого по своей структуре взаимодействия одних и тех же элементарных частиц — электронов и ядер. (Заметим, что при таком подходе почти вся проблема описания термодинамики вещества превращается как бы в ветвь физики неидеальной плазмы). Строгость и структурная простота физической модели, однако, оборачивается большой сложностью фактической реализации такого теоретического подхода. Достаточно полную картину современного состояния теории можно найти, например, в трудах регулярных конференций по физике неидеальной плазмы [10–12].

Реальные возможности сегодняшней теории в рамках физической модели практически ограничены первыми членами теории возмущений [13–16] (см. также разделы I и II).

Заметный прогресс достигнут в последние годы в описании равновесной квантовой многоядерной

системы на пути прямого численного моделирования [17, 18] или в рамках метода функционала плотности [19–21].

Возможности описания в рамках физической модели термодинамики каких-либо реальных ударно-сжатых веществ помимо водорода и, быть может, гелия, представляется сегодня достаточно далёкой перспективой. Подавляющее большинство практических расчётов термодинамики реальных веществ осуществляется в рамках альтернативной «химической модели». В ней условно элементарными составляющими являются многочисленные по своей номенклатуре комплексы — составные частицы, обладающие внутренней структурой и внутренними степенями свободы, т. е. атомы, молекулы, атомные и молекулярные ионы и т. д. вплоть до кластеров и макромолекул. Потерей строгости в химической модели покупается максимальная приближённость всей системы и нулевого для этой модели приближения, в частности, идеально-газовой, переменной по составу, смеси указанных выше комплексов, к узкой конкретной ситуации, будь то холодный (относительно) молекулярный газ или частично ионизованная разреженная плазма. Все приведённые ниже в этой главе результаты относятся как раз к такому подходу, т. е. к химической модели.

Согласно существующим теоретическим представлениям и многочисленным расчётам, приведённым в рамках химической модели можно следующим образом охарактеризовать структуру термодинамических зависимостей, присущих любому веществу при температурах не превышающих характерную энергию связи атома этого вещества ($T \leq Z^{7/3} \text{ Ry}$) [22]. Вся фазовая диаграмма вещества, например, в координатах плотность — температура, может быть условно разделена на три области.

1. Две идеально-газовые асимптотики:

— область очень низких плотностей, $\rho \rightarrow 0$ — классический идеальный газ ядер и электронов;

— область очень высоких плотностей $\rho \rightarrow \infty$ — также идеальный, но вырожденный и квазидоно-родный газ тех же ядер и электронов;

2. Расположенная между ними промежуточная область, неидеальная в терминах физической модели, которая может быть условно названа термином «долина неидеальности» [9].

Данный термин может быть качественно проиллюстрирован [23], как для термического, так и для калорического УРС, если представить поведение на изотермах соответствующих термодинамических свойств в виде зависящих от плотности специально выбранных безразмерных параметров:

— для термического УРС в виде обобщённого фактора сжимаемости Z ,

$$Z \equiv \frac{p}{p^{\text{ид}}(n_n, n_e, T)}; \quad (1)$$

— для калорического УРС — в виде непостоянной части внутренней энергии

$$\Delta U \equiv U - \frac{3}{2} pV. \quad (2)$$

В пределе $\rho \rightarrow 0$ — величина (1) переходит в известный параметр $Z \equiv pV/RT$. В пределе $\rho \rightarrow \infty$ знаменатель в (1) соответствует давлению идеальной системы вырожденных ядер и электронов. В обоих пределах параметр (1) стремится к единице. Кроме того для электронейтральной системы с кулоновским взаимодействием для любых параметров выполняется условие

$$Z \leq 1.$$

На рис. 1 приведена полученная в результате расчёта величина — степень ионизации $\alpha \equiv n_e/(n_a + n_i)$ для плазмы никеля.

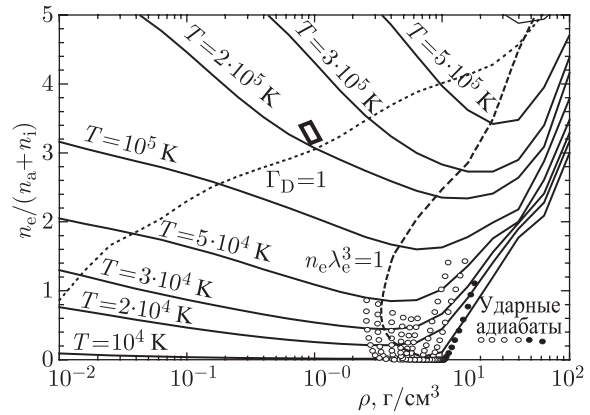


Рис. 1. Поведение степени ионизации плазмы никеля при сжатии [24]. Изображены степень ионизации вдоль изотерм (сплошные кривые) и расчётных ударных адиабат (точки) сплошного и пористых образцов никеля, соответствующих эксперименту [5, 116]. Отмечены линии постоянных параметра кулоновской неидеальности ($\Gamma_D = [4\pi(e^2/k_B T)^3 \sum n_\alpha z_\alpha^2]^{1/2}$) и параметра вырождения электронов ($n_e \lambda_e^3 = 1$) в плазме

На рис. 2 приведена, также расчётная величина — полная внутренняя энергия $U(\rho)$ для плазмы никеля [24].

На обоих рисунках нанесены границы кулоновской неидеальности и вырождения электронов. При очень низких температурах (ниже теплоты испарения) структура фазовых диаграмм для величин (1), (2), качественно подобных рис. 1, 2, резко усложняется за счёт деталей, связанных с поведением конденсированного вещества. Для интере-

сующей же нас обширнейшей газовой и плазменной областей изображённая на рис. 1, 2 «долина неидеальности» отчётливо распадается на две части — больших и малых плотностей, которые могут быть названы «газовым и конденсированным склонами» этой «долины неидеальности». Между ними располагается переходная область, характеризующаяся минимальными значениями со-

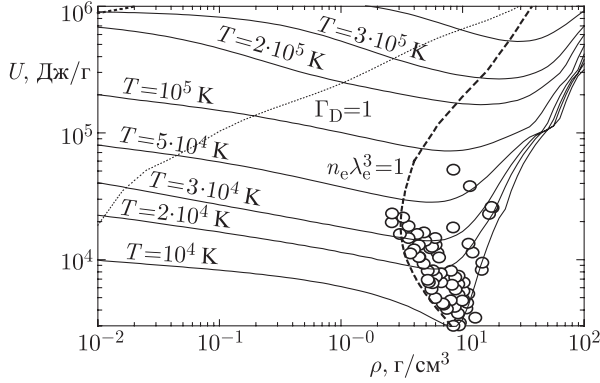


Рис. 2. Внутренняя энергия $U(\rho, T)$ для плазмы никеля [24] (обозначения, как на рис. 1)

ответствующих параметров (1), (2) и одновременно максимальным нарушением условий «слабой неидеальности» — малости средней энергии взаимодействия составляющих химическую модель частиц по сравнению с их средней кинетической энергией. Глубина и местоположение минимумов термического и калорического параметров (1), (2) на изотермах может условно рассматриваться как область максимальной неопределённости количественного знания о термодинамических свойствах нагретого вещества. Примыкающие же к ней со стороны малых и больших плотностей области фазовой диаграммы соответствуют традиционным областям применимости двух основных расчётно-теоретических подходов, реально составляющих основу большинства проведённых к настоящему времени расчётов термодинамических свойств плазмы, получаемой при высокоэнергетическом динамическом воздействии на вещество. Со стороны малых плотностей это химическая модель плазмы, а со стороны высоких плотностей — ячеечная модель конденсированного вещества [21, 73, 76].

III.1. Химическая модель плазмы в области малых плотностей

Основу химической модели (см. напр. [7–9, 25], а также раздел VII) составляет представление свободной энергии системы в виде суммы нулевого приближения — слагаемого $F_{ид}^0$, отвечающего переменной по составу идеально-газовой смеси ши-

рокого спектра простых и составных частиц — электронов и ионов, атомов и молекул и т. д. — и членов, описывающих взаимодействие между этими частицами. Последние могут обладать внутренними степенями свободы — возбуждёнными состояниями — находящимися в термодинамическом равновесии с поступательными степенями свободы частиц:

$$\begin{aligned} F(\{N_i\}, V, T) &\equiv F_{ид}^0 + \Delta F_{вн}(\{N_i\}, V, T) = \\ &= \sum_j N_j k_B T \left(\ln \frac{n_j \lambda_j^3}{Q_j} - 1 \right) + \Delta F_{вн}(\{N_i\}, V, T) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\{N_i\}$ — совокупность чисел частиц всех сортов, V — объём, T — температура системы, k_B — постоянная Больцмана, λ_j — тепловая длина волны Де-Бройля, Q_j — статистическая сумма частицы сорта j .

Традиционной областью применимости химической модели является частично ионизованная плазма невысокой «газовой» плотности. При этом считаются выполненными следующие допущения и ограничения.

- Вклад всех эффектов межчастичного взаимодействия свободных частиц в уравнение состояния или суммарные термодинамические функции мал по сравнению с идеально-газовым слагаемым, как в выражении для свободной энергии (3), так и в получаемых дифференцированием (3) соответствующих выражениях для давления $p(\{N_i\}, V, T)$, внутренней энергии $U(\{N_i\}, V, T)$ и для химических потенциалов частиц $\mu_j(\{N_i\}, V, T)$:

$$p(\{N_i\}, V, T) = - \left\{ \frac{\partial F(\{N_i\}, V, T)}{V} \right\}_{\{N_i\}, T}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} U(\{N_i\}, V, T) &= F(\{N_i\}, V, T) - \\ &- T \left\{ \frac{\partial F(\{N_i\}, V, T)}{T} \right\}_{\{N_i\}, V}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\mu(\{N_i\}, V, T) = \left\{ \frac{\partial F(\{N_i\}, V, T)}{N_j} \right\}_{\{N_i, j \neq i\}, V, T}. \quad (6)$$

- Искажения энергий и статистических весов внутренних возбуждённых состояний составных частиц (ионов, атомов, молекул и др.) под влиянием окружающих частиц — незначительны и могут не учитываться.

- Принципиально присущая химической модели неопределённость с ограничением числа возбуждённых состояний, используемых при расчёте статистических сумм $Q_i(T)$, мала и не сказывается на суммарных термодинамических функциях.

Важнейшим следствием принятых допущения являются то, что:

— используются уравнения состояния (термическое и калорическое), а также уравнение, задающее химические потенциалы частиц, соответствующие классической идеально-газовой смеси частиц, возможно дополненные учётом малых поправок на неидеальность и модифицированные для учёта вырождения электронов;

— используются спектральные и термохимические характеристики (экспериментально измеренные или расчётные), соответствующие условиям связанных состояний изолированных частиц (атомов, ионов, молекул и др.).

Границы применимости химической модели характеризуются следующими безразмерными параметрами.

I. Неидеальность по различным взаимодействиям «свободных» частиц

Кулоновское взаимодействие (взаимодействие заряд-заряд):

$$\Gamma_D = \sqrt{4\pi(e^2/k_B T)^3 \sum n_\alpha z_\alpha^2} \ll 1.$$

Поляризационное или заряд-дипольное взаимодействие — заряд-нейтрал — электронов и ионов с нейтральными атомами и молекулами и т. д.) [4]:

$$\gamma_{ai} \equiv \frac{2\pi\alpha e^2 n_a}{r_a} \ll 1,$$

α и n_a — поляризуемость и концентрация нейтральных частиц (атомов), r_a — радиус обрезания поляризационного взаимодействия, величина, близкая к «размеру» нейтральной частицы (атома).

Ван-дер-ваальсово короткодействующее притяжение частиц:

$$k_B T \gg \min \Phi_{ij}(r).$$

В качестве эффективного показателя малости подобного взаимодействия для нейтральных частиц широко принято [4] рассматривать малость критической температуры соответствующего перехода газ-жидкость $\sim k_B T_c$ в сравнении с температурой анализируемой плазмы:

$$k_B T \gg k_B T_c \sim \min \Phi_{ij}(r).$$

Эффекты короткодействующего отталкивания частиц, в первую очередь нейтральных атомов. Эффективным показателем малости подобного взаимодействия является малость «собственного размера» частиц по сравнению со средним расстоянием между частицами:

$$R_a \ll n_a^{-1/3}.$$

В качестве индикатора такой малости часто используется отношение плотности плазмы ρ к плотности соответствующего вещества ρ_0 в критиче-

ской точке перехода газ-жидкость. Последняя для подавляющего числа веществ составляет малую, но сравнимую часть характеризующей этот «собственный размер» плотности вещества в нормальном состоянии — ρ_0 :

$$\rho \ll \rho_{кр} < \rho_0.$$

II. Эффекты квантовой статистики (вырождение свободных электронов):

$$n_e \lambda_e^3 \ll 1. \quad (7)$$

Химическая модель плазмы широко используется для расчёта термодинамических свойств «газовой плазмы» [1, 8, 9, 25] (см. также раздел VIII). Примером использования химической модели является расчёт ударных адиабат аргона и ксенона в работе [26]. Структура системы уравнений, используемых для расчёта равновесного состава (химического и ионизационного) и термодинамических функций слабонеидеальной «газовой» плазмы является на сегодняшний день стандартной. Решение соответствующей системы уравнений единственно [27]. Основной чертой получаемых в результате расчёта термодинамических зависимостей является их плавное и почти монотонное поведение во всей идеально-газовой области фазовой диаграммы, (которую условно можно назвать «газовым склоном долины неидеальности»). Вместе с тем на фоне этого гладкого, в целом, поведения можно наблюдать немонотонности, сопровождаемые соответствующими всплесками или осцилляциями дифференциальных термодинамических характеристик. На уровне УРС эти немонотонности наглядно демонстрируются и интерпретируются [28, 29] при специальном выборе безразмерных термодинамических величин, в качестве которых для термического УРС удобно использовать фактор сжимаемости ($\mathcal{Z} = pV/RT$), а для УРС калорического — непостоятельную часть внутренней энергии, $U - (3/2)pV$, отнесённую к какой-либо характерной для плазмы энергии, например, потенциалу ионизации I_1 . В этих переменных вся область газовой плазмы отчётливо разбивается (разделяется) на участки квази-идеального поведения, где выполняются условия:

$$\frac{pV}{RT} = \text{const}, \quad U - \frac{3}{2}pV = \text{const},$$

и области перехода. На языке протекающих в плазме процессов эти области немонотонности соответствуют попаданию в участок фазовой диаграммы, отвечающий одной из так называемых «полос» ионизации (ПИ) [22] или полос молекулярных превращений (ПМП). Наличие этих полос приводит к качественно близкой квазиступенчатой структуре (см. раздел IX) для обеих указанных выше величин — $\mathcal{Z} \equiv pV/(RT)$ и $(U - 3pV/2)/NI_1$. Здесь N — суммарное число ядер в объёме V .

Характерным для ПИ (ПМП) в газовой области является следующее:

- размытость границ;
- близость ПИ, соответствующих ионизации электронов одной и той же электронной оболочки, и более отчётливое разграничение ПИ, соответствующих различным оболочкам. В соответствии с этим обсуждаемые немонотонности часто носят название оболочечных осцилляций;
- всё более отчётливая стратификация ПИ (ПМП) при продвижении в область малых плотностей, и напротив, их взаимное перекрытие при продвижении в область плотностей высоких;
- более заметная чувствительность термодинамических величин в пределах ПИ (ПМП) к изменению температуры, чем давления и плотности, что выражается в отчётливом проявлении обсуждаемых осцилляций при пересечении ПИ (ПМП) вдоль изохор, изобар (и в меньшей степени — изотроп) и более гладком поведении при пересечении ПИ (ПМП) вдоль изотерм.

Описанная выше схематическая картина (см. подробнее раздел IX) характерна для классической идеальной разреженной плазмы. Повышение плотности приводит к размыванию границ ПИ (ПМП) уже в идеально-газовой схеме. На этот процесс накладывается дополнительное влияние различных механизмов неидеальности, приводящих, как правило, к дополнительному размыванию этих полос [8]. В качестве «нулевого» приближения при описании частично ионизованной слабо неидеальной газовой плазмы широко используется расчёт в приближении классической идеальной смеси с произвольными химическими реакциями и допустимой многократной ионизацией и с ограничением внутриатомных и внутриионных статистических сумм на величине энергии связи порядка $k_B T$, дополненный учётом поправки на кулоновскую неидеальность в дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле [30], модифицированном на случай многократной ионизации [26, 8], и учётом вырождения электронов в соответствующем им идеально-газовом слагаемом свободной энергии (3). В рамках этого приближения выполнен расчёт термодинамических свойств инертных газов, результаты которого представлены в Приложении 1.

Преимуществом этого приближения является принципиальная невозможность потери термодинамической устойчивости, что является характерным для любых приближений, компактно выражаемых в виде единой формулы в переменных большого канонического ансамбля [8, 32]. Это же является причиной единственности решения задачи расчёта равновесного состава с такой поправкой на неидеальность при произвольных значениях термодинамических параметров и кратности ионизации.

III.2. Проблема экстраполяции квазихимического подхода в область сильной неидеальности

Источники трудностей, возникающих при экстраполяции теоретических моделей в область неидеальной плазмы можно условно разделить на три части:

- 1) следствия дальнего действия кулоновского потенциала,
- 2) квантовые эффекты (эффекты дифракции и квантовой статистики (вырождения) электронов),
- 3) наличие сильного притяжения на близких расстояниях между зарядами противоположного знака.

Особенностью большинства интересующих нас в реальной СНП случаев является то, что все три указанные трудности накладываются друг на друга, затрудняя применение методов, развитых в теории для описания каждого из них в отдельности.

Особую роль играет последнее из трёх указанных выше обстоятельств, так как именно оно при температурах не превышающих энергии полной (до ядер) ионизации атома заставляет нас переходить к от характерного для строгой физической модели описания плазмы как совокупности электронов и ядер, к кажущимся более простыми и интуитивно понятными представлениям химической модели.

Проблемы, возникающие при экстраполяции химической модели плазмы в область высоких плотностей, можно условно разделить на две части.

1. Проблемы собственно неидеальности, т. е. вычисления эффектов межчастичного взаимодействия по известным (заданным) потенциалам этого взаимодействия.

2. Проблемы, связанные со спецификой самого процесса перехода от точных представлений физической модели к «эффективным» представлениям модели химической. Они заключаются в необходимости перенормировки исходного чисто кулоновского взаимодействия электронов и ядер и перехода к набору эффективных потенциалов взаимодействия вновь введённых сортов свободных частиц (см. раздел VII). Это необходимо прежде всего, чтобы избежать т. н. «двойного счёта», когда одни и те же участки фазового пространства исходной системы электронов и ядер могут быть повторно учтены при различных комбинациях одних и тех же частиц первоначально в разряде свободных, а затем связанных [7, 8].

Главной особенностью такой перенормировки в химической модели является то, что её результат принципиально неоднозначен и зависит от выбора конкретного способа определения новых сортов

составных частиц, т. е. от выбора условий, разделяющих состояния, называемые свободными, от состояний, называемых связанными. В силу условности такого разделения для сильнонеидеальной плазмы (СНП) приближение, описывающее такую плазму, должно быть построено так, чтобы суммарные термодинамические величины не зависели от указанного произвола, связанного с разделением состояний (см. [7, 8, 34, 35] и разделы I, II, VII). При этом сам выбор конкретного способа разделения может быть даже вынесен за пределы собственно термодинамики и подчинён требованиям, вытекающим из тех или иных особенностей приближённого аппарата, используемого при расчёте переносных свойств плазмы. В частности, он может быть различным, в зависимости от дальнейшего предназначения вычисленного равновесного состава: либо для расчёта оптических свойств или же для свойств электронного переноса и т. д.

Одним из непосредственных следствий указанной условности деления на свободные и связанные состояния и перехода к эффективным взаимодействиям как вне, так и внутри вновь введённых сортов составных частиц (атомов, молекул, ионов и т. д.), является дополнительная зависимость статсумм $Q_i(T, \varepsilon(\{n_j\}, T))$, а с ними и всего идеально-газового слагаемого свободной энергии $F_{ид}(T, V, \{N_j\})$, от термодинамических параметров через переменную «границу обрезания» $\varepsilon(n, T)$. Непосредственным результатом этого является появление дополнительных «косвенных» поправок ко всем термодинамическим величинам, содержащих производные $\partial Q_i(\varepsilon(\{n_j\}, T))/\partial \varepsilon$. Эти поправки принципиально отличаются от привычных кулоновских, получаемых при дифференцировании неидеальной части свободной энергии $\Delta F_{кул}(T, V, \{N_j\})$, и в подавляющем большинстве случаев не учитываются в практических расчётах:

$$\sum_i \frac{\Delta p}{n_i k_B T} = \sum_i x_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon_i} \frac{\partial \ln \varepsilon_i}{\partial \ln V}, \quad (8)$$

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_k N_k}, \quad \varepsilon_i = I - E_{\max}^i,$$

$$\sum_i \frac{\Delta U}{N_i k_B T} = \sum_i x_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon_i} \frac{\partial \ln \varepsilon_i}{\partial \ln T}, \quad (9)$$

$$\frac{\Delta \mu_i}{k_B T} = - \sum_i x_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon_i} \frac{\partial \ln \varepsilon_i}{\partial x_i}. \quad (10)$$

Сравнительный анализ этих эффектов, проведённый в работе [31], на примере ряда широко используемых способов ограничения атомных статсумм показывают, что они существенно индивидуальны и зависят от структуры возбуждённых состояний комплексной частицы. В целом они

сказываются в области высоких давлений порядка нескольких десятков килобар, когда ионизация «затягивается» в область высоких температур. Эта ситуация реализуется, например, при интенсивном сжатии вещества мощными ударными волнами. Например, для Ag и Xe при $p \sim 3 \times 10^4$ бар и $T \sim 3 \cdot 10^4$ К входящая в (8)–(10) производная $\partial \ln Q_i / \partial \ln \varepsilon_i$, взятая на глубине обрезания равной $k_B T$, составляет $\sim 0,25$. При таком способе ограничения эта величина и является безразмерной поправкой к внутренней энергии (9), в то время как поправки (8) и (10) равны нулю. Для водорода та же сумма при тех же параметрах равна $\sim 0,1$. Для щелочных металлов, в частности для Cs, поправки (8)–(10) заметны уже при $p \sim 10$ бар и $T \sim 7000$ К и в этой области сравнимы по величине с традиционными кулоновскими поправками. Наиболее важно, что при использовании ограничения возбуждённых состояний, зависящем от плотности, обсуждаемые нетрадиционные поправки появляются в общем случае в выражении для химических потенциалов всех сортов частиц (10). Результатом является сдвиг ионизационного и химического равновесия, в наибольшей степени сказывающийся на суммарном термодинамическом эффекте обсуждаемого механизма. Анализ [31] показывает, что главный качественный эффект от включения поправок (8)–(10):

— равносильен эффективному дополнительному оттачиванию;

— появляется одновременно с пересечением границы неидеальности $\Gamma_D \sim 1$;

— сравним по величине с эффектом от включения традиционных кулоновских поправок.

Пренебрежение поправками (8)–(10) приводит к несогласованности термодинамических величин. Эта несогласованность не возникает, когда обсуждаемая граница возбуждённых состояний, так же как и равновесный состав, находится из условия минимума свободной энергии. Для того, чтобы такой минимум существовал, обсуждаемая граница $\varepsilon(n, T)$ должна одновременно определять глубину эффективного псевдопотенциала взаимодействия свободных зарядов, и эта зависимость должна явным образом содержаться в выражении для $\Delta F_{кул}$, описывающем кулоновскую неидеальность в свободной энергии F . Подчёркнём, что такая взаимосогласованность и подразумевается обычно в качестве критерия корректности присущего химической модели разделения свободных и связанных состояний. Она необходима также для упоминавшейся выше независимости суммарных термодинамических величин от условности этого деления в области сильно неидеальной плазмы. В практических расчётах широко практикуется использование упрощённого ограничения статсумм на каком-то независимом от термодинамических параметров уровне, например на основном состоянии

атома, иона и т. д. Также широко распространено использование ограничения статсумм возбуждения величиной, зависящей только от температуры. Таковой является, например, широко используемая сходящаяся форма статсуммы Планка–Ларкина (см. разделы II и VII, обсуждение в [7] и [20]).

III.3. Эффективное взаимодействие зарядов. Модифицированный псевдопотенциальный подход

Указанная выше проблема экстраполяции химической модели в область СНП — необходимость избежать «двойного счёта» — может быть, в принципе, решена путём введения для новых сортов частиц недоступных им участков фазового пространства [38]. Альтернативный путь состоит в одном из двух формально точных вариантах действий — либо делении s -частичной слетеровской суммы [35], либо в делении и соответствующем переопределении членов разложения термодинамического потенциала плазмы по степеням активности [42, 43]. Такой путь возможен (см. обсуждение в § 1.4 [8]), но сопряжён с формальными сложностями. В результате, в большинстве случаев, эту проблему пытаются решить за счёт введения набора эффективных парных псевдопотенциалов, как «внешних», действующих между свободными частицами, так и «внутренних», используемых при расчёте связанных состояний комплексных (составных) частиц. При этом снимаются ограничения на координаты и импульсы как свободных, так и связанных частиц.

Следует подчеркнуть, что формально точный переход к химической модели с псевдопотенциалами приводит к тому, что в общем случае эти потенциалы:

а) зависят от термодинамических параметров через зависимость от этих параметров границы обрезания $\varepsilon(n, T)$ статсуммы, что выражается в появлении дополнительных косвенных поправок всех термодинамических величин, включая поправки (8)–(10);

б) не являются парными;

в) не являются центральными;

г) вообще говоря, зависят от импульсов.

В реальности задача всегда огрубляется до псевдопотенциалов парных, центральных, зависящих от координат и, возможно, от термодинамических параметров (как правило, только от температуры (см. [35] и раздел VII).

Основной качественной особенностью эффективных псевдопотенциалов химической модели, учитывающих явно выделение связанных состояний, является наличие в них дополнительного эффективного отталкивания по сравнению с исходным кулоновским потенциалом. Размеры и

интенсивность этого отталкивания существенно зависят от выбора границы, разделяющей свободные и связанные состояния и самого способа разделения. Каноническим примером подобной перенормировки для случая короткодействующего классического притяжения в парном приближении является работа Хилла [45].

Для плазмы псевдопотенциальная модель была предложена в серии работ [35], где ПП вычислялся с привлечением водородоподобных атомных волновых функций. Сложные по форме псевдопотенциалы [35] были в дальнейшем заменены упрощённым ПП «нулевого приближения» с фиксированным отношением глубины потенциала к температуре.

Отличный от [35] вариант псевдопотенциальной модели был предложен для классической невырожденной частично ионизованной плазмы в работе [34]. Основные моменты этой модели таковы.

1. Глубина электрон-ионного модифицированного псевдопотенциала (МПП) связана с положением принятой (вообще говоря, произвольной) границы $-\varepsilon$, разделяющей свободные и связанные состояния:

$$\Phi_{ie}^*(r) = -\frac{Z_i e^2}{r} (1 - e^{-r/\sigma}) \equiv -\frac{Z_i e^2}{\sigma} \frac{1 - e^{-r/\sigma}}{r/\sigma} \geq -\Phi_{ie}^*(0) \sim -\varepsilon; \quad (11)$$

$$[\sigma \equiv \sigma(n, T)].$$

2. Одновременно эта же величина $-\varepsilon$ является границей, связанных состояний, учитываемых при вычислении статсуммы возбуждения атомов и ионов (рис. 3).

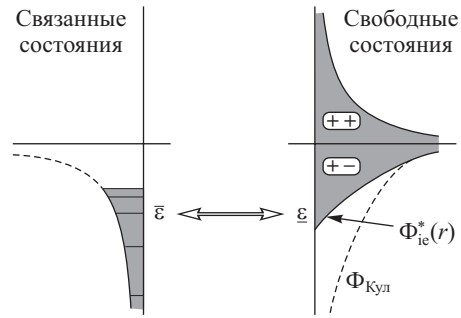


Рис. 3. Схема деления свободных и связанных электрон-ионных состояний и согласованного введения границы «обрезания» атомных статсумм и эффективного электрон-ионного потенциала в модифицированном псевдопотенциальном подходе [34]. Обозначения: ε и $\bar{\varepsilon}$ — подвижная взаимная граница, ограничивающая энергии свободных (снизу) и связанных (сверху) электрон-ионных состояний; $\Phi_{Кул}$ — кулоновский потенциал; $\Phi_{ie}^*(r)$ — эффективный электрон-ионный псевдопотенциал (последний в форме (11) [48])

Выбор смысла и величины $\varepsilon(n, T)$ не ограничен традиционным разделением по относительной энергии связанной пары, а может быть произвольным, и в частности, соответствовать геометрическому по координатному принципу разделения, как это принято, например, в классической теории электролитов или же в модели «ограниченного атома» (см. ниже п. 5).

3. Для ион-ионного и электрон-электронного ПП сохранялась кулоновская форма:

$$\Phi_{ee}^*(r) = \frac{e^2}{r}, \quad \Phi_{ij}^*(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r}.$$

4. После выбора МПП межчастичного взаимодействия дальнейшие приближения, необходимые для вычисления поправок на неидеальность, рассматриваются на языке парных корреляционных функций. При этом развивается подход [31, 47] проверенный на кулоновских моделях, когда для указанных парных корреляционных функций сохраняется функциональная зависимость (12), соответствующая пределу слабой неидеальности [48]:

$$F_{ab}(r) = 1 \pm A \frac{e^{-pr} - e^{qr}}{r} \equiv 1 \pm \Psi_0 e^{-\nu r} \frac{\text{sh } \omega r}{\omega r}. \quad (12)$$

Важным преимуществом формы (12) является то, что параметры ν и ω могут быть мнимыми; при этом корреляционная функция (12) становится осциллирующей.

5. В то же время параметры этой зависимости, выбираются из общих условий, не зависящих от малости взаимодействия (неидеальности). Доминирующими среди этих соотношений являются так называемые правила «локальной электронейтральности» (13), (14) (правила нулевого и второго моментов Стиллингера и Ловетта [49]), а также термодинамически согласованная связь амплитуды электрон-ионных корреляций («экранирующего облака») с глубиной соответствующего псевдопотенциала $\Phi_{ei}^*(r=0)$ (11):

$$n \int [F_+(r) - F_-(r)] dr = 1, \quad (13)$$

$$n \int [F_+(r) - F_-(r)] \left(\frac{r^2}{r_D^2} \right) dr = 3, \quad (14)$$

$$-\Psi_0 \approx -\ln F_+ \approx \beta [\Phi_{ei}^*(0) - \Delta\mu_e - \Delta\mu_i]. \quad (15)$$

6. Принципиальным моментом развитого в [34] подхода является то, что при вычислении эффектов неидеальности в поправках к термодинамическим величинам явным образом учитываются

следующий из теоремы вириала сдвиг средней кинетической энергии свободных зарядов:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{кин}} &= 3\Delta p V - \Delta U, \\ U &= U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}, \\ 3pV &= 2U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{пот}} &= -Vn \int \Phi_{\text{кул}}(F_+ - F_-) dr, \\ \Delta U &= -Vn^2 \int (F_+ \Phi_{ei}^* - F_- \Phi_{ij}^*) dr, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} V\Delta p &= \frac{1}{3} (2\Delta U - \Delta U_{\text{пот}}) = \\ &= \frac{1}{3} (2\Delta U_{\text{кин}} + \Delta U_{\text{пот}}), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_e \approx (N_i + N_e)^{-1} \Delta U. \quad (19)$$

Здесь ΔU и $\Delta U_{\text{пот}}$ — поправки к полной внутренней и отдельно к средней потенциальной энергии плазмы, а μ_i и μ_e химические потенциалы свободных зарядов. При этом соотношение (17) является точным, когда псевдопотенциал (11) не зависит от термодинамических параметров, а (18) является следствием теоремы вириала [50].

7. Широко используемое соотношение между поправками к давлению и внутренней энергии свободных зарядов, $\Delta U = 3\Delta p V$, оставаясь справедливым в области слабой неидеальности, более не сохраняется в области заметной неидеальности ($\Gamma_D \sim 1$). Это является, во-первых, результатом явного учёта квантовых эффектов, влияющих на вклад свободных и связанных состояний, а во-вторых, следствием самой процедуры перехода к химической модели, выражающемся в появлении ограничения снизу для импульсов на малых электрон-ионных расстояниях [51, 52]. Качественно указанный эффект приводит к дополнительному, по сравнению с традиционными кулоновскими приближениями, зависящими только от параметра неидеальности, электрон-ионному отталкиванию.

Полученный в результате вариант псевдопотенциальной модели [34] приводит к приближению, которое в пределе $\Gamma_D \rightarrow 0$ ($n \rightarrow 0$; $T = \text{const}$), совпадает с дебаевским, а с ростом плотности, отличается от него меньшими значениями соответствующих поправок, которые в конце концов могут изменить знак и стать положительными при $\sigma/r_D \geq 1$ ¹⁾ (рис. 4). Там же нанесена безразмерная «конфигурационная» энергия из работы [35] для несколько отличного от псевдопотенциала «нулевого приближения» (кривая 2 на рис. 4, а).

Из рис. 4 можно заключить, что для эквивалентных псевдопотенциалов результаты, получае-

¹⁾ Это является результатом принятого разбиения по сортам, при котором «свободный» электрон, находясь рядом со «свободным» ионом, не может по определению иметь малые импульсы.

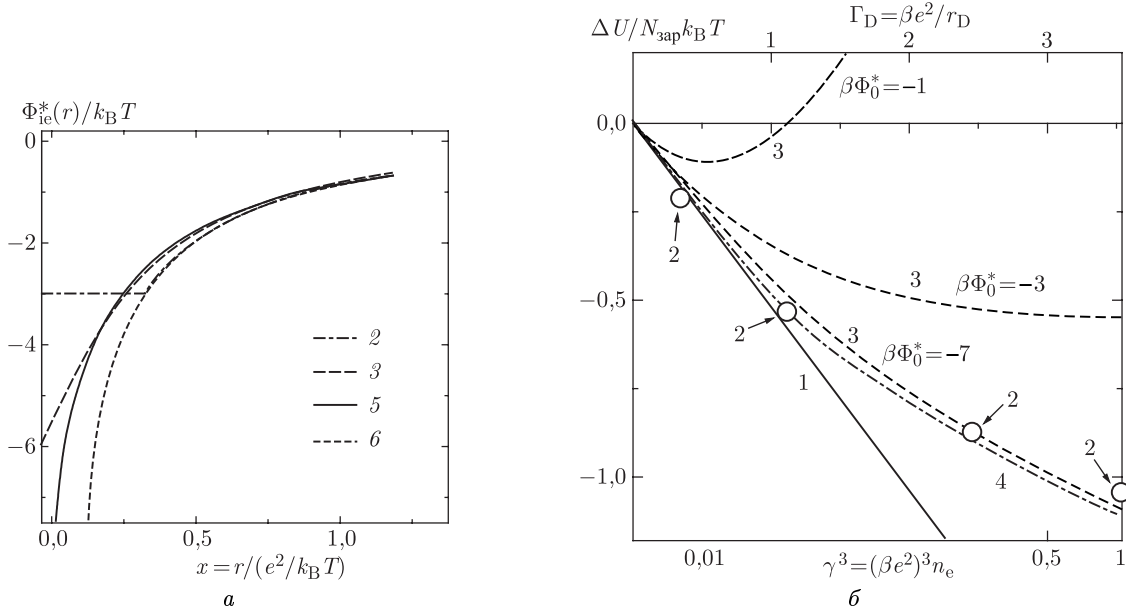


Рис. 4. а) Нормированный на $k_B T$ электрон-ионный псевдопотенциал [34]: 2 — упрощённый («нулевая модель») электрон-ионный псевдопотенциал [35] $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -3$; 3 — эквивалентный псевдопотенциал в форме (11) с $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -6$ [34]; 5 — электрон-ионный псевдопотенциал водорода при $T = 10^5$ К [35]; 6 — кулоновский потенциал.

б) Безразмерная конфигурационная энергия $\Delta U/N_{зар} k_B T$ (17) подсистемы свободных зарядов: 1 — дебаевское приближение; 2 — конфигурационная энергия, вычисленная методом Монте-Карло для упрощённого («нулевая модель») электрон-ионного псевдопотенциала с $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -3$ [35]; 3 — приближение (линеаризованная версия (11)–(19)) для разной глубины эквивалентного псевдопотенциала $\Phi_{ei}^*(r)$ (11): $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -1$; -3 ; -7 ; 4 — нелинейное приближение [47, 23] для эквивалентного псевдопотенциала в форме (11) с $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -6$

мые на основе приведённых выше простых соотношений (6)–(19), находятся в удовлетворительном соответствии с результатами прямого численного моделирования методом Монте-Карло [35]. Это можно рассматривать как подтверждение сделанного в [31, 47] вывода, что соблюдение общих соотношений (12)–(14) является ключевым условием для построения удовлетворительного описания термодинамики сильнонеидеальных кулоновских систем.

III.4. Термодинамика ударно-сжатого ксенона и цезия в псевдопотенциальной модели

Одними из первых экспериментов по генерации неидеальной плазмы «газового» диапазона плотностей, по-видимому, являются результаты динамического сжатия аргона и ксенона во взрывном генераторе [53, 54] и плазмы цезия на подогреваемой ударной трубе [55, 56], а также в экспериментах с взрывающимися проволочками [57]. Для полученной в этих экспериментах плазмы характерно следующее:

— диапазон удельных объёмов,

$$\sim 100\text{--}3000 \text{ см}^3/\text{моль},$$

соответствует плотной «газовой» плазме ($\rho \ll \rho_0$);

— параметр «газовости» $\rho/\rho_c \sim 0,01\text{--}0,5$ (Ar),

$\rho/\rho_c \sim 0,05\text{--}1,0$ (Xe), $\rho/\rho_c \sim 0,0015\text{--}0,1$ (Cs);

— диапазон давлений $\sim 0,1\text{--}50$ кбар;

— диапазон энерговкладов ~ 1000 кДж/моль;

— диапазон температур (по оценкам):

Ar $\sim 15\text{--}25 \cdot 10^3$ К, Xe $\sim 20\text{--}50 \cdot 10^3$ К, Cs $\sim 3\text{--}20 \cdot 10^3$ К;

— плазма невырождена — $n_e \lambda_e^3 \leq 1$;

— плазма умеренно неидеальна — $\Gamma_D \leq 1$;

— ионизация (по оценкам) одно- и слабо двухкратная:

$$\frac{n_e}{n_e + n_i} \sim 0,1\text{--}1,2.$$

Известно, что ударно-волновой эксперимент даёт информацию лишь о калорическом $U(p, V)$ УРС. Экспериментально наблюдаемой и наиболее близкой к степени ионизации величиной [34] является отношение $(U - 3/2 pV)/NI$, которое с точностью до средней энергии возбуждения совпадает со степенью ионизации в идеально-газовой плазме. Указанные выше величины соответствуют таким оценкам [54].

Согласно оценкам экспериментаторов точность измерений в Ag, Xe составляет: $\Delta V \sim 7\text{--}20\%$; $\Delta H \sim 3\text{--}5\%$. Оценки точности измерений плазмы цезия, проведённых на подогреваемой ударной трубе, более высоки, в особенности это относится к серии экспериментов в [56]: $\Delta V \sim \pm(4\text{--}6)\%$; $\Delta H \sim \pm(2\text{--}5)\%$.

Следует заметить, что точность и разброс экспериментальных данных для Ag, Xe [58, 53] таковы, что анализ экспериментальных данных позволяет лишь зафиксировать характер и масштаб общего отклонения «в целом», намечая общую тенденцию и не позволяя сделать оптимальный выбор среди множества теоретических моделей, предложенных в литературе для описания частично ионизованной, слабо- и умеренно неидеальной, невырожденной плазмы.

Несмотря на ограниченную точность экспериментальных данных по УРС умеренно неидеальной газовой плазмы, полученной в динамических экспериментах [53, 58], сравнительный анализ этих результатов и результатов многовариантных расчётов с использованием широкого круга имеющихся в литературе приближённых моделей [56, 8, 34, 54] позволяет зафиксировать общую тенденцию — наличие неучтённых дополнительных механизмов эффективного отталкивания по сравнению, например, с используемым в качестве нулевого или опорного приближения (см. п. 2) расчёта с использованием атомной статсуммы Планка–Ларкина и практически всех предложенных в литературе форм кулоновских поправок на неидеальность в виде однопараметрической функции параметра неидеальности Γ_D [8].

Учёт отталкивания в приближении второго (и третьего) вириальных коэффициентов с использованием справочных данных [59, 50], физически отвечающих случаю умеренно высоких температур, $k_B T \leq I_1$, т.е. атому в основном состоянии, не объясняет все экспериментальные данные по Ag и Xe [8, 54].

Для случая частично ионизованной плазмы ксенона были проведены расчёты с использованием указанного выше варианта псевдопотенциальной модели (ППМ) [34]. В этих расчётах граница, разделяющая свободные и связанные состояния атома и иона, и соответствующее ограничение атомной статсуммы выбирались на глубине энергии связи $\sim k_B T$, что практически совпадает с процедурой вычисления статсуммы по формуле Планка–Ларкина. Сравнение показало (рис. 5), что предложенный вариант псевдопотенциальной модели [34] позволяет качественно и, учитывая реальную точность и разброс экспериментальных данных, количественно описать параметры экспериментально измеренных ударных адиабат ксенона.

Полученный в модели [34] сдвиг ударных адиабат непосредственно связан в данном случае с наличием в модели явной (положительной) поправки к средней кинетической энергии свободных зарядов, что в терминах УРС эквивалентно, в сравнении с большинством традиционных приближений, эффекту дополнительного отталкивания.

Аналогичный результат был получен в сравнительных расчётах с использованием псевдопотенциальной модели [34] для расчётов параметров ударно-сжатой плазмы цезия. В этих экспериментах [55, 56] была достигнута более высокая точность измерений и перекрыт более широкий диапазон давлений и удельных объёмов, и что более важно, более широкий диапазон параметров плазменной неидеальности Γ_D (в силу предельно низкого значения потенциала ионизации цезия). Ещё одним отличительным свойством экспериментов [56, 55] и сопровождавших их расчётно-теоретических работ [55, 61] является, по-видимому, одна из первых реализация известной идеи Я.Б. Зельдовича [62] о восстановлении температуры по результатам ударно-волнового эксперимента. (см. также [23]). Однако точность восстановленной таким образом температуры и специфический эффект взаимной компенсации различных источников неопределённости в модельном УРС для Cs в данном диапазоне параметров, привели к тому, что окончательно пересчитанные «экспериментальные» результаты по термическому $\{p(V, T)\}$ УРС цезия оказались совместимыми практически со всеми теоретическими приближениями, предложенными впоследствии для описания этих экспериментальных данных.

Непосредственные же результаты эксперимента [57, 55] в калорическом УРС, $H(p, V)$, оказались таковы, что, напротив, результаты большинства из сравнивавшихся предварительных расчётов УРС Cs [61] оказались систематически вне коридора вокруг сглаженных экспериментальных данных по $H(p, V)$. Предварительный вывод работы [57, 55] заключается в том, что в подавляющей части охваченного экспериментом диапазона температур и давлений удовлетворительного описания экспериментальных данных удавалось достичь только при полном пренебрежении традиционными формами кулоновских поправок на неидеальность в виде однопараметрических функций от Γ_D , и любых из проверенных в [61] вариантов расчёта атомных статсумм за исключением самого простейшего, состоящего в учёте только основного состояния атома. Такое соотношение теории и эксперимента привело некоторых авторов (Калиткин, Кузьмин, 1989) к выводу о неадекватности результатов эксперимента [57, 55] из-за наличия в них систематической погрешности.

Использование ППМ работы [34] позволяет описать основной качественный эффект экспери-

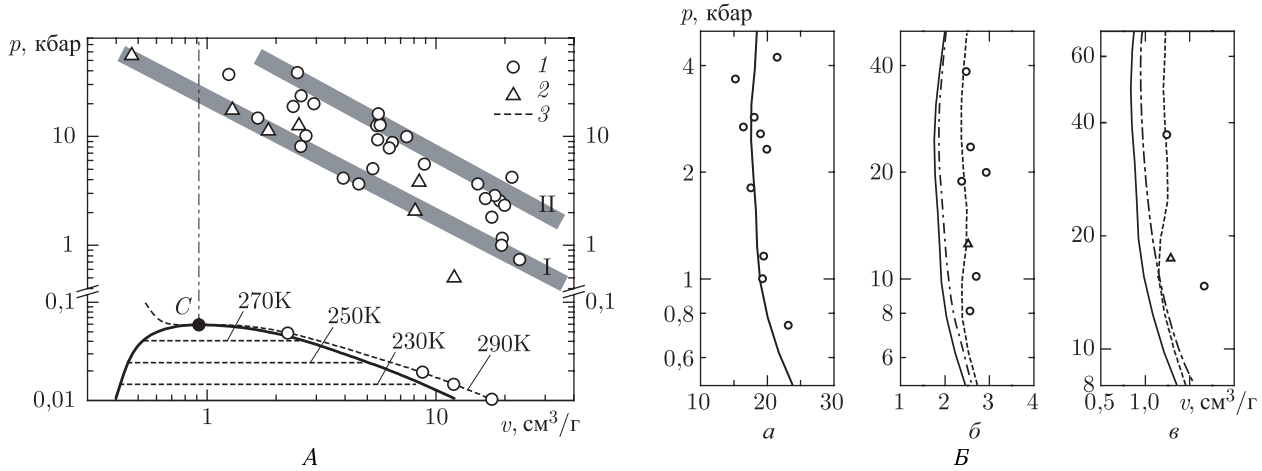


Рис. 5. А. Фазовая диаграмма ксенона [54]. Отмечены границы двухфазной области и критическая точка C : 1 — экспериментальные данные [54]; 2 — экспериментальные данные [56] после коррекции [60] начальной плотности невозмущенного газа перед фронтом ударной волны; 3 — пунктирные линии — изотермы в двухфазной области [60], штрих-пунктирная линия — критическая изохора ($v = v_{кр}$), серые линии — границы однократной ионизации — I ($\chi_{Xe+} = \chi_{Xe}$, $\chi_{Xe} \equiv n_{Xe}/n_{полн}$) и двукратной ионизации — II ($\chi_{Xe++} = \chi_{Xe+}$). Б. Ударные адиабаты ксенона [54]. Давление перед фронтом ударной волны: а) $p_0 = 1$ бар; б) $p_0 = 10$ бар; в) $p_0 = 20$ бар. Сравнение экспериментальных ударных адиабат и результатов модельных расчетов. Сплошные линии — взаимодействие между заряженными частицами учитывалось в модифицированном кольцевом дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле [30, 26]; штрих-пунктирная линия — добавлено атом-атомное взаимодействие в приближении второго вириального коэффициента [50]; пунктирная линия — вычисление на основе модифицированной псевдопотенциальной модели [34] с учетом равенства глубины псевдопотенциала свободных частиц и верхней границы обрезания внутриаомных состояний, выбранной равной $k_B T$.

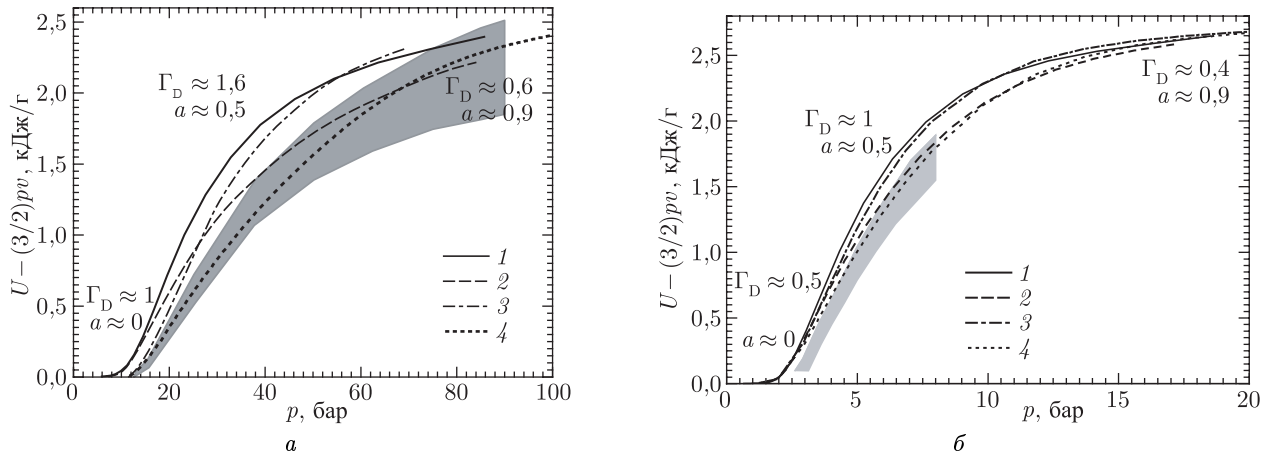


Рис. 6. Калорическое уравнение состояния плазмы цезия на изохоре $v = 200 \text{ см}^3/\text{г}$ (а) и на изохоре $v = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$ (б). Затенена полоса ($\pm 5\%$) для сглаженной экспериментальной зависимости $H(p, V)$ [56]: 1 — кольцевое (дебаевское) приближение в большом каноническом ансамбле [30]; 2 — псевдопотенциальная модель [34] при выборе глубины электрон-ионного потенциала и границы внутриаомных состояний, равными $-k_B T$; 3 — приближение «ограниченного атома» [8, 9, 54]; 4 — приближение, в котором псевдопотенциальная модель [34] для взаимодействия зарядов сочетается с моделью «ограниченного атома» [54] для описания взаимодействия атомных частиц.

мента [56, 55] в области с заметной ионизацией — общий сдвиг калорического УРС в сторону, соответствующую наличию дополнительного эффективного отталкивания. Однако, такой результат оказался достижим лишь в области с заметной ионизацией цезия. Это объясняется тем, что в варианте ППМ [34] основное внимание было уделено заряженным частицам, и вклад атомов был учтён в приближении идеального газа, так что упомянутый выше эффект химической модели — наличие эффективно недоступных взаимных координат и импульсов у всех «свободных» частиц, в том числе и у атомов, — был учтён лишь в описании вклада свободных зарядов. Ниже описано приближение, где неучтённый в [34] эффект дополнительного отталкивания нейтральных частиц (атомов) был поставлен на первое место, что привело к дополнительному, и качественно сходному эффекту, преимущественно в области малых степеней ионизации (см. рис. 6).

III.5. Модель ограниченного атома. Термодинамика ударно-сжатого аргона и цезия

Простейшая оценка вклада короткодействующего отталкивания может быть выполнена [63] в рамках приближения второго вириального коэффициента, вычисляемого для потенциала Леннард-Джонса [50]. Существенно, что

характеристики этого потенциала конструируются на основе экспериментальных данных [64], получаемых при умеренных температурах, когда подавляющее большинство атомов находится в основном энергетическом состоянии. Приведённое на рис. 5 и 7 сравнение результатов этих оценок с экспериментальными ударными адиабатами Ar и Xe показывает, что согласие заметно улучшается, тем не менее при больших сжатиях сохраняется систематическое отличие, свидетельствующее о наличии в системе дополнительного отталкивания.

На рис. 7, б приведено сравнение экспериментальных ударных адиабат с результатами модельных расчётов.

При характерных для эксперимента высоких температурах и давлениях значительная часть атомов и ионов находится в возбуждённых состояниях, параметр короткодействующего отталкивания для которых превосходит соответствующий параметр для атома в основном энергетическом состоянии. Это даёт основание предполагать, что в условиях экспериментов [53, 54, 55, 56, 58] под влиянием окружающей среды должна происходить деформация связанных состояний и искажение их вклада в термодинамические функции сжатой плазмы.

Описание этого эффекта требует привлечения квантовомеханической модели, учитывающей воздействие окружения на связанные состояния ато-

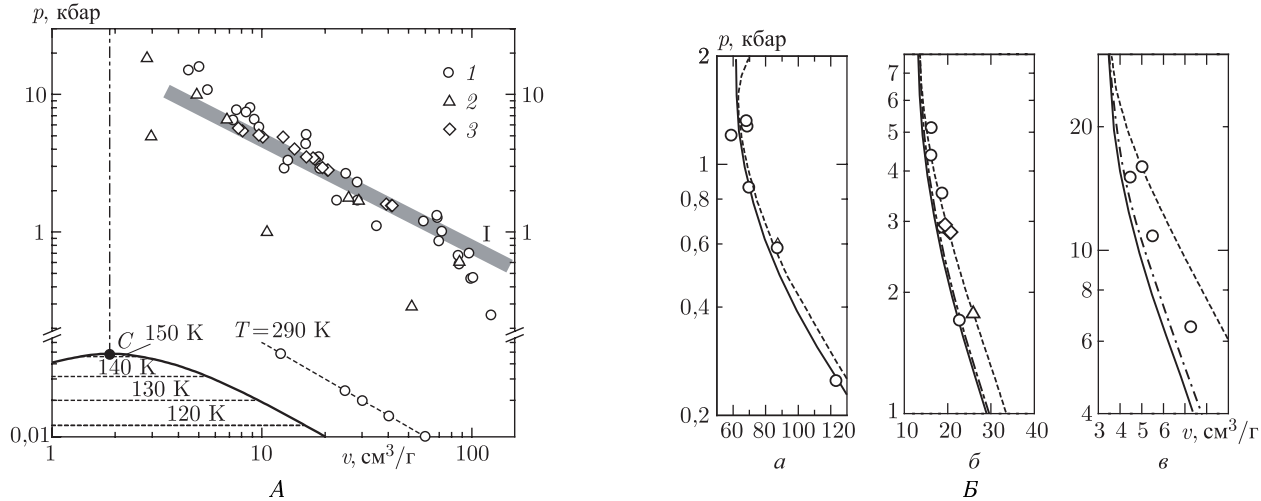


Рис. 7. А. Фазовая диаграмма аргона [54]. Отмечены границы двухфазной области, критическая точка C . 1 — экспериментальные данные [54]; 2 — данные работы [53], скорректированные с учётом уравнения состояния реального газа [60] перед фронтом ударной волны, 3 — [58], пунктир — изотерма [63], штрих-пунктир — изохора $v = v_{кр}$, серая линия — граница однократной ионизации I ($\chi_{Ar+} = \chi_{Ar}$, $\chi_{Ar} = n_{Ar}/n_{полн}$).

Б. Сравнение экспериментальных ударных адиабат с результатами модельных расчётов. Сплошные кривые — учёт взаимодействия заряженных частиц в кольцевом (дебаевском) приближении в большом каноническом ансамбле [30, 28], штрих-пунктирная — дополнительный учёт взаимодействия атомов в приближении второго вириального коэффициента [50], пунктирные линии — расчёт с использованием модели «ограниченного атома» [8, 9, 54]: а) $p_0 = 1$ бар; б) $p_0 = 5$ бар; в) $p_0 = 20$ бар

мов и ионов в плотной плазме. Расчёт для водорода в рамках простейшей модели [65, 66] показал, что влияние деформации дискретного спектра начинает проявляться при плотностях, приближающихся к плотности вещества в критической точке ($\rho \sim \rho_{кр}$). В работе [67, 54] в рамках метода Хартри–Фока был проведён расчёт влияния сжатия на энергетический спектр и волновые функции многоэлектронных атомов и ионов. Рассматривалась феноменологическая модель, в которой влияние окружающей среды на внутриатомные и внутриионные электроны приближённо учитывается введением эффективного потенциала непроницаемой ячейки («скорлупы»):

$$\Phi(r) = \begin{cases} -Ze^2/r, & r < r_c, \\ \infty, & r \geq r_c. \end{cases} \quad (20)$$

Здесь r_c — радиус ячейки.

Собственные функции и энергии возбуждения атомов и ионов в потенциале (20) вычисляются при помощи метода Хартри–Фока. Как известно в этом приближении волновая функция атома ищется в виде линейной комбинации детерминантов, составленных из одноэлектронных волновых функций:

$$\psi_{nlms}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{f_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \chi(s).$$

Коэффициенты этой комбинации определяют из условия, чтобы полная волновая функция была собственной для операторов полного орбитального и спинового моментов системы. Применение вариационного принципа квантовой механики приводит к системе уравнений [68]

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2V_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \varepsilon_{nl} \right] f_{nl}(r) = \int_0^{r_c} G_{nl}(r, r') f_{nl}(r') dr' + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} f_{n'l}(r), \quad (21)$$

где $V_{nl}(r)$ — самосогласованный потенциал, действующий на электроны. При вычислении нелокального обменного интеграла в правой части (21) не делается дополнительных упрощений. Недиagonальные множители $\varepsilon_{nl, n'l}$ и собственные значения ε_{nlr} определяются из условий

$$f_{nl}(0) = 0, \quad f_{nl}(r_c) = 0, \quad (22)$$

$$\int_0^{r_c} f_{nl}(r) f_{n'l}(r) dr = \delta_{nn'}. \quad (23)$$

Второе граничное условие из (22) соответствует потенциалу (20).

Решение системы (21)–(23) [67] для различных r_c даёт зависимость от этого параметра статистических сумм $Q_i(T, r_c)$, используемых в химической модели при расчёте состава и термодинамических функций. При заданных V и T равновесное

значение r_c определяется из условия минимума свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial r_c} \right)_{V, T} = 0, \quad (24)$$

здесь

$$F \equiv F(\{n_j\}, V, T) = k_B T \left\{ N_e \ln \frac{n_e \lambda_e^3}{2e} + \sum N_k \ln \frac{n_k \lambda_k^3}{e Q_k(r_c)} \right\} + \Delta F_{кул}(\{n_j\}, V, T) + \Delta F_{тс}(\{n_j\}, r_c, V, T), \quad (25)$$

$$\Delta F_{тс}(\{n_j\}, r_c, V, T) = -N_a k_B T f(\nu), \quad (26)$$

$$f(\nu) = \nu \frac{4 - 3\nu}{(1 - \nu)^2}, \quad \nu = n_a v_a \equiv \frac{4\pi n_a r_c^3}{3};$$

$$\frac{\Delta p_{тс}}{n_a k_B T} = \nu f'(\nu) = 2\nu \frac{2 - \nu}{(1 - \nu)^3}, \quad (27)$$

$$\frac{\Delta \mu_{тс}}{k_B T} = f(\nu) + \nu f'(\nu) = \nu \frac{3\nu^2 - 9\nu + 8}{(1 - \nu)^3}.$$

Свободная энергия зависит от r_c с одной стороны через статистические суммы атомов и ионов $Q_i(T, r_c)$, с другой — через поправку $\Delta F_{тс}$, приближённо описывающую эффективное короткодействующее отталкивание связанных комплексов в приближении твёрдых сфер [69]. Заметим, что модель является полностью замкнутой и не содержит каких либо свободных параметров для улучшения согласия с экспериментальными данными.

В отличие от традиционных ячеечных моделей сжатого вещества [20, 75–80], данное приближение построено в рамках квазихимического способа описания с явным учётом поступательных степеней свободы всех сортов частиц. Подчеркнём, что в рассматриваемой модели все электроны разделены на два сорта и находятся как внутри, так и вне ячеек, а объём, занимаемый атомной или ионной ячейкой $V_i = 4\pi r_c^3/3$, составляет лишь часть среднего объёма, приходящегося на ядро. В то же время в работе [76] при вычислении статсуммы частице приписывается полный объём, приходящийся на одну частицу, а при вычислении твёрдосферного отталкивания в $\Delta F_{тс}$ (25) — объём гораздо меньший, начиная с которого заметно сдвигается основное состояние. В работе [77] установлено, что выбор радиуса ячейки r_c такой, чтобы рассчитанный первый максимум радиальной функции распределения системы твёрдых сфер совпал с экспериментально измеренным для плотности в точке плавления, приводит для целого ряда металлов к очень близким значениям соответствующего параметра упаковки:

$$\nu(T_{пл}) \equiv n_{пл}(4\pi r_c^3/3) \sim 0,45.$$

Вариационная процедура, использованная в работе [54] термодинамически более последовательна. Дополненная стандартной техникой расчёта термодинамического равновесия [26] эта процедура была использована в [57] для вычисления ударных адиабат аргона. Сравнение этих результатов с экспериментальными данными приведено на рис. 7. Оно показывает, что полученный сдвиг адиабат Гюгонио в целом правильно отражает проявляющуюся в экспериментах на Ag и Xe тенденцию, однако несколько завышает реальную величину эффекта, зафиксированного в [54], особенно при плотностях, близких к критическим. Это, по-видимому, объясняется тем, что принятое в описанной выше модели твердосферное отталкивание переоценивает реальное отталкивание между атомами на близких расстояниях, для количественного описания которого более адекватной, по-видимому, является модель «мягких» сфер.

В работе [54] самосогласованная вариационная процедура для Ag была реализована не полностью. В неё были вовлечены лишь атомные составляющие полной зависимости свободной энергии от положения граничного радиуса r_c , разделяющего по координатному признаку свободные и связанные состояния. Ввиду этого результирующий эффект сказывался прежде всего при низких степенях ионизации. В свою очередь, в реализованной в работе [34] псевдопотенциальной модели основной эффект был учтён, напротив, лишь для свободных зарядов. Для калорического УРС цезия в диапазоне параметров, перекрытом в эксперименте на подогреваемой ударной трубе [56, 55] был проведён расчёт, соединяющий оба указанных выше подхода. Полученный результат представлен на рис. 6 а, б. Соответствие данных расчёта и эксперимента в калорическом УРС цезия свидетельствует о важности специфического для химической модели эффекта, которому уделено внимание в обоих подходах — явного ограничения фазового объёма, отведённого по определению для реализации связанных состояний составных частиц. Вместе с тем следует отметить, что приближение твёрдой стенки (граничное условие «скорлупы» (22), моделирующее в потенциале (20) действие плотного плазменного окружения на связанные состояния с одной стороны, и описываемая поправкой Карнахана–Старлинга (26) взаимная «непроницаемость» свободных комплексов, с другой, — слишком грубы и качественны. В результате этого суммарное эффективное отталкивание в модели оказывается завышенным. Это сказывается на термическом УРС как Ag, так и Cs, где использование МОА приводит при экстраполяции модели в область высоких плотностей к завышенным давлениям. Это позволяет описать часть полученных для аргона

измерений температуры [53, 58] (см. рис. 8 и главу 4 в работе [8]).

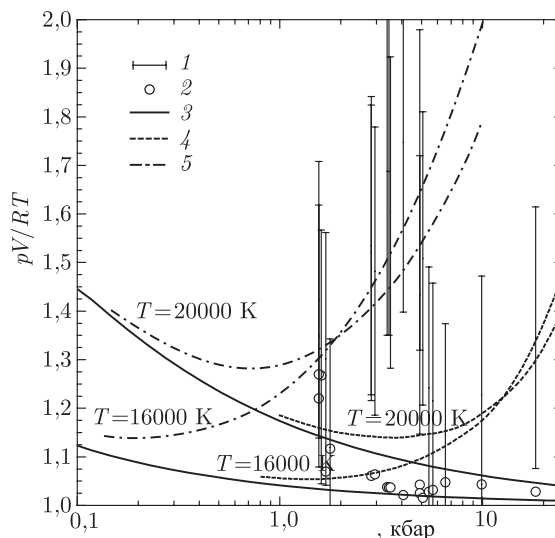


Рис. 8. Термическое уравнение состояния плазмы аргона: $p = 1\text{--}20$ кбар, $T = 5000\text{--}23\,000$ К [8]. 1 — результаты эксперимента [58, 53]; 2 — расчёт в кольцевом (дебаевском) приближении в большом каноническом ансамбле [30, 26] для заряженных частиц для каждой экспериментальной точки $p_{\text{exp}}, T_{\text{exp}}$; 3, 4, 5 — расчётные изотермы 16 000 К и 20 000 К в приближениях: 3 — расчёт с использованием псевдопотенциальной модели [34] (глубина псевдопотенциала и граница внутриатомных состояний приняты равными $k_B T$); 4 — приближение 2 с дополнительным учётом второго и третьего вириальных коэффициентов аргона [50]; 5 — расчёт по модели «ограниченного атома» [8, 54]

Однако это не может воспроизвести результаты температурных измерений полностью. Следовательно дальнейшие усилия по усовершенствованию модели ограниченного атома должны быть направлены на переход к более реалистичным моделям эффективных внутри- и внеатомных потенциалов химической модели.

Следует отметить, что приведённые на рис. 8 результаты прямого измерения термического уравнения состояния аргона [53, 58] имели недостаточно высокую точность, в результате чего главным содержательным результатом этих экспериментов прежде всего следует считать фиксацию общей качественной тенденции — заметного влияния дополнительных механизмов отталкивания, не учтённых в большинстве моделей, используемых в прикладных расчётах. Тот же вывод независимо следует из анализа результатов измерения калорического уравнения состояния аргона, осуществлённых в тех же экспериментах [53, 58] параллельно с измерением термического уравнения состояния. Результаты сравнения

теории и эксперимента для всей совокупности данных, полученных в [53, 58], приведены на

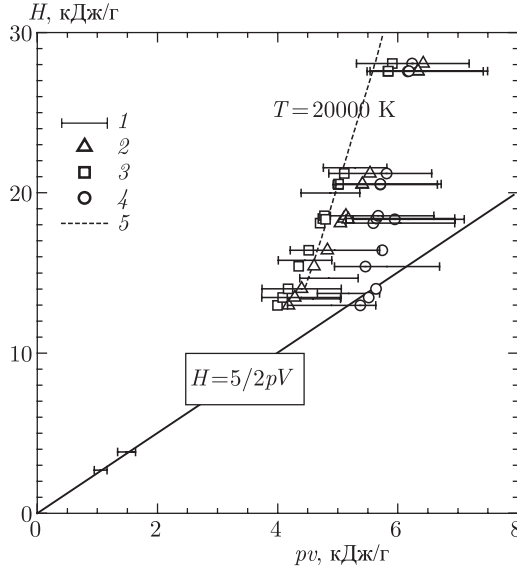


Рис. 9. Калорическое уравнение состояние плазмы аргона [8]. 1 — результаты эксперимента [53, 58]; 2, 3, 4 — расчёт для каждой экспериментальной точки $V(p_{\text{exp}}, H_{\text{exp}})$: 2 — по псевдопотенциальной модели [34] (глубина псевдопотенциала и граница внутриатомных состояний приняты равными $k_B T$), 3 — кольцевое (дебаевское) приближение в большом каноническом ансамбле [30, 26] для заряженных частиц; 4 — модель «ограниченного атома» [8, 54], 5 — расчётная изотерма $T = 20\,000\text{ K}$ по модели [34]

рис. 9. Сравнение отчётливо демонстрирует общий сдвиг экспериментальных данных в сравнении с результатами расчёта. В данных координатах такой сдвиг может быть воспроизведён, как совместный результирующий эффект отсутствия вклада возбуждённых состояний и отсутствия традиционных, притягивательных по своему характеру, кулоновских поправок.

III.6. Приближение к конденсированным плотностям. Ударные адиабаты пористых металлов (Ni, Fe, Cu)

Описанная выше полная вариационная процедура, явно учитывающая особенность химической модели вещества в приложении к области высоких плотностей — ограничение фазового объёма, отведённого по определению для реализации связанных состояний составных частиц, достаточно сложна и громоздка в формальном отношении. Для проверки экстраполяционных возможностей химической модели в области высоких и сверхвы-

соких плотностей было сочтено целесообразным использовать упрощённый вариант, качественно отражающий основные особенности полной вариационной процедуры реализации модели ограниченного атома. Такой вариант [80, 24, 82] был использован для исследования важного с физической точки зрения диапазона температур и давлений, соответствующего плотностям промежуточным между случаями разреженной газовой плазмы с одной стороны, и нормального или даже сжатого состояния вещества, с другой. В использованной в [9] терминологии эта область соответствует предполагаемому положению «дна» так называемой «долины неидеальности», и экспериментально достигается при ударном сжатии пористых образцов конденсированного вещества (см. рис. 1 и 2). В этом упрощённом варианте модели были использованы следующие составляющие полного термодинамического приближения.

Свободная энергия квазинейтральной смеси электронов, ионов и атомов может быть записана в виде вклада идеально-газового компонента и члена, ответственного за межчастичное взаимодействие:

$$F \equiv F_i^0 + F_e^0 + F_{ii,ie,ee,\dots}^{\text{B3}} \quad (28)$$

Предполагалось, что атомы и ионы подчиняются Больцмановской статистике, а их вклад имеет стандартный вид:

$$F_i^0 = \sum_j N_j k_B T \left(\ln \frac{n_j \lambda_j^3}{Q_j} - 1 \right). \quad (29)$$

Здесь Q_j — статсуммы атомов и ионов.

Электронное вырождение. Электроны рассматривались как частично вырожденный идеальный Ферми-газ:

$$F_e^0 = 2V k_B T \pi^{-\frac{1}{2}} \Lambda^{-3} \times \left[\left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) \right], \quad (30)$$

$$\frac{p_e^0}{n_e k_B T} = \frac{2}{3} \frac{I_{3/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right)}{I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right)}. \quad (31)$$

Здесь электронная плотность n_e и химический потенциал μ_e связаны соотношением

$$n_e \lambda_e^3 = 2\pi^{-1/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right), \quad (32)$$

$$I_t(x) = \int_0^\infty \frac{y^t dy}{[1 + \exp(y - x)]}.$$

Учёт эффектов электронного вырождения весьма важен в этой области фазовой диаграммы,

так как параметр вырождения $n_e \lambda_e^3$ может достигать нескольких единиц.

Кулоновское взаимодействие. Кулоновское взаимодействие учитывалось в рамках модифицированного дебаевского приближения в большом каноническом ансамбле [30, 26]:

$$\frac{\Omega}{V k_B T} \equiv \frac{F - \sum N_j \mu_j}{V k_B T} \equiv \frac{p}{k_B T} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} - \frac{\tilde{z}_D^3}{24\pi} = \sum_{\alpha} \left[n_{\alpha} - \frac{\tilde{\Gamma}}{6} \frac{n_{\alpha} z_{\alpha}^2}{1 + z_{\alpha}^2 (\tilde{\Gamma}_D/2)} \right], \quad (33)$$

где выраженный через активности кулоновский параметр неидеальности $\tilde{\Gamma}_D$ определяется из уравнения

$$\tilde{\Gamma}_D^2 = \left(\frac{e^2}{k_B T \tilde{r}_D} \right)^2 = 4\pi \left(\frac{e^2}{k_B T} \right)^3 \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha} z_{\alpha}^2}{1 + z_{\alpha}^2 (\tilde{\Gamma}_D/2)}. \quad (34)$$

Здесь \tilde{r}_D — радиус Дебая, выраженный через активности. Существенно, что параметр неидеальности $\tilde{\Gamma}_D$ отличается (всегда меньше) от традиционного дебаевского параметра неидеальности

$$\Gamma_D = \left[4\pi \left(\frac{e^2}{k_B T} \right)^3 \sum_{\alpha} n_{\alpha} z_{\alpha}^2 \right]^{1/2}.$$

Приближение (33, 34) эквивалентно классическому приближению Дебая–Хюккеля в пределе ($\Gamma_D \Rightarrow 0$), но термодинамически устойчиво [23] (см. раздел IX) при любых сжатиях плазмы (матрица $\|\partial \mu_i / \partial n_i\|$ положительно определена при любых параметрах).

Связанные состояния ограничивались на основном состоянии. При этом использовались невозмущённые значения энергий изолированного атома. Их эффективный сдвиг (как целого) под действием плотного плазменного окружения выступает под видом межчастичного взаимодействия. Уширение под действием интенсивных плазменных микрополей не учитывалось.

Короткодействующее отталкивание. Учитывалось короткодействующее отталкивание между атомами и ионами. Вследствие высокой плотности эффект перекрывания электронных оболочек атомов и ионов ведёт к появлению к появлению отталкивания тяжёлых частиц на коротких расстояниях, что описывалось в рамках приближения смеси твёрдых сфер [83]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_{\text{тс}}}{\sum_i n_i k T} &\equiv f_{\text{тс}}(\nu) = X \frac{\nu}{(1-\nu)^2} + \\ &+ 3Y \frac{\nu}{1-\nu} + (X-1) \ln(1-\nu), \quad (35) \\ \nu &\equiv \frac{4\pi}{3} n \bar{r}^3, \end{aligned}$$

$$X = (\bar{r}^2)^3 (\bar{r}^3)^{-2}, Y = \bar{r}^2 \bar{r}^1 (\bar{r}^3)^{-1}, \quad (36)$$

$$\bar{r}^k = \frac{\sum_i n_i r_i^k}{\sum_i n_i}, \quad k = 1, 2, 3.$$

Этому соответствуют вклады в давление, энергию и химический потенциал системы:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p_{\text{тс}}}{\sum_i n_i k_B T} &= \frac{\partial f_{\text{тс}}(\nu)}{\partial \nu}, \quad \Delta U_{\text{тс}} \equiv 0, \\ \frac{\Delta \mu_i}{k_B T} &= f_{\text{тс}}(\nu) + \sum_j n_j \frac{\partial f_{\text{тс}}(\nu)}{\partial n_i}. \end{aligned} \quad (37)$$

Дополнительное притяжение. Вычисления в рамках приближения (28)–(37) демонстрируют вполне приемлемое согласие с экспериментальными ударными адиабатами металлов при больших скоростях ударных волн. Учёт короткодействующего отталкивания весьма важен и существенно улучшает это согласие. Но в ограниченной области фазовой диаграммы не существует набора радиусов r_i , который позволил бы описать экспериментальные данные в рамках указанного приближения. Это объясняется тем, что (28)–(37) не содержит механизма, обеспечивающего энергию связи, ответственной за существование конденсированного состояния вещества. Этот эффект учитывался включением дополнительного притяжения, которое присутствовало в модели в виде следующих эффективных поправок:

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U = -A \left(\sum N_i \right)^{1+\delta} \cdot V^{-\delta}, \\ \Delta p &= -A \delta V^{1+\delta}, \end{aligned} \quad (38)$$

$$\Delta \mu = -A(1+\delta) V^{-\delta} \left(\sum N_i \right)^{\delta}, \quad A, \delta = \text{const}.$$

В приближении (38) суммирование производится либо по атомам, либо по атомам и всем ионам.

Выбор собственных объёмов. С использованием описанного выше упрощённого варианта теоретической модели были рассчитаны параметры ударного сжатия пористых образцов ряда металлов. Ожидалось, что наиболее благоприятной для применения химической модели окажется область параметров, соответствующая экспериментам с ударным сжатием пористых образцов с максимально высокими пористостями и, соответственно, с минимальными плотностями, доступными при сжатии конденсированных образцов. Поэтому особое внимание было уделено экспериментам, где была получена плазма никеля и меди [5]. Также были проведены расчёты параметров ударного сжатия пористого железа и алюминия [5].

Для практической реализации расчётов с использованием указанной выше модели необходимо решить вопрос выбора входящих в модель величин «собственных объёмов» — размеров всех частиц, прежде всего атомов (молекул) и ионов различной кратности, которые должны выступать в упрощённом варианте модели взамен полной вариационной процедуры. В расчётах [24, 82] использовались два подхода. В первом использовались результаты проделанных в работе [80] расчётов методом Хартри–Фока энергии основного состояния ионов меди $\text{Cu}^{+2} \div \text{Cu}^{+7}$ в условиях ограниченной ячейки. Эти расчёты показали, что для каждой кратности иона его энергия, рассчитанная в потенциале (20) (ион в «скорлупе») начинает резко возрастать при сжатии, начиная с некоторого, различного, вообще говоря, для разной кратности иона, расстояния. При этом так определяемый собственный размер монотонно падает с ростом кратности ионизации иона, так что отношение соответствующих размеров сохраняется приблизительно постоянным:

$$\frac{r_c^{(z+1)}}{r_c^{(z)}} \cong \text{const} < 1. \quad (39)$$

Экстраполяция этого отношения (39) на атом и первый ион меди позволяет связать радиусы всех ионов с одним опорным размером, в качестве которого в данной модели выступает радиус атома. Выбор этой центральной величины оказывается определяющим для результатов последующих термодинамических расчётов (см. [80, 85]). Ввиду этого обстоятельства для выбора опорного размера в работах [81] использовался полуфеноменологический подход [77]. В соответствии с ним наилучшим с точки зрения воспроизведения экспериментально измеренного структурного фактора жидкого металла в точке плавления оказался размер, обеспечивающий приблизительно одинаковое для всех металлов значение для параметра упаковки — безразмерной плотности системы твёрдых шаров:

$$\nu^* \equiv n \frac{4\pi}{3} r_{\text{эф}}^3 \cong 0,45. \quad (40)$$

Это условие было использовано для определения эффективных радиусов $r_{\text{эф}}$ металлов по значениям их известной нормальной плотности. Это дало для Cu, Ni, Al, Pb и Fe следующие значения радиусов (табл. 1).

Таблица 1. Радиусы металлов

Металл	Cu	Ni	Al	Pb	Fe
$r_{\text{эф}}$ (атом)	2,00	2,00	2,27	2,80	2,05

На рис. 10 приведены результаты расчётов параметров ударных адиабат пористой меди.

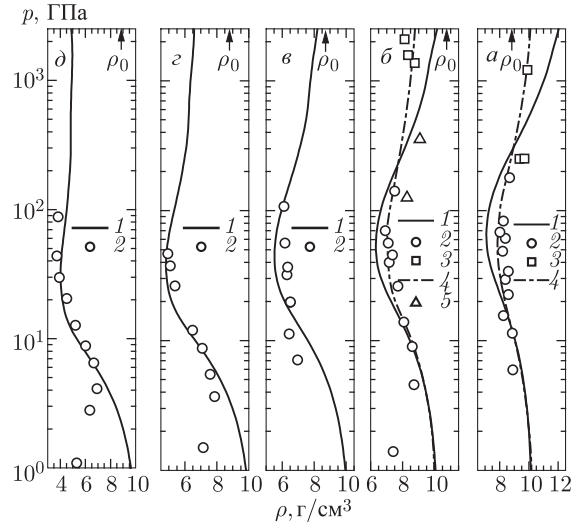


Рис. 10. Ударные адиабаты пористой меди: а) $m = 3$; б) $m = 4$; в) $m = 5,5$; г) $m = 7,2$; д) $m = 10$ ($m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ — пористость образцов). 1 — вычисления на основе модели (28)–(42), где суммирование (38) производится по атомам; 2 — экспериментальные данные [86]; 3 — экспериментальные данные [87]; 4 — вычисления выполнены на основе модели (26)–(36) с изменёнными атомным и ионными радиусами: $r_c(\text{атом}) = 2,0a_0$ и $r_c(\text{Cu}^{+1} \div \text{Cu}^{+3}) = 1,75a_0$; 5 — экспериментальные данные [88]

Наряду с описанной выше процедурой выбора собственных размеров тяжёлых частиц, представляется целесообразным проверить возможности значительно более простого и удобного в прикладном отношении приближения, использующего легко доступную индивидуальную информацию, уже включённую в расчёты химической модели — совокупность потенциалов ионизации атома и ионов. Точнее, для определения отношения собственных размеров атома и ионов используются отношения величин размеров т.н. «классически доступных областей» [89], отвечающих соотношению

$$\frac{Z^{(i+1)} e^2}{r_c^{(i)}} = I^{(i)}. \quad (41)$$

Значение же опорного радиуса «атома» определялось из соотношения, отвечающего правилу (40) Ашкрофта–Лекнера [77].

По сравнению с предыдущей процедурой совокупность определённых таким образом радиусов, как правило, также представляет из себя монотонно убывающую последовательность, однако с заметными осцилляциями. Они в какой-то степени отражают индивидуальную оболочечную структуру каждого элемента. Для Ni, Cu, Pb, Al и Fe такой подход даёт следующую последовательность

радиусов (в атомных единицах), представленную в табл. 2.

Описанная выше упрощённая процедура определения отношения атомных и ионных радиусов (39)–(41) была впоследствии модернизирована. В качестве исходных данных для вычисления этого отношения использовались результаты расчёта их электронной структуры [67, 138, 139] методом Хартри–Фока. При этом вычислялся средний радиус по всем электронным оболочкам с использованием их чисел заполнения q_{nl} и радиальных волновых функций $f_{nl}(r)$ для атома и всех ионов:

$$\langle r \rangle = \sum_{nl} \int_0^{\infty} r q_{nl} f_{nl}^2(r) dr. \quad (42)$$

Отношения атомных и ионных радиусов, которые были получены с использованием (42) применялись в качестве исходных параметров в термодинамической модели (28)–(38).

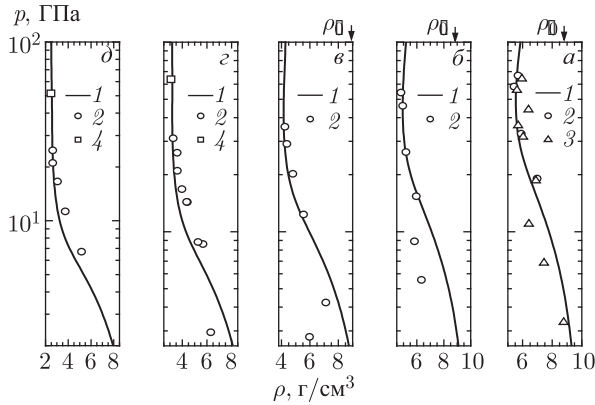


Рис. 11. Ударные адиабаты высокопористого никеля ($m \gg 1$) [24]: а) $m = 5,45$; б) $m = 7,2$; в) $m = 10$; г) $m = 15$; д) $m = 20$ ($m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ — пористость образцов). 1 — вычисления по модели (28)–(30), суммирование в (38) по атомам; 2, 3(а) — экспериментальные данные [86, 116], 4(г, д) — экспериментальные точки для $m = 15$ и $m = 20$ [118]

Таблица 2. Эффективные размеры атома и ионов металлов в рамках «нулевого варианта» химической модели плазмы (28)–(41) при её экстраполяции в область плотной плазмы

$Z^{(i)}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu	2,00	1,700	1,55	1,40	1,25	1,10	0,95	0,8					
Ni	2,00	1,684	1,27	1,10	1,00	0,84	0,80						
Pb	2,80	2,800	1,96	1,96	1,75	1,60							
Al	2,27	1,45	1,25	1,10	1,00	0,92	0,84	0,78	0,71	0,61	0,5	0,2	0,1
Fe	2,05	2,00	1,58	1,18	1,075	0,978	0,904						

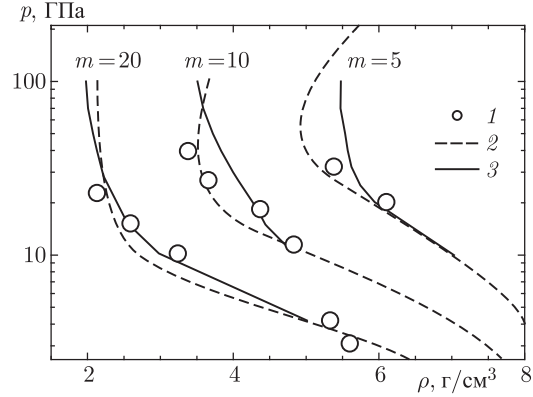


Рис. 12. Ударные адиабаты высокопористого железа [117] ($m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ — пористость образцов). 1 — экспериментальные данные; 2 — результаты вычислений в «нулевом» приближении химической модели (28)–(38); 3 — результаты вычислений с кулоновскими поправками в рамках модифицированной псевдопотенциальной модели (11)–(19) [34]

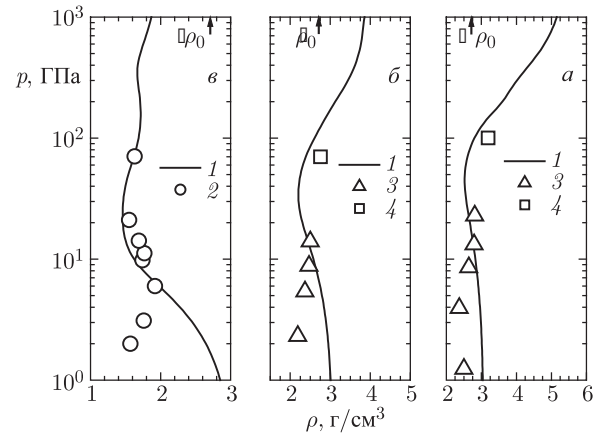


Рис. 13. Ударные адиабаты пористого алюминия: а) $m = 2$; б) $m = 3$; в) $m = 8$ ($m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ — исходная пористость экспериментальных образцов). 1 — вычисления согласно модели (28)–(42). Суммирование в (38) по атомам; 2 — экспериментальные данные [122]; 3 — эксперимент [130]; 4 — эксперимент [94]

Результаты расчёта параметров пористых ударных адиабат никеля, железа и алюминия рассчитанных с использованием полученных «собственных размеров», представлены на рис. 11–13.

На рис. 14 отдельно проиллюстрировано влияние разных составляющих принятого варианта химической модели на положение окончательной ударной адиабаты на примере адиабаты никеля с пористостью $m = 10$.

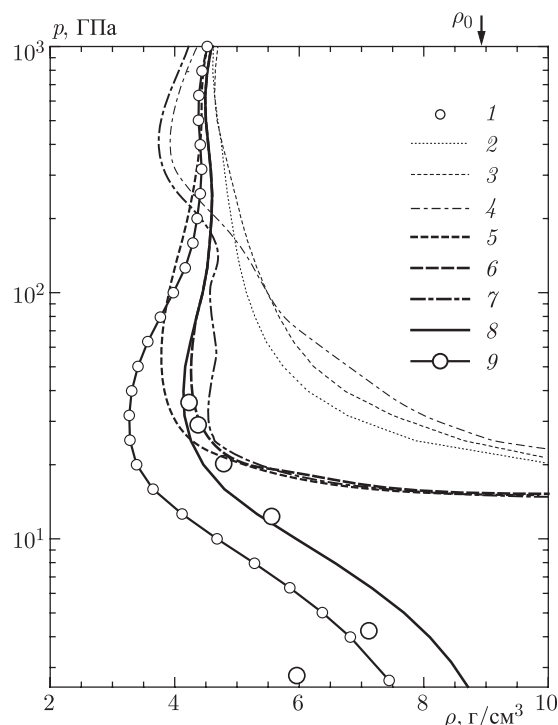


Рис. 14. Ударные адиабаты никеля для $m \equiv \rho_0/\rho_{00} = 10$ [22, 84]. Сравнение результатов расчётов с учётом различных приближений: 1 — эксперимент [5]; 2 — приближение идеальной плазмы (статсуммы включают лишь основные состояния); 3 — то же, что 2, но с учётом кулоновского взаимодействия (33)–(34); 4 — то же, что 3, но статсуммы атомов и ионов вычислены по модели Планка–Ларкина; 5, 6, 7 — то же, что 2, 3, 4 но с учётом короткодействующего отталкивания в приближении смеси твёрдых сфер (35)–(37); 8 — то же, что 6, но с учётом дополнительного притяжения согласно (28)–(41) с $\delta = 1$ (только для атомов); 9 — то же, что 8, но с увеличенными (+20%) радиусами атомов и ионов

Проведённое сравнение демонстрирует прежде всего два важных факта.

— Ключевым условием для достижения даже примерного соответствия результатов расчёта с данными эксперимента в области высоких давлений является учёт интенсивного короткодействующего отталкивания атома и ионов на близких рас-

стояниях, в отсутствии которого химическая модель заметно переоценивает значения плотности, достигаемые в ударном сжатии.

— В отсутствии поправок (38), эффективно учитывающих механизм, обеспечивающий энергию связи металла, рассматриваемая химическая модель не описывает область пониженных давлений на ударной адиабате ни при каком выборе радиусов атома и ионов. Ввиду полуфеноменологического характера поправочных членов (38), описываемый вариант химической модели в области пониженных давлений имеет характер экстраполяционного уравнения состояния.

В целом сравнение расчётных и экспериментальных данных для железа, никеля, меди и алюминия показывает, что, описанный выше обобщённый вариант химической модели позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные по ударному сжатию образцов достаточно высокой пористости. При этом экстраполяционные возможности химической модели постепенно ухудшаются по мере продвижения в область более высоких плотностей, что соответствует адиабатам меньшей пористости. Примечательно, что среди приведённых на рис. 11 экспериментальных данных две точки, соответствующие максимальным давлениям на адиабатах с $m = 15$ и $m = 20$, были опубликованы [118] уже после того, как были проведены основные расчёты ударных адиабат пористого никеля (рис. 11). Хорошее совпадение новых данных с результатами ранее проведённых расчётов служит можно считать доказательством правильности исходных предпосылок, заложенных в предлагаемый вариант экстраполяции обобщённой химической модели. Стоит подчеркнуть, что согласно настоящим расчётам две упомянутые выше экспериментальные точки на адиабатах пористого никеля с $m = 15$ и $m = 20$ соответствуют не только максимальным для этих адиабат давлениям ($p \sim 50$ ГПа) но и максимальным среди экспериментально достигнутых для ударно сжатой плазмы никеля температурам и степеням ионизации. Это иллюстрируется в таблице 3, где помимо экспериментальных данных приведён набор расчётных характеристик, соответствующих достигнутой области фазовой диаграммы.

Продланное сравнение экспериментальных и расчётных данных позволяет сделать вывод, что обсуждаемая химическая модель вещества является достаточно гибкой и обладает вполне приемлемыми экстраполяционными свойствами для описания ударного сжатия вещества в широком диапазоне параметров. Помимо традиционной области применимости химической модели — области достаточно разреженной «газовой» плазмы — этот диапазон включает в себя также и перекрываемую в динамических экспериментах область так называемых расширенных металлов.

Таблица 3. Сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных термодинамических характеристик плазмы никеля, полученной ударным сжатием сверхпористых образцов никеля ($m \equiv \rho_0/\rho_{00} = 15$ и 20) [117]

Ni ($\rho_{00} = 0,592$ г/см ³ ; $m = 15$)								
	D , км/с	U , км/с	p , кбар	ρ , г/см ³	H , кДж/г	T , К	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
Эксперимент [118]	11,5	9,36	637	3,18	56,65	—	—	—
Теория (11)–(19)	11,5	9,33	637	3,08	56,97	53 300	7,1	1,49
	X_e	X_a	X_+	X_{+2}	X_{+3}	a , км/с	Gr	S , Дж/г·К
	0,583	0,094	0,064	0,254	0,003	6,32	0,58	3,922
Ni ($\rho_{00} = 0,444$ г/см ³ ; $m = 20$)								
	D , км/с	U , км/с	p , кбар	ρ , г/см ³	H , кДж/г	T , К	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
Эксперимент [118]	11,9	9,74	516	2,42	61,6	—	—	—
Теория (11)–(19)	11,9	9,76	516	3,08	61,3	54 000	6,4	1,24
	X_e	X_a	X_{+1}	X_{+2}	X_{+3}	a , км/с	Gr	S , Дж/г·К
	0,596	0,076	0,061	0,263	0,003	6,23	0,52	4,075

Обозначения: D , U — волновая и массовая скорости, p , ρ , S — давление, плотность, удельная энтальпия и энтропия никеля, a — скорость звука, X_i — равновесный ионный состав плазмы, $\Gamma_D \equiv e^2/k_B T r_D$ — параметр неидеальности, $\lambda_e^2 \equiv h^2/2\pi m_e k_B T$ — тепловая длина волны де-Бройля, $Gr \equiv [\rho(\partial H/\partial P)_\rho - 1]^{-1}$ — параметр Грюнрайзена

Следует подчеркнуть, что, как показывает детальное сравнение расчётных и экспериментальных данных, ключевую роль при этом играет включение в исходную химическую модель плазмы эффекта короткодействующего отталкивания тяжёлых частиц. На важную роль этого эффекта, описываемого в приближении твёрдых сфер, было обращено внимание в работе [80]. В дальнейшем близкое по смыслу утверждение делалось в работе [91] в отношении использования приближения твёрдых сфер для вычисления вклада ядер в традиционной ячейечной модели ударно-сжатого вещества. Плодотворным также является использование приближения твёрдых сфер при экстраполяции химической модели для описания плотной СНП традиционной для астрофизических приложений плотной водород-гелиевой плазмы [84]. Следует подчеркнуть, что как уже говорилось ранее удовлетворительное описание калорического уравнения состояния не гарантирует адекватного описания термического УРС, а также воспроизведения структурных характеристик вещества, в первую очередь равновесного состава.

III.7. Химическая модель при описании сверхсильных нагревов и сжатий. Термодинамика экстремально сжатых металлов в мульти-мегабарном диапазоне давлений (Al, Ni, Fe)

Условия применимости обсуждаемого модернизированного варианта химической модели тем лучше, чем меньше плотность вещества при одной и той же температуре (давлении). Существует, одна-

ко, другой предел, когда указанная модификация химической модели позволяет достичь удовлетворительных результатов. Он соответствует условиям сверхсильных сжатий, т.е. области предельно высоких степеней нагрева (температур). Такие условия достигаются в экспериментах [92] со сверхмощными ударными волнами. В этих опытах достигнуты рекордно высокие давления (4 Гбар), температуры $(1-7) \cdot 10^6$ К, удельные плотности энергии $(5 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4)$ кДж/г в алюминии, сжатом в 4–5 раз по сравнению с кристаллографической плотностью. Вследствие крайне высоких температур в условиях эксперимента [92] вещество оказывается в многократно ионизованном состоянии, так что основными механизмами межчастичного взаимодействия (неидеальности) являются кулоновское взаимодействие зарядов и короткодействующее отталкивание ионов на малых расстояниях [80] на фоне относительно небольшого вклада от вырождения электронов ($n_e \lambda_e^3 \sim 1$).

В работе [80] в качестве радиуса r_c принималось среднее, не зависящее от температуры и плотности значение, одинаковое для любой кратности ионизации. Для описания поведения вещества в широкой области температур и давлений (10–4000 Мбар) необходимо учитывать зависимость радиуса ионов от параметров плазмы. Такая зависимость обусловлена последовательной ионизацией электронных оболочек атома с ростом температуры, увеличением кратности ионов и соответствующим уменьшением характерного размера тяжёлых частиц.

Для оценки соотношения между радиусами ионов различной кратности были проведены расчёты электронной структуры основных и нескольких низколежащих возбуждённых состояний ато-

ма и всех ионов AlI–AlXIII методом Хартри–Фока [9, 93]. Расчёт ударных адиабат сильно сжатой меди [85] показал, что наилучшее описание достигается при радиусах, несколько меньших, чем радиусы, при которых происходит ионизация соответствующей атомной структуры за счёт сжатия. При описании ударно-сжатой плазмы алюминия приняты радиусы ионов (в атомных единицах), приведённые в табл. 4.

Зависимость $r_c^{(i)}$ от кратности ионизации определяет характерный вид конфигурационной части поправок к химическим потенциалам атома и ионов (37), которому соответствует принципиальный сдвиг в сторону большей кратности ионизации по сравнению с [80], где полагалось $r_c^{(i)} = r_c = \text{const}$.

Анализ и сопоставление влияния на вид рассчитанных ударных адиабат различных значений $r_c^{(i)}$ (при $r_c^{(i)} = r_c = \text{const}$) и других плазменных эффектов показывает [85], что как и в условиях [85], в случае плазмы алюминия ультравысоких параметров наиболее существенным оказывается вклад короткодействующего отталкивания. Вариации $r_c^{(i)}$ в пределах 10–20 % радикальным образом влияют на вид ударной адиабаты [85], в то время как эффекты, связанные с электронным возбуждением и вырождением электронов, как и в [80], вносят существенно меньший вклад в суммарные термодинамические величины. Параметр плазменной неидеальности $\Gamma_D \cong 1$, вследствие чего использовалось дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле для описания кулоновских эффектов.

На рис. 15 представлено сравнение экспериментальных данных [92, 94, 95] и расчётов по моделям [74, 72] с расчётами по предлагаемой модели, учитывающей взаимодействие заряженных частиц, эффекты вырождения электронов, электронное возбуждение и короткодействующее отталкивание ионов.

Отметим, что учёт короткодействующего отталкивания ионов на основе модели твёрдых сфер (26)–(27) также позволил добиться существенно лучшего описания ударных адиабат алюминия и в рамках модифицированной модели Хартри–Фока–Слэтера [100, 81]. Таким образом, можно предположить, что в рассмотренной области ультравысоких давлений и температур плазмы конкретный способ описания электронов в атомных ячейках оказывается для термодинамики сравнимым или

даже менее существенным по сравнению с учётом отталкивания ионов на близких расстояниях.

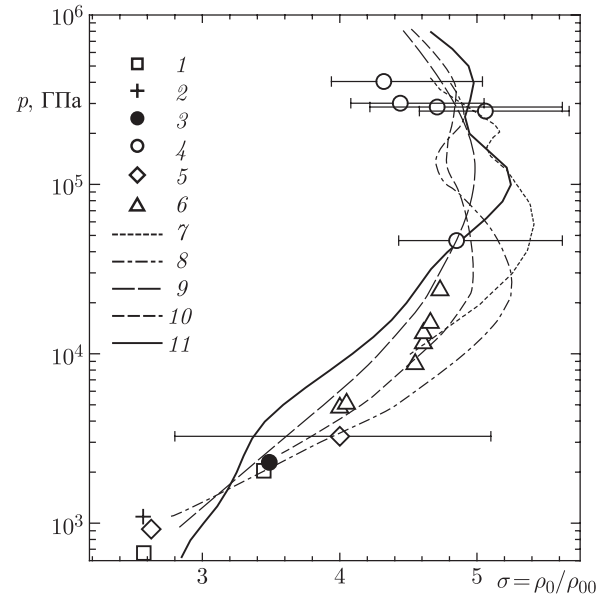


Рис. 15. Ударные адиабаты алюминия ($m = 1,0$). 1–6 — экспериментальные данные: 1 — [96], 2 — [103], 3 — [104], 4 — [92], 5 — [101], 6 — [100]; 7–11 — результаты вычислений: 7 — INFERNO [99], 8 — МХФС [77], 9 — ТФП [76], 10 — ССП [79], 11 — вычисления в рамках химической модели согласно приближению (28)–(38)

Попытки экстраполяции химической модели на область экстремальных сжатий — т.е. ультравысоких давлений и температур — предпринимались помимо алюминия также и для плазмы железа [117] и никеля [92]. В случае железа использовался модифицированный вариант псевдопотенциальной модели [34], описанный в п. 4, обобщённый на случай многократной ионизации. Учитывая высокий уровень плотностей, достигнутый при сверхсильном ударном сжатии железа, указанный выше учёт кулоновской неидеальности сочетался с ограничением связанных состояний многократно ионизованных ионов железа на среднем расстоянии между тяжёлыми частицами. Результаты расчёта, представленные на рис. 16, демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментальными данными различных авторов. Следует подчеркнуть, что в терминах химической модели совокупность описываемых состояний плазмы железа занимает

Таблица 4. Эффективные радиусы ионов алюминия согласно результатам работы [93]

№ иона	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$r_c^{(i)}$	2,27	1,45	1,25	1,10	1,00	0,92	0,84	0,78	0,71	0,61	0,50	0,20	0,10

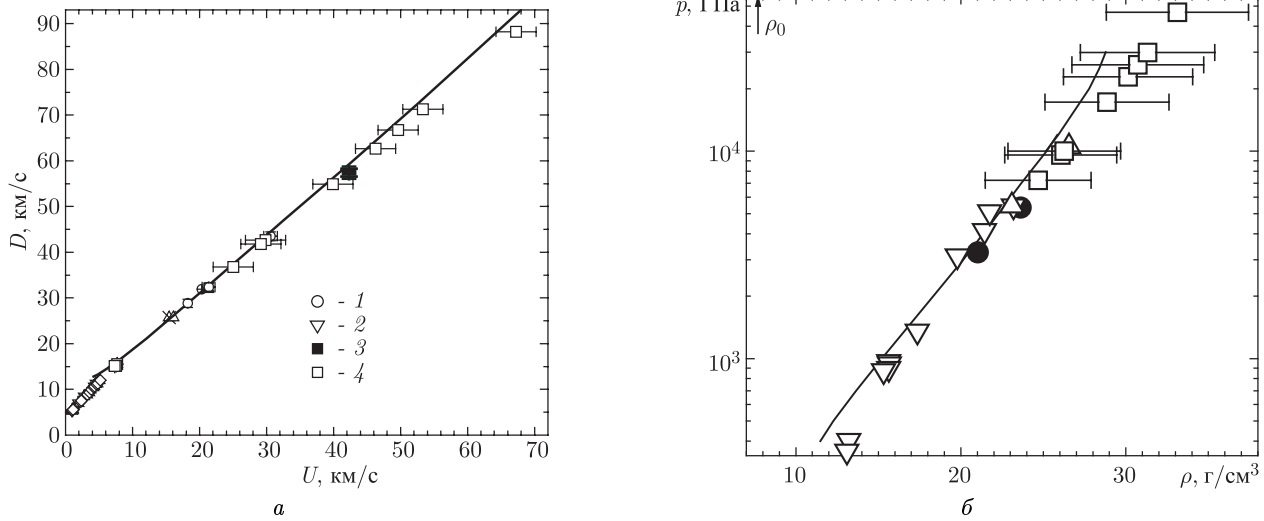


Рис. 16. Ударная адиабата железа ($m = 1$) в D – U переменных, D и U — скорость фронта и массовая скорость, (a) и в переменных плотность–давление (б) [117]. Обозначения: 1 — [119]; 2 — [120]; 3 — [94]; сплошная кривая — псевдопотенциальная модель [34], (11)–(19), модифицированная с учётом многократной ионизации и электронного вырождения в уравнении состояния плазмы (ограничение связанных состояний в статсуммах атомов и ионов на среднем расстоянии между тяжёлыми частицами); стрелка — нормальная плотность железа

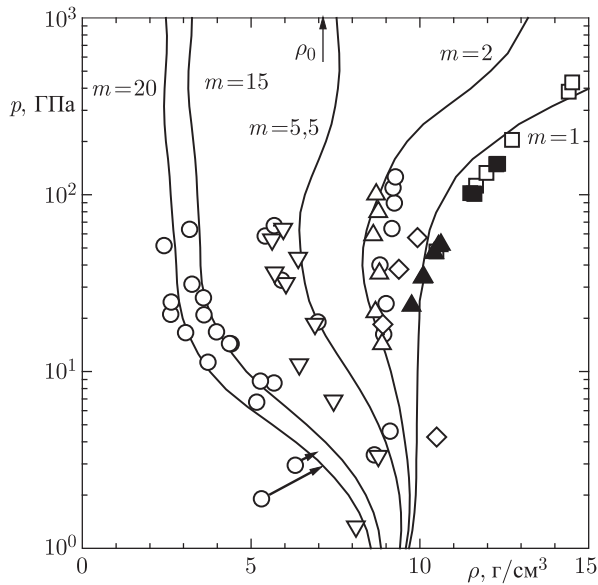


Рис. 17. Широкодиапазонные свойства модифицированной химической модели. Ударные адиабаты сплошного и пористого никеля (рисунок из [24, 118]). Обозначения: $m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ — пористость образцов никеля; стрелка — нормальная плотность никеля; точки — экспериментальные данные [86, 116]; сплошная линия — вычисления согласно модели (28)–(41) (код SANA-IV)

диапазон от сильно- до слабонеидеальной плазмы с переменной степенью ионизации, вырождения электронов и заметным диапазоном температур. Это иллюстрируется в табл. 5, где представлена

последовательность значений некоторых термодинамических параметров и безразмерных критериев, реализуемая в рассматриваемом интервале адиабаты Гюгонио.

Удовлетворительное описание сплошных ударных адиабат металлов при помощи химической модели может быть достигнуто не только в области сверхвысоких нагревов и сжатий, как это происходит в описанном выше случае алюминия. Расчёты, проведённые для случая сплошной ударной адиабаты никеля, при тех же предположениях, что использовались для описания его высокопористых ударных адиабат (п. 6), показал удовлетворительное согласие [24] с результатами многочисленных измерений. Делая такой вывод, следует учесть, что обсуждаемые расчёты для никеля проводились без использования подгонки соответствующих радиусов (п. 6) атома и ионов никеля. Результаты расчётов представлены на рис. 17.

III.8. Термодинамика экстремально сжатого водорода и дейтерия

Теплофизические свойства плотного водорода — традиционный объект интереса в теоретической и экспериментальной физике. Помимо непреходящего прикладного значения в астрофизике, теплофизика водорода исключительно важна в космических приложениях и в перспективных энергоустройствах [8, 122]. Кроме того, теплофизика водорода (дейтерия, трития) играет важную методическую роль полигона для проверки достоинств и недостатков теоретических моделей. Две

Таблица 5. Термодинамические характеристики экстремально сжатой плазмы железа ($\rho_0 = 8,88 \text{ г/см}^3$; $m = 1$), рассчитанные с использованием модифицированного варианта псевдопотенциальной модели (п. 4) [117]

p , ГПа	T , 10^3 К	H , кДж/г	S , Дж/(г·К)	a , км/с	$\alpha \equiv n_e / (\sum n_i)$	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
10^3	37	89,2	2,480	13,1	1,7	48	21
$3 \cdot 10^3$	109	258	3,687	17,4	2,8	11	6,9
10^4	350	828	4,887	28	4,3	3,0	2,3
$5 \cdot 10^4$	1440	4028	7,311	55,8	6,7	0,6	0,5

Обозначения: p , ρ , H , S — давление, температура, удельная энтальпия и энтропия никеля, a — скорость звука, α — суммарная степень ионизации плазмы, $\Gamma_D \equiv e^2 / k_B T r_D$ — параметр неидеальности, $\lambda_e^3 \equiv h^2 / 2\pi m_e k_B T$ — тепловая длина волны де-Бройля

взаимосвязанные проблемы — металлизация с ростом плотности и свойства гипотетического «плазменного фазового перехода» (ПФП) — традиционно лидируют в качестве объектов экспериментальных и теоретических исследований. Сегодня существует большое количество работ, посвящённых проблеме водорода. Особую роль среди них занимают исходящие из первых принципов подходы, претендующие на роль «численного эксперимента» [20]. Проблема, тем не менее, далека от разрешения. Более того, сегодня отчётливо оформилось противоречие двух внутренне коррелирующих групп экспериментально-теоретических данных, существенно различающихся в пресказываемых ими свойствах водорода. Это оправдывает дальнейшие усилия в поисках решения проблемы водорода.

В данной работе одна из версий «химической модели плазмы», развиваемая с 70-х годов [8], модифицирована для описания термодинамики сжатого водорода (дейтерия) как сильно-неидеальной смеси атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов (H_2 , H , H^+ , H^- , H_2^+ , H_3^+ , e^-). Вклад короткодействующего отталкивания молекул, атомов и др. описывается феноменологически в рамках приближения мягких сфер [123], обобщённого на случай многокомпонентной смеси [124]. Вклад кулоновской неидеальности описывается в рамках модификации предложенного ранее варианта псевдопотенциального подхода [34]. Центральным моментом этой модели является явный учёт «некулоновости» взаимодействия свободных зарядов на близких расстояниях, приводящей в условиях сильной неидеальности к заметному положительному сдвигу не только потенциальной, но и средней кинетической энергии свободных зарядов. Это представлено на рис.18 в сравнении с результатами точного расчёта квантовым методом Монте-Карло (метод «интегралов по траекториям» [125]).

Отличительной особенностью водорода является существование обширной «моно-молекулярной» области ($\rho \leq 0,3 \text{ г/см}^3$; $\mu_{\text{H}} \geq D_{\text{H}_2} \approx 4,5 \text{ эВ}$),

где термодинамика водорода почти полностью определяется взаимодействием $\text{H}_2\text{--H}_2$. В рамках используемой в данной работе модели мягких сфер [124] параметры взаимодействия $\text{H}_2\text{--H}_2$ выбирались максимально близкими к рекоменда-

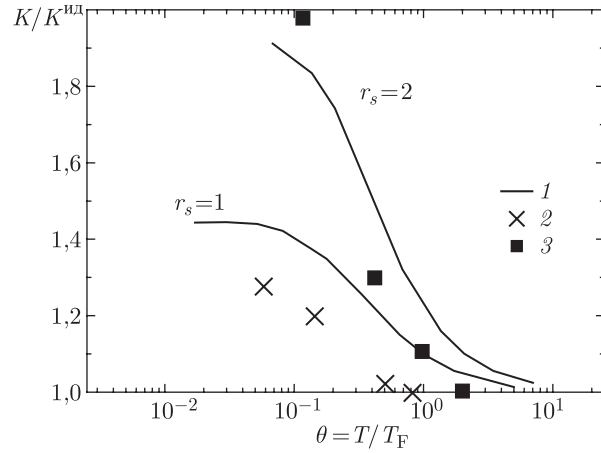


Рис. 18. Отклонение средней кинетической энергии K плазмы водорода, отнесённой к идеально-газовой величине $K^{\text{ид}}$, вдоль изохор $\rho = 0,337 \text{ г/см}^3$ ($r_s = 2$) и $\rho = 2,69 \text{ г/см}^3$ ($r_s = 1$). 1 — расчёт по модели [34] (система $p^+ + e^-$); 2, 3 — результаты численного моделирования (PIMC [125]); r_s — параметр Бракнера

циям строгого «неэмпирического» атом-атомного приближения [126]. При этом пренебрегалось нецентральностью взаимодействия $\text{H}_2\text{--H}_2$. Расчёты показали, что при использовании «мягкого» отталкивания, $V(r) \sim 1/r^6$, могут быть вполне удовлетворительно описаны как молекулярная часть изотермы $T = 0$ («холодная кривая»), так и значительная часть ударно-волновых экспериментов, а кроме того также и результаты точных расчётов термодинамики смеси $\text{H}_2 + \text{H}$ методом Монте-Карло [126].

Главной проблемой химической модели при описании неидеальности, включая случай плотного водорода, является проблема корректного опре-

деления совокупности эффективных потенциалов взаимодействия между всеми участниками смеси. Это относится как к взаимодействиям с участием заряженных частиц, так и нейтральных, и прежде всего пар $\text{H}_2\text{--H}$ и H--H . Существенно, что фигурирующее в химической модели эффективное взаимодействие свободных атомов радикально отличается от даваемых строгой теорией синглетной (притягивательной) и триплетной (отталкивательной) ветвей полного потенциала взаимодействия H--H , поскольку вклад пар H--H , взаимодействующих по синглетной ветви, уже учтён в разряде внутримолекулярного движения [126]. Сказанное ещё более справедливо в отношении эффективного взаимодействия с участием (свободных) заряженных частиц. Известное общее правило гласит: что в химической модели вклады свободных и связанных состояний должны быть взаимосогласованы.

На сегодня существует серьёзное противоречие в даваемых различными подходами рекомендациях вида и параметров этих эффективных потенциалов. При этом вне мономолекулярной области главным объектом противоречивых рекомендаций являются параметры короткодействующего отталкивания H--H и H--H_2 . (Заметим, что согласно настоящим расчётам не менее важными являются параметры эффективных потенциалов взаимодействия $\text{H}_2\text{--A}^\pm$, где A^\pm — все заряженные компоненты.) Один из вариантов — рекомендации неэмпирического атом-атомного приближения [126], приводящие к относительно большим эффективным размерам, R_{H} и «собственным объёмам» атома H . В терминах используемой модификации модели мягких сфер рекомендации [126] почти точно соответствуют приближению «аддитивных объёмов»: $R_{\text{H}}/R_{\text{H}_2} \approx 0,8$, т. е. $(R_{\text{H}_2})^3 \approx 2(R_{\text{H}})^3$. Такой выбор приводит при $\rho \leq \rho^* \sim 0,3 \text{ г/см}^3$ к результатам, совпадающим при $T \leq 10^4 \text{ К}$ с точными расчётами методом Монте-Карло [126], а при $T \geq 10^4 \text{ К}$ и с неаномальной частью результатов квантового Монте-Карло (PIMC [125]). При этих же температурах результаты также удовлетворительно согласуются и с остальными вариантами первопринципных подходов: квантовой молекулярной динамики (QMD [127]) и метода «волновых пакетов» (WPMD [135]). Следует подчеркнуть, что вся эта совокупность теорий решительно не способна воспроизвести известный провал в положении ударной адиабаты дейтерия в области $p \sim 0,5\text{--}2 \text{ мбар}$ [130] (см. рис. 19) в сторону неожиданно высоких степеней сжатия ($\sigma_{\text{max}} \equiv \rho_{\text{max}}/\rho_0 \sim 6,5$ против ожидаемого $\sigma_{\text{max}} \sim 4$), а также и не содержит аномалий типа фазовых переходов при $\rho \geq 1 \text{ г/см}^3$.

Совершенно иначе выглядит термодинамика сжатого водорода (дейтерия) если для описания взаимодействий H--H (D--D) воспользоваться широко принятым в приближённых расчётах потенциалом, рекомендованным F. Ree et al. [137], и при

этом для взаимодействия H--H_2 воспользоваться стандартными правилами комбинирования. В терминах модификации модели мягких сфер, принятой в данной работе это соответствует существенно меньшему отношению «собственных» объёмов H и H_2 : $R_{\text{H}}/R_{\text{H}_2} \approx 0,4$, т. е. $2(R_{\text{H}})^3/(R_{\text{H}_2})^3 \approx 0,13$. Такой выбор «собственного» размера атома немедленно приводит при $\rho \geq 0,3 \text{ моль/см}^3$ к бурной «диссоциации давлением», сопровождаемой провалом в ударной адиабате дейтерия (см. кривую 12 рис. 19), а кроме того, и к появлению фазового перехода флюид-флюид с параметрами достаточно близкими к параметрам большого количества «плазменных фазовых переходов» (ПФП), предсказанных к настоящему времени в многочисленных, посвящённых этой проблеме, теоретических работах (рис. 20).

III.9. Химическая модель плазмы как широкодиапазонное уравнение состояния

Одним из центральных вопросов теории неидеальной плазмы, и более широко — уравнения состояния вещества экстремальных параметров — является соотношение строгого описания, даваемого физической моделью, рассматривающей совокупность ядер и электронов, и более простую и интуитивно понятную химическую модель, оперирующую понятиями составных эффективно связанных частиц переменного состава. Заметим, что большинство из хорошо разработанных ячеечных приближений, традиционно используемых для описания экстремальных состояний вещества (см. [21, 75]), строго говоря, не являются физической моделью, несмотря на явное использование лишь ядер и электронов. Указанный подход является, по сути, описанием одной средней «атомной» ячейки, результаты расчёта которой затем более или менее произвольно дополняются вкладом ядерных степеней свободы в каком-либо из автономных приближений, будь то приближение идеального газа [71] или приближение заряженных твёрдых сфер [97], или же приближение, опирающееся на модель однокомпонентной плазмы [109].

В обсуждаемом подходе отсутствует важный элемент — самосогласованное влияние межъядерных корреляций на равновесное распределение электронов внутри ячейки [110]. Именно это является главным каналом влияния межъядерных корреляций на суммарные термодинамические функции системы. Этот факт известен в химической модели плазмы [8], где основным эффектом неидеальности в суммарных термодинамических функциях, особенно в калорическом уравнении состояния, является не прямой эффект включения соот-

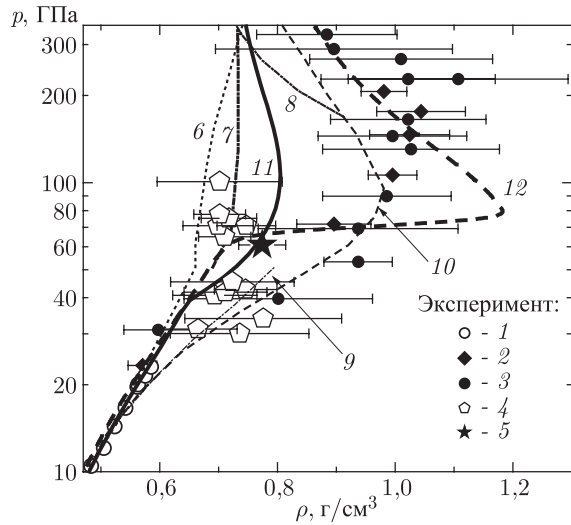


Рис. 19. Ударная адиабата дейтерия. Экспериментальные данные 1995–2000 гг: 1 — [129], 2 — [137], 3 — [138] дополнены новыми данными, 4 — [132], 5 — [140]. Представлены: 6 — УРС библиотеки SESAME [134], 10 — интерполяционное УРС М.Росса [135]. Результаты «первопринципных» подходов: 7 — данные квантового метода Монте-Карло (PIMC [125]). Расчёты в химической модели представлены плазменными моделями Эбелинга PACH: 8 — [9], 9 — [143] и моделью настоящей работы (SAHA-IV): 11 — расчёт с $R_H/R_{H_2} \approx 0,8$ и 12 — расчёт с $R_H/R_{H_2} \approx 0,4$

ветствующих поправок в УРС, а косвенный — за счёт вызываемого неидеальностью сдвига ионизационного (и химического) равновесия.

Будучи строгой, физическая модель не использует индивидуальной эмпирической информации о веществе кроме его заряда ядра Z . Химическая модель, напротив, широко использует подобную информацию в виде потенциалов ионизации, теплот химических реакций, а также спектра изолированных возбуждённых состояний составных частиц — атомов, ионов, молекул и т.д. Этого достаточно для описания разреженного «газового» состояния вещества. Описанный выше (§7) подход к экстраполяции химической модели на более плотные состояния, делает следующий шаг, добавляя к числу используемых эмпирических характеристик вещества величину нормальной плотности и энергии связи конденсированного вещества. Логическим продолжением этого процесса является дальнейшее расширение круга используемых эмпирических характеристик конденсированного состояния вещества, включая его дифференциальные характеристики, такие как коэффициент Грюнрайзена, сжимаемость и теплоёмкость.

Наконец, завершением этого процесса было бы придание участвующим в теории величинам соб-

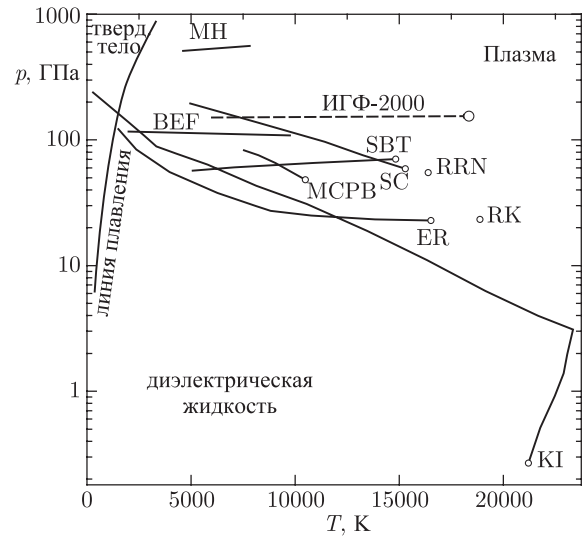


Рис. 20. Фазовая p - T диаграмма водорода с различными вариантами теоретически предсказанных «плазменных фазовых переходов» (ПФП). (Рисунок из работы [131], дополненный результатами расчётов). Обозначения: RK — Robnick & Kundt (1983); ER — Ebeling & Richert (1985); MH — Marley & Hubbard (1988); SC — Saumon & Chabrier (1989); SBT — Schlages & Bonitz (1995); RRN — Reinholz, Redmer & Nagel (1995); MCPB — Magro, Ceprely, Pierleoni & Bernu (1996); KI — Kitamura & Ichimaru (1998); BEF — Beule, Ebeling & Foerster (1999); ИГФ — Иосилевский, Грязнов, Фортов (2000)

ственных объёмов атомов, ионов и молекул характера свободных параметров, выбираемых из условия наилучшего описания таких характеристик конденсированного состояния, как «холодная кривая» (изотерма $T = 0$) или ударная адиабата сплошного вещества. В этой связи следует подчеркнуть принципиальную важность использованного в п. 6 монотонного убывания радиусов ионов с ростом кратности их ионизации. В сочетании с использованной моделью твёрдых сфер такое соотношение радиусов качественно меняет вид холодной кривой вещества и его сплошной ударной адиабаты, так как в отличие от обычного «однокомпонентного» УРС Ван-дер-Ваальса делает допустимой любую степень сжатия вещества, что в сочетании с включением в расчёт возможности многократной ионизации приводит к появлению в теории одного из важнейших механизмов ионизации давлением.

Вопрос об оптимальном сочетании радиусов, соответствующих использованию в описанной выше модели более корректных форм поправок на неидеальность, в настоящее время остаётся открытым, как и вопрос о необходимых дополнительных экспериментах, способных провести «селекцию» лучших приближений среди тех, что оказались

эквивалентными в описании экспериментальных данных по калорическому УРС (ударных адиабат и изэнтроп разгрузки). Напомним ещё раз, что такое параллельное сосуществование возможно в силу принципиальной неполноты усечённого калорического УРС — $U(p, V)$.

Указанная селекция тем более целесообразна, что использование химической модели плазмы, как составной части некоего единого интерполяционного уравнения состояния, является на сегодня достаточно освоенным приёмом [111, 112]. В работе [117] предложена «квазизонная интерполяция» между химической моделью, развитой для разреженной слабонеидеальной плазмы, и квантово-статистической моделью [71], развитой для условий экстремального сжатия вещества. Интерполяция [111] не является простым смешением двух опорных моделей, а опирается на физически правдоподобные представления о постепенном уширении дискретных уровней в квазизоны по мере роста степени сжатия плазмы. Экстраполяционной моделью, связанной с модернизацией химической модели [113], является модель АСТЕХ [118]. Детальное сравнение группы интерполяционных уравнений состояния, а также традиционных широкодиапазонных полуэмпирических уравнений состояния (см. [3]) представляет большой интерес.

Обсуждаемая трансформация химической модели в широкодиапазонное уравнение состояния сближает её с фактическим итогом встречной эволюции изначально полуэмпирического по идеологии широкодиапазонного уравнения состояния [114, 115]. Эта модель развивает концепцию В.П.Копышева о зависимом от давления эффективном собственном объёме («коволюме») и дополнена расчётом термической ионизации «по САХА» (см. раздел II). Можно предположить, что закономерным итогом этой эволюции было бы дополнение УРС [115] учётом кулоновских поправок и, возможно, переменности статсумм ионов в зависимости от давления (плотности).

Химическая модель плазмы — один из двух основных альтернативных, исходящих из микроскопических представлений, подходов, традиционно применяемых (помимо полуфеноменологического описания термодинамических свойств ударно-сжатой плазмы (химическая модель разреженной плазмы и ячеечная модель конденсированного вещества)).

Основной тенденцией последних десятилетий является своеобразное взаимопроникновение — встречная экстраполяция каждого из подходов в направлении пограничной, наиболее сложной для теоретического описания, области параметров, а также построение своего рода «интерполяционных мостов» с постепенным приданием химической модели характерных черт широко-

диапазонного уравнения состояния — объекта, существовавшего до сих пор как разновидность многочисленных полуэмпирических уравнений состояния.

Сравнение экспериментальных и расчётных (в рамках химической модели) данных по параметрам ударного сжатия вещества позволяют заключить, что основной качественный результат по всем результатам ударно-волнового эксперимента в области расширенного вещества («газовой» плазмы и пористых ударных адиабат) — наличие неучтённых традиционными вариантами химической модели эффектов, эквивалентных, на языке калорического уравнения состояния, дополнительным механизмам эффективного межчастичного отталкивания.

Основной эффект, учёт которого позволяет радикально улучшить экстраполяционные свойства химической модели плазмы в плане описания результатов ударно-волнового эксперимента в области плотной и сверхплотной плазмы — интенсивное короткодействующее отталкивание атомов и ионов на близких расстояниях.

Важным свойством описания, получаемого с использованием модернизированной химической модели, является наличие в модели полного и термодинамически согласованного описания помимо калорического, также и термического (энтропийного) уравнения состояния, а также информации о самых общих структурных (состав) характеристиках состояния. В заключение ещё раз отметим, что имеющиеся экспериментальные данные по ударному сжатию рассмотренных веществ нуждаются в дополнении температурной (энтропийной) информации о достигнутых в ударном эксперименте состояниях для соответствующего выбора среди многочисленных теоретических подходов, используемых для описания термодинамических свойств плотной неидеальной плазмы, создаваемой мощными ударными волнами (см. например, [140]).

Список литературы

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1968.
2. Альтшулер Л.В. // УФН. 1965. Т. 85. С. 197.
3. Бушман А.В., Фортон В.Е. // УФН. 1983. Т. 140(2). С. 177–232.
4. Фортон В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. — М.: Физматлит, 2004.
5. Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах / Под ред. Р.Ф. Трунина. — Саров: ВНИИЭФ, 1992.
6. Аврорин Е.Н., Водолага Б.Н., Симоненко В.А., Фортон В.Е. // УФН. 1993. V. 163(5). Р. 1.

7. Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле. — М.: Мир, 1979.
8. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозафазного ядерного реактора, / Под ред. В.М. Иевлев. — М.: Атомиздат, 1980.
9. Ebeling W., Foerster A., Fortov V., Gryaznov V., Polishuk A. Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas. — Stuttgart-Leipzig: Teubner, 1991.
10. Physics of Strongly Coupled Plasmas / Ed. by W.D. Kraeft, M. Schlages. — Singapore: World Scientific, 1996.
11. Strongly Coupled Coulomb Systems / Ed. by G. Kalman, M. Rommel, K. Blagoev. — N.Y.; London: Plenum Press, 1998; *Journal de Physique IV*. 2000. V. 10. P. 5.
12. Physics of Nonideal Plasmas / Ed. by W. Ebeling, A. Förster, R. Radtke. — Teubner Verlagsgesellschaft, 1992.
13. Веденов А.А., Ларкин А.И. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1133.
14. Красников Ю.Г. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 2223.
15. Воробьев В.С. Асимптотические методы описания термодинамики низкотемпературной плазмы, Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 293.
16. Копышев В.П. // ЖЭТФ. 1968. Т.55. С.1215–1217.
17. Pierleoni C., Magro W., Ceprley D., Bernu B. // Phys. Rev. Let. 1996. V. 76. P. 1240.
18. Filinov V.S., Bonitz M., Lavashov P.R. et al. // J. Phys. A. 2003. V. 36. P. 6069; Левашов П.Р., Филинов В.С., Бониц М., Фортов В.Е. // Физика Экстремальных Состояний Вещества — 2004 / Под ред. В.Е. Фортова / ИХПФ, Черноголовка. — Москва, 2004. С. 167.
19. Theory of Inhomogeneous Electron Gas / Ed. by S. Lundqvist, N. March. — Plenum Press, 1983. (Пер. на русский: Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987.)
20. Филинов В.С. Численное моделирование низкотемпературной плазмы // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Т. III / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 227–252.
21. Куржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. // УФН. 1975. Т. 117, № 1. С. 3–48.
22. Иосилевский И.Л. Общая характеристика термодинамического описания низкотемпературной плазмы // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Т. I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 275.
23. Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Сон Э.Е., Фортов В.Е. Термодинамика и Транспорт в Неидеальной Плазме. — М.: Изд-во МФТИ, 2000; М.: Изд-во Физматлит. — 2005 (в печати).
24. Gryaznov V.K., Iosilevski I.L., Fortov V.E. Physics of Strongly Coupled Plasmas / Ed. by W.D. Kraeft, M. Schlages. — Singapore: World Scientific, 1996. P. 277.
25. Грязнов В.К. Термодинамика плазмы в представлениях химической модели // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Т. I. Ред. В.Е. Фортов. — М.: Наука, 2000. С. 275.
26. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е. // ПМТФ. 1973. № 3. С. 70–76.
27. Зельдович Я.Б. // ЖФХ. 1938. Т. 11, № 5. С. 685–687.
28. Иосилевский И.Л., Грязнов В.К. // ТВТ. 1981. Т. 19, № 6. С. 1121–1126.
29. Иосилевский И.Л. // ТВТ. 1981. Т. 19(4). С. 680–685.
30. Ликальтер А.А. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56(1). С. 240–245.
31. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. // Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы / Под ред. В.М. Иевлева. — М.: Наука, 1976. С. 25–30.
32. Иосилевский И.Л., Старостин А.Н. Проблема термодинамической устойчивости в низкотемпературной плазме (Энциклопедия по физике низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: НАУКА, 2000. С. 327.
33. Ebeling W. // Physica. 1969. V. 43. P. 293–203.
34. Иосилевский И.Л. // ТВТ. 1980. V. 18(3). P. 447–452.
35. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1981.
36. Plank M. // Ann. der Phys. 1924. V. 75. P. 673.
37. Ларкин А.И. // ЖЭТФ. 1968. Т. 38. С. 1896.
38. Theimer O., Deering W. // Phys. Rev. 1964. V. 134. P. A287.
39. Morita T. // Progr.Theor.Phys. 1958. V. 20. P. 920.
40. Kelbg G. // Ann.Phys. 1963. V. 12. P. 219.
41. Ebeling W. // Ann.Phys. 1967. V. 19. P. 104.
42. Семёнов А.М., Шпильрайн Э.Э. // Уравнение состояния газов и жидкостей. — М.: Наука, 1975.
43. Ebeling W. // Physica. 1974. V. 73. P. 573.
44. Норман Г.Э., Замалин В.М., Филинов В.С. Метод Монто-Карло в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1977.
45. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
46. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. // ТВТ. 1972. Т. 10(6). С. 1160–1170.
47. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. // Численные методы механики сплошной среды. 1973. Т. 4. С. 166.
48. Глауберман А.Е., Юхновский И.Р. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. С. 562.
49. Stillinger F., Lowett R. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49(5). P. 1991.
50. Гиршфельдер Дж., Кертис К., Берд Р. Молекулярная теория жидкостей и газов. — М.: ИЛ, 1961.
51. Theimer O., Keppel R. // Phys.Rev. 1968. V. 165(1). P. 168; Phys.Rev. A. 1970. V. 1(3). P. 957.
52. Wright T.P., Theimer O. // Phys. Fluids. 1970. V. 13(4). P. 895.

53. Фортков В.Е., Леонтьев А.А., Дремин А.Н., Грязнов В.К. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 225.
54. Грязнов В.К., Жерноклотов М.В., Зубарев В.Н. и др. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 2. С. 573–585.
55. Ломакин Б.Н., Фортков В.Е. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 92.
56. Бушман А.Б., Ломакин Б.Н., Сеченов В.А. и др. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1524.
57. Дикстер И. Я., Зейгарник В.А. // ТВТ. 1977. Т. 15, № 3. С. 471–477.
58. Беспалов В.Е., Грязнов В.К., Дремин А.Н., Фортков В.Е. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 2059.
59. Зеленер Б.В. // ТВТ. 1977. Т. 15. С. 893–896.
60. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
61. Фортков В.Е., Ломакин Б.Н., Красников Ю.Г. // ТВТ. 1971. Т. 9, № 5. С. 869–878.
62. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 1577.
63. Зеленер Б.В. // Теплофиз. высок. температур. 1977. Т. 15. С. 893.
64. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вирнальное уравнение состояния. — М.: Мир, 1972.
65. Harris C.M., Trulio J., Roberts J. // Phys.Rev. 1960. Т. 119. С. 1832.
66. Савукина А.Ю., Чижюнас А.З. // Лит. физ. сб. 1974. Т. 14. С. 73.
67. Иванова А.Н., Грязнов В.К. Расчёт атомов по методу Хартри–Фока / Препринт Института Химической Физики АН СССР. — Черногловка, 1975. — 54 с.
68. Хартри Д. Расчёты атомных структур. — М.: ИИЛ, 1960.
69. Alder B.J., Wainright T.E. // J. Chem. Phys. 1960. V. 265. P. 1439.
70. Займан Дж. Вычисление блоховских функций. — М.: Мир, 1977.
71. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Квантово-статистические уравнения состояния и ударные адиабаты. — Препринт / ИПМ АН СССР. № 14. — М., 1976.
72. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Квантово-статистические модели низкотемпературной плазмы. — М.: Физматлит, 2000. — 400 с.
73. Roznyai B.F. // Phys. Rev. A. 1972. V. 5, № 3. P. 1137–1149.
74. Синько Г.В. // Числ. Методы Мех. Спл. Среды. 1978. Т. 10. С. 124; ТВТ. 1983. Т. 21, № 6. С. 1041–1052.
75. Шпатаковская Г.В. Ячеечный подход в описании термодинамических свойств // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Т. I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 313.
76. Graboske H.C., Harwood D.J., Rogers F.J. // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 210.
77. Ashcroft N.W., Lerner J. // Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 83.
78. Hoover W.G., Stell G., Goldmark E., Degani G.D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 5434.
79. Ross M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 75. P. 1567.
80. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортков В.Е. // Письма ЖТФ. 1982. Т. 22, № 8. С. 1376.
81. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортков В.Е. Термодинамика ударно-сжатой плазмы в представлениях химической модели, в сб. «Ударные волны и экстремальные состояния вещества» / Под ред. В.Е. Фортков, Л.В. Альтшулер, Р.Ф. Трунин, А.И. Фунтиков. — М.: Наука, 2000. С. 299–387; Springer-Verlag, 2004. P. 437–490.
82. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортков В.Е. Уравнения состояния / Под ред. В.Е. Фортова. — М., 1995. С. 38–51.
83. Mansoori C.F., Carnahan V., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523–1526.
84. Kalbaum T., Foerster A. // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 76. P. 71–82.
85. Грязнов В.К., Фортков В.Е. // ТВТ. 1987. Т. 25, № 6. С. 1208–1210.
86. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96, № 3. С. 1024–1038.
87. Зубарев В.Н., Подурец М.А. и др. // Детонация. — Черногловка, 1978. С. 61.
88. Кормер С.Б., Фунтиков А.И. и др. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42, № 3. С. 686.
89. Ликальтер А.А. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. С. 96.
90. Ликальтер А.А. // УФН. 1992. Т. 162. С. 119.
91. Новиков В.Г. // ТВТ. 1987. Т. 25, № 1. С. 1.
92. Владимиров А.С., Волошин Н.П., Ногин В.Н. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 39(2). С. 69–72.
93. Fortov V.E., Gryaznov V.K. // Strongly Coupled Plasma / Ed. by F. Rogers, H. DeWitt. — N.Y.; London: Plenum Press, 1987. P. 87.
94. Аврорин Е.Н., Водолога Б.К., Симоненко В.А. и др. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43(5). С. 241.
95. Симоненко В.А., Волошин Н.П., Владимиров А.С., и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88(4). С. 1452–1459.
96. Альтшулер Л.В., Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Чекин Б.С. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. С. 242.
97. Волков Л.П., Волошин Н.П., Владимиров А.С. и др. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 31. С. 623–627.
98. Ragan C.E. // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. P. 2600.
99. Yong D.A., Wolford J.K., Rogers F.J., Holian K.S. // Phys. Lett. 1985. V. 108A, № 3. P. 157.
100. Новиков В.Г. Ударное сжатие лития алюминия и железа по модели МХФС. — Препринт / ИПМ АН СССР. № 133. — М., 1985.
101. McQueen R.G., Marsh S.P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 1253.
102. Walsh J.M., Rice M.H., McQueen R.G., Yarger F.L. Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 169.
103. Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. // ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 91–104.
104. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика Твёрдого Тела. — М.: Мир, 1979.
105. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. // УФН. 1970. V. 100. P. 193.
106. Letter R. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 1854.

107. *Zinc J. V.* // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 279.
108. *Kopyshchev V. P.* // Sov. Tech. Rev. B. 1992. V. 4. P. 39–91.
109. *Копышев В. П.* О термодинамике ядер одноатомного вещества. — Препринт / ИПМ АН СССР. № 59. — М., 1978; Численные методы механики сплошной среды. 1977. Т. 8, № 6. С. 54–67.
110. *Иосилевский И. Л.* Фазовые переходы в кулоновских моделях // Уравнение состояния в экстремальных условиях. — Новосибирск, 1981. С. 20–38.
111. *Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В., Рутус И. В.* Квазизонная интерполяция термодинамических функций. — Препринт / ИПМ АН. № 30. — М., 1988.
112. *Rogers F. J., De Witt H.* // Phys. Rev. 1973. V. 8. P. 1061; 1981. V. A 24. P. 1531.
113. *Rogers F. J.* Strongly Coupled Coulomb Systems / Ed. by G. Kalman, M. Rommel, K. Blagoev. — NY-London: Plenum Press, 1999. P. 15; *Rogers F., Swenson F., Iglesias G.* // Astrophysical J. 1996. V. 456. P. 902.
114. *Копышев В. П.* // ПМТФ. 1971. № 1. С. 119–122.
115. *Медведев А. Б.* Вопросы атомной науки и техники // Теоретическая и прикладная физика. 1990. № 1. С. 23–29.
116. *Трунин Р. Ф., Симаков Г. Ф.* // ЖЭТФ. 1993. V. 103. P. 2180.
117. *Gryaznov V. K., Iosilevskii I. L., Fortov V. E.* // Contrib. Plasma Phys. 1999. V. 39. P. 89–92.
118. *Грязнов В. К., Жерноклётов М. В. и др.* // ЖЭТФ. 1998. V. 114(10). P. 1242–1265.
119. *Альтшулер Л. В., Моисеев Л. В. и др.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 785–795.
120. *Трунин Р. Ф., Подурец М. А. и др.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 2189–2199.
121. *Аврорин Е. Н., Водолога Б. К. et al.* // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 241–247.
122. Ракетные двигатели и энергетические установки на основе газофазного ядерного реактора // Под ред. А. С. Коротева. — М.: Машиностроение, 2002. — 432 с.
123. *Young D.* Soft Spheres Model for Equation of State, UCRL-52352, LLNL. — Univ. California, 1977; Rep. Progr. Phys. 1986. V. 49. P. 341.
124. *Иосилевский И. Л., Грязнов В. К., Фортвов В. Е.* // Физика экстремального состояния вещества-2001. — М.: ИХПФ, Черноголовка, 2001. С. 114.
125. *Militzer B., Ceperley D.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1980.
126. *Якуб Е. С.* // ТВТ. 1990. Т. 28(4). С. 664; Physica B. 1999. V. 265. P. 31.
127. *Collins L., Kwon I. et al.* // Phys. Rev E. 1995. V. 52. P. 6202; Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 907.
128. *Knaup M., Reinhard P., Topffer C.* // Contrib. Plasma Phys. 1999. V. 39. P. 57.
129. *Holmes N. S., Ross M., Nellis W. J.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 15835.
130. *Da Silva L., Celliers P., Collins G. et al.* // Phys. Rev. Letters. 1997. V. 78. P. 483.
131. *Mostovych A. N., Chan Y., Lehecha T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3870.
132. *Knudsen M. D., Hanson D. L., Bailey J. B. et al.* // Phys. Rev. Letters. 2003. V. 90. P. 035 505.
133. *Белов С. И., Борисков Г. В., Быков А. И. и др.* // Письма ЖЭТФ. Т. 76, вып. 7. С. 433–435, (2002).
134. *Kerley G. I.* // A Theoretical Equation of State for Deuterium / National Technical Information Service. Springfield, VA, NTIS Document No. LA-47766 (1972).
135. *Ross M.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 669.
136. *Beule D., Ebeling W., Förster A. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 14177.
137. *Ree F., Ross M., Young D.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1487.
138. *Грязнов В. К., Гуцев Г. Л., Иванова А. Н. и др.* // Журн. структ. химии. 1989. Т. 30, № 3. С. 132–134.
139. *Gutsev G. L., Gryaznov V. K., Nasluzov V. A.* // Chem. Phys. 1991. V. 154. P. 291–302.
140. *Гришечкин С. К., Груздев С. К., Грязнов В. К. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80(6). С. 452.
141. *Баско М. М.* // ТВТ. 1985. Т. 23(3). С. 483.

© В. К. Грязнов, И. Л. Иосилевский, В. Е. Фортвов

Раздел IV

ПЛАЗМА МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ КОНДЕНСАЦИИ

Введение

Экспериментально исследованы критические точки лишь нескольких легкокипящих металлов (цезий, рубидий, ртуть) и полупроводников (селен) [1]. Хотя у всех этих элементов потенциал ионизации в десятки раз выше, чем критическая температура, измерения проводимости указывают на значительную, а в щелочных металлах — полную ионизацию. Сильная ионизация вблизи критических точек связана с изменениями электронной структуры и, в частности, с переходом изолятор–металл. Поэтому обычное уравнение ионизационного равновесия плазмы (уравнение Саха) в этой области не годится даже для оценок по порядку величины.

В качестве примера рассмотрим жидкий цезий, находящийся в равновесии со своим паром. Атом цезия содержит 55 электронов, заполняющих внутренние и внешнюю оболочки. Внутренние оболочки, размер которых значительно меньше, образуют вместе с ядром остаточный ион с зарядом $+e$. Внешний, валентный электрон движется в классически доступной сфере вокруг остаточного иона, который он экранирует. Однако, в металле эти сферы сильно перекрыты, так что экранировка становится коллективной, а валентные электроны — почти свободными [2].

В критической точке плотность примерно в пять раз меньше, чем нормальная и, как можно показать, лишь на 10% выше порога перколяции перекрывающихся классически доступных сфер. Такая система является металлической, хотя, из-за сильного взаимодействия, состояния валентных электронов лишь частично соответствуют свободным, а проводимость обусловлена надбарьерными прыжками.

Если плотность ниже порога перколяции классически доступных сфер, то надбарьерная прыжковая проводимость требует энергии активации, а выше порога — энергия активации исчезает, что соответствует переходу изолятор–металл. Вообще говоря, перколяция представляет собой чисто геометрический фазовый переход [3]. Однако, само существование классически доступных сфер,

а с ним и перехода изолятор–металл, обусловлено сильным взаимодействием электронов и ионов.

При ещё меньших плотностях пар представляет собой слабоионизованный газ, состоящий из электронов, ионов и атомов. Благодаря сильному ион-атомному взаимодействию, вокруг каждого иона возникает координационная сфера из связанных с ним атомов. Это значит, что атомные ионы превращаются в кластерные, и ионизация становится энергетически более выгодной.

На рис. 1 показана диаграмма проводимости цезия в жидкой и газовой фазах [1]. В металли-

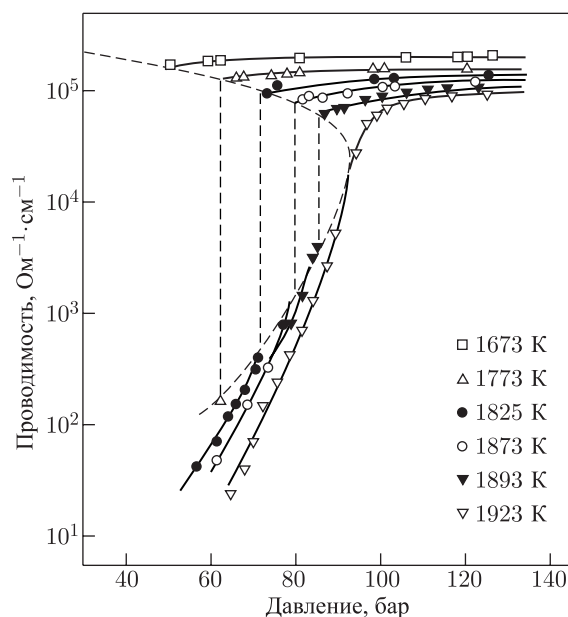


Рис. 1. Диаграмма проводимости жидкого цезия и его пара. Сплошные линии — изотермы, штриховая линия с критической точкой соответствует насыщенным жидкости и пару (линиями с длинными штрихами показаны скачки проводимости на изотермах при фазовом переходе)

ческой жидкости число носителей тока совпадает с числом валентных электронов. При нагреве до критической температуры и критическом дав-

лении проводимость снижается до минимального значения для металла ($\sim 200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), так как свободный пробег электронов уменьшается до межатомного расстояния (то есть проводимость фактически становится прыжковой). Ниже критической температуры, при переходе в пар, число носителей, а с ним и проводимость, уменьшается скачком. Напротив, выше критической температуры проводимость изменяется непрерывно, так как переход металл–изолятор происходит без скачка плотности. Критическая точка находится в металлической области, в которой проводимость не требует активации. Ниже линии конденсации расположена область частично ионизованного пара, проводимость которого экспоненциально возрастает с увеличением давления вследствие конверсии ионов и понижения потенциала ионизации.

Качественно иное поведение показывают ртуть и селен, у которых порог перколяции электронных оболочек ниже нормальной, но выше критической плотности. Жидкая ртуть является металлом. Около критической точки ртуть образует слабоионизованную полупроводниковую плазму, свойства которой определяются диэлектрической поляризацией. Проводимость такой плазмы ($\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) намного меньше, чем металла, но ещё на десять порядков величины выше, чем была бы в идеальном газе.

Молекулярный жидкий селен также должен быть металлом. Однако, вблизи линии плавления расплав является зонным полупроводником, потому что имеет полимерную структуру. При температуре структурного перехода полимерные цепочки

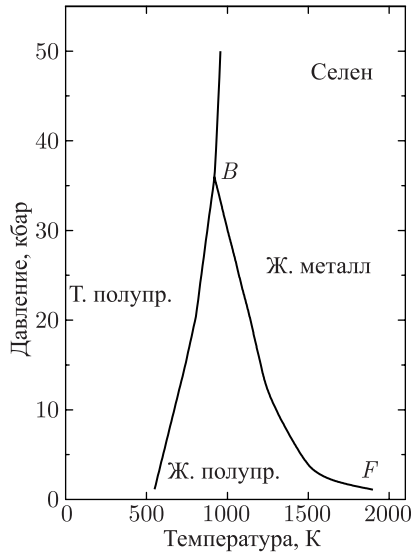


Рис. 2. Фазовая диаграмма селена вблизи линии плавления. BF — линия перехода изолятор–металл

ки распадаются, и жидкий селен действительно превращается в металл. Металлизация, обусловленная структурным переходом, происходит при тем меньших давлениях, чем выше температура. При критической температуре металлизация требует в десятки раз меньшего давления, чем при температуре плавления. Фазовая диаграмма жидкого селена показана на рис. 2.

Приведённые примеры показывают чрезвычайное разнообразие свойств сильнодействующей плазмы, встречающейся вблизи критических точек металлических и полупроводниковых элементов. В этой области плазма качественно отличается от идеальной, так что наблюдаемые свойства не могут быть описаны с помощью теории возмущений. В следующих разделах обсуждаются как общий подход, используемый для описания сильнодействующей плазмы, так и более специальные модели, применяемые в различных случаях [4, 5].

IV.1. Ионизация при сильной связи

В этом разделе рассматривается теория слабоионизованной плазмы с сильным взаимодействием между электронами и ионами, которое характеризуется большим безразмерным параметром

$$\Gamma = \frac{e^2}{R_s T} \gg 1, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, R_s — ионный радиус Вигнера–Зейтца,

$$R_s = \left(\frac{4\pi n_i}{3} \right)^{-1/3}, \quad (2)$$

n_i — плотность ионов, T — температура (в энергетических единицах).

Взаимодействие между электронами и ионами имеет фундаментальное значение, так как оно ответственно за образование атомов. Часто нейтральные и заряженные компоненты плазмы рассматривают независимо (что служит источником ошибок). С физической точки зрения, при сильном электрон-ионном взаимодействии свободные электроны и ионы надо рассматривать как виртуальные возбуждённые атомы. Такое представление является предпочтительным, поскольку свободные и связанные состояния электронов в этом случае мало отличаются друг от друга.

Распределение виртуальных атомов (атомов, возбуждённых выше порога ионизации) даётся формулой Больцмана

$$n_p = \frac{n_0}{g_0} \exp \left(-\frac{I + \varepsilon_p}{T} \right), \quad (3)$$

где n_0 — число атомов на основном уровне в единице объёма, g_0 — статистический вес основного атомного уровня, I — потенциал ионизации ато-

ма, $\varepsilon_p = p^2/2m$ — энергия свободного движения электрона, p и m — импульс и масса электрона. Плотность состояний в спектре виртуальных атомов равна

$$\frac{dg}{dp} = 2g_i \frac{4\pi p^2 \Omega}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4)$$

где множитель «2» соответствует двум проекциям спина электрона, g_i — статистический вес остаточного иона, Ω — объём, приходящийся на виртуальный атом.

Чтобы различать состояния разных виртуальных атомов, они должны быть определены в разных объёмах. Отсюда

$$\Omega = \frac{1}{n_i}, \quad (5)$$

где n_i — плотность виртуальных атомов (ионов). Заметим, что при достаточно сильной электрон-ионной связи это условие ослабляется (волновые функции могут перекрываться), а Ω становится больше объёма, приходящегося на виртуальный атом (см. раздел 6).

Интегрируя распределение виртуальных атомов (3) с плотностью состояний (4) по импульсам электронов и используя (5), можно получить обычное уравнение Саха:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{2g_i}{g_a} \frac{1}{\lambda_e^3} \exp\left(-\frac{I}{T}\right), \quad (6)$$

где g_a — статистический вес (сумма) атома, λ_e — тепловая длина волны электронов,

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mT}}. \quad (7)$$

Представление о виртуальных атомах даёт не только наглядный вывод уравнения Саха, но и способ описания взаимной экранировки, возникающей вследствие перекрытия электронных оболочек. В частично ионизованной плазме радиус экранировки определяется перколяционным радиусом виртуальных атомов, образующих бесконечный кластер. В задаче перекрывающихся сфер перколяция возникает, когда суммарный объём сфер достигает около $1/3$ всего объёма [6]. Поэтому перколяционный радиус виртуальных атомов (ионов) определяется выражением

$$R_{pc} = (4\pi n_i)^{-1/3}. \quad (8)$$

Граничная энергия связи, установленная перколяцией электронных оболочек, выражается формулой

$$I_e = \frac{e^2}{R_{pc}}. \quad (9)$$

Энергия $-I_e$ разделяет связанные атомные состояния от ионизованных состояний виртуаль-

ных атомов. Виртуальные атомы имеют сплошной спектр энергии,

$$E_p = -I_e + \varepsilon_p, \quad (10)$$

который совпадает со сплошным спектром свободного атома сдвинутым по оси энергии на величину $-I_e$.

Обменное взаимодействие между виртуальными атомами можно представить как перенормированную маделунговскую энергию однокомпонентной плазмы (ОКП). Перенормировка сводится к исключению внутриатомных взаимодействий и, как следует из модели атомных ячеек (см. разделы 6 и 8), приводит к уменьшению маделунговской постоянной более чем в 2 раза [5]. В расчёте на один ион энергия взаимодействия виртуальных атомов равна

$$u = -\gamma \frac{e^2}{R_s}, \quad (11)$$

где $\gamma \approx 0,34$ — перенормированная маделунговская постоянная.

Понижение энергии вследствие взаимодействия между виртуальными атомами приводит к понижению потенциала ионизации и давления. Суммарный энергетический эффект, включая внутреннюю энергию виртуальных атомов, представляется выражением

$$E = -N_i I_e - \gamma e^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{N_i^{4/3}}{V^{1/3}}, \quad (12)$$

где N_i — число ионов, V — объём системы. Формула (12) содержит явные зависимости от числа частиц и объёма, дифференцируя которые можно получить неидеальные добавки к химическому потенциалу и давлению.

Необходимо, однако, сделать следующее замечание. Вообще говоря, средняя энергия виртуальных атомов должна представляться интегралом по спектру, нижний предел которого $-I_e$ одновременно является верхним пределом для атомных состояний. Таким образом, в сумме зависимость энергии от границы раздела компенсируется. Отсюда следует, что если виртуальные атомы рассматриваются независимо, то дифференцирование энергии должно производиться при постоянном I_e . Это утверждение составляет содержание принципа независимости термодинамических величин от границы атомных и ионизованных состояний [7].

Выполняя указанные дифференцирования, получим отрицательные добавки к потенциалу ионизации

$$\Delta I = -I_e - \frac{4}{3} \gamma \frac{e^2}{R_s} \quad (13)$$

и давлению

$$\Delta p = -\frac{1}{3} \gamma n_i \frac{e^2}{R_s}. \quad (14)$$

Вследствие сравнительной малости перенормированной маделунговской постоянной, понижение

потенциала ионизации (13) в основном определяется перколяцией. В то же время неидеальная добавка к давлению (14) целиком обусловлена взаимодействием между виртуальными атомами.

IV.2. Конверсия ионов

Критерий сильного взаимодействия между электронами и ионами (1) может выполняться лишь при высокой плотности ионов и низкой температуре. Напротив, термическая ионизация требует высокой температуры, так что эти условия, вообще говоря, несовместимы. Исключение представляет случай, когда степень ионизации оказывается достаточно большой по другим причинам. В частности вблизи линии конденсации в парах цезия равновесие сдвигается в сторону ионизации вследствие того, что ионы связывают несколько атомов, превращаясь в кластерные ионы. В то же время при достаточно большой плотности электроны остаются свободными.

Если доля атомных ионов (обозначенных индексом «1») экспоненциально мала,

$$\frac{n_1}{n_i} = \exp(-S), \quad (15)$$

где $S \gg 1$, то плотность заряженных частиц сильно возрастает. Пренебрегая отрицательными ионами и используя условие электронеutrальности

$$n_e = n_1 \exp(S), \quad (16)$$

приведём уравнение Саха к виду

$$\frac{n_e^2}{n_a} = \frac{2g_1}{g_a} \frac{1}{\lambda_e^3} \exp\left(-\frac{I + \Delta I}{T} + S\right). \quad (17)$$

Уравнение (17) показывает, что при высокой степени конверсии ионов степень ионизации может быть аномально велика.

Простейший способ описания кластерных ионов даёт модель координационной сферы. Примерно на одном расстоянии от центрального иона может находиться k атомов, которые, при энергии выше пороговой, независимо вращаются вокруг центра. Число атомов ограничено максимальным координационным числом 12. В приближении среднего поля такие кластеры можно рассматривать как флуктуации, подчиняющиеся распределению Пуассона:

$$\frac{n_{k+1}}{n_1} = \frac{S^k}{k!}, \quad (18)$$

где S — среднее число связанных атомов. При этом суммарное число ионов

$$n_i = n_1 \exp(S). \quad (19)$$

Сравнение уравнения (19) с (16) показывает, что среднее число связанных атомов и определяет экспоненциальное возрастание степени ионизации.

В приближении среднего поля имеем

$$S = \frac{n_a}{g_a} \int \exp\left(-\frac{\Phi(R)}{T}\right) d\Omega, \quad (20)$$

где $\Phi(R)$ — потенциальная энергия атома в кластере. Интеграл в (20) вычисляется с помощью разложения вблизи минимума потенциала,

$$S = \frac{4\pi n_a R_m^2}{g_a} \sqrt{\frac{2\pi T}{K}} \exp\left(\frac{q - \Delta}{T}\right), \quad (21)$$

где q — глубина ямы, Δ — порог вращения, R_m — радиус ямы, K — коэффициент упругой силы. Параметры q и R_m в формуле (21) приближённо соответствуют теплоте испарения при $T = 0$ и радиусу первой координационной сферы жидкости, а K можно оценить по частоте колебаний молекулярных ионов.

Возбуждение внутреннего вращения возможно лишь выше температуры плавления. Следовательно, при температуре плавления T_m порог вращения надо считать равным глубине ямы. Можно показать [7], что с ростом температуры порог вращения экспоненциально убывает, то есть

$$\Delta = q \exp\left[b\left(1 - \frac{T}{T_m}\right)\right], \quad (22)$$

где b — численный коэффициент.

Конверсия ионов характерна, главным образом, для насыщенного пара. С помощью формулы Клаузиуса–Клапейрона, уравнение (21) преобразуется к виду

$$S_s = \frac{cq}{T} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right). \quad (23)$$

Параметры $b = 1/2$ и $c = 3,5$ [7], входящие в формулы (22) и (23), оценены из условия, что S_s достигает своего максимального значения ~ 12 при критической температуре (рис. 3).

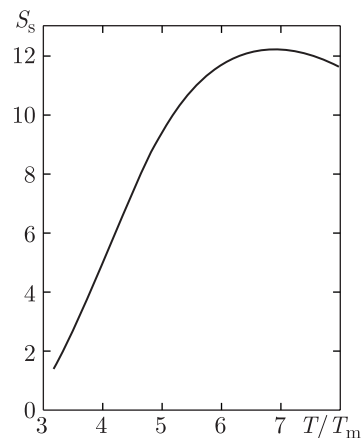


Рис. 3. Среднее число атомов в кластерном ионе в зависимости от температуры насыщенного пара цезия

Расчёт показывает, что проводимость насыщенного пара цезия в интервале изменения на 6 порядков величины возрастает как давление в пятой степени (рис. 4):

$$\sigma_s \sim p_s^m, \quad m \approx 5.$$

Эту зависимость надо сравнить с квадратичной ($m \approx 2$), которая была бы в идеальном газе. Силь-

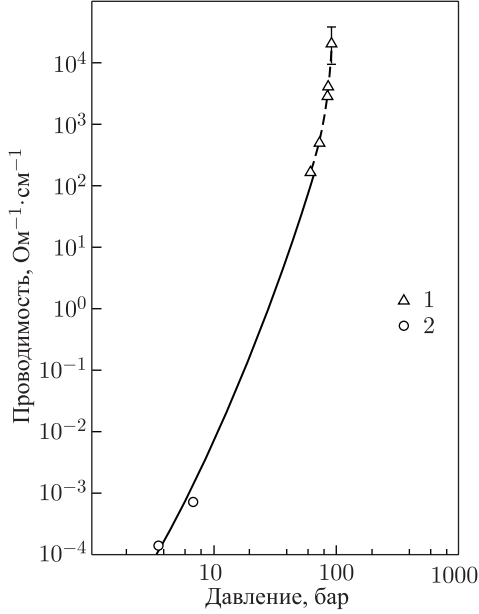


Рис. 4. Проводимость насыщенного пара цезия. Сплошная линия — расчёт [7]

ное возрастание проводимости обусловлено конверсией ионов и понижением потенциала ионизации.

IV.3. Металлическая плазма

Если граница между атомными и ионизованными состояниями находится вблизи основного уровня, то различие между нормальными и виртуальными атомами мало, так что их нельзя рассматривать независимо. Спектр энергии виртуальных атомов в такой системе имеет вид

$$E_p = -I + \varepsilon_p. \quad (24)$$

Ниже пороговой плотности проводимость определяется электронами, возбуждёнными выше уровня перколяции, и, следовательно, имеет активационный характер:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta_{pc}}{T}\right). \quad (25)$$

Здесь Δ_{pc} — щель подвижности,

$$\Delta_{pc} = I - \frac{e^2}{R_{pc}}, \quad (26)$$

R_{pc} — перколяционный радиус атомов,

$$R_{pc} = (4\pi n_a)^{-1/3}. \quad (27)$$

Подчеркнём, что в отличие от формулы (8) перколяционный радиус (27) определяется полной плотностью атомов.

Экспоненциальную зависимость проводимости (25) надо сравнить с экспонентой $\exp[-(I + \Delta I)/2T]$ с множителем $1/2$ в показателе, следующей из формулы (17). Другое, уже отмечавшееся отличие щели подвижности от эффективного потенциала ионизации состоит в том, что она определяется не заряженным компонентом, плотность которого зависит от степени ионизации, а полной плотностью.

Как следует из формулы (26), энергия активации исчезает, и система становится металлом, когда перколяционный радиус (27) равен классически доступному радиусу электронной оболочки

$$R_a = \frac{e^2}{I}, \quad (28)$$

который определяет экранирование остаточных ионов в атомах.

Валентные электроны атомов тяжёлых металлов с низкими потенциалами ионизации с подавляющей вероятностью находятся в классически доступной сфере. В этом легко убедиться, используя асимптотическую кулоновскую волновую функцию [8]

$$\Psi(r) \approx \frac{2^\nu k^{\nu+1/2}}{\sqrt{4\pi} \nu^{\nu+3} \Gamma(\nu)} r^{\nu-1} \exp(-kr), \quad (29)$$

где $k = \sqrt{2mI/\hbar^2}$ — обратная длина затухания, $\nu = \sqrt{R_y/I}$ — эффективное главное квантовое число, $R_y = me^4/2\hbar^2$ — потенциал ионизации атома водорода, $\Gamma(\nu)$ — гамма-функция. Интегрируя квадрат волновой функции (29), найдём вероятность электрону находиться вне классически доступной сферы:

$$P = \frac{\Gamma(2\nu + 1,4\nu)}{2\nu^{2(\nu+3)} \Gamma^2(\nu)}, \quad (30)$$

где $\Gamma(2\nu + 1,4\nu)$ — неполная гамма-функция. Например, для валентного $6s$ -электрона в атоме цезия эта вероятность $P \approx 0,2\%$. Следовательно, остаточный ион почти полностью экранируется внутри классически доступной сферы. Поскольку радиальное движение с большим квантовым числом квазиклассично, главный максимум волновой функции привязан к классически доступной сфере, так что для качественного анализа

можно считать, что электрон распределён на этой сфере. Перколяция перекрывающихся классически доступных сфер основного состояния атомов является признаком металлической плазмы, в которой невозможно выделить подсистемы атомов, электронов и ионов.

IV.4. Атомная перколяция

Если классически доступные сферы перекрываются, образуя бесконечный кластер (рис. 5), то виртуальные атомы могут обмениваться электронами. Следовательно, взаимодействие виртуальных атомов сводится к кулоновским взаимодействиям между электронами и ионами. Короткодействующее отталкивание атомов можно считать

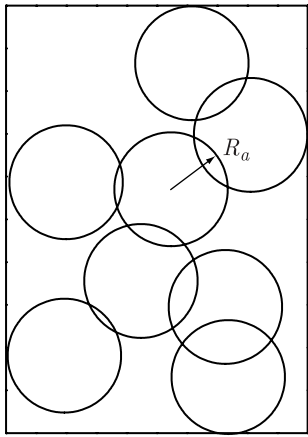


Рис. 5. Перколяционный кластер перекрывающихся классически доступных сфер

парным. Пусть направления спинов в перколяционном кластере чередуются, и корреляцией между электронами с противоположными спинами можно пренебречь. Хотя оболочки двух соседних атомов перекрываются, находящиеся внутри них остаточные ионы заэкранированы. Однако, если ион входит в оболочку другого атома, то экранировка исчезает. Добавочный потенциал складывается из кулоновского потенциала второго иона и постоянного потенциала внутри электронной оболочки:

$$U(R) = \frac{z^2 e^2}{R} - z^2 I, \quad (31)$$

где $R < R_a$ — расстояние между атомами, z — валентность (зарядовое число) остаточного иона. При температурах $T \ll I$, в тепловой шкале энергий потенциал $U(R)$ возрастает очень круто, следовательно, расстояние наибольшего сближения двух атомов приблизительно равно R_a . Это можно непосредственно проверить для основного термина щелочных димеров $^1\Sigma$, соответствующего противоположно направленным спинам атомов [9].

Межатомное отталкивание на расстоянии R_a , обусловленное голым кулоновским взаимодействием остаточных ионов, можно моделировать сопоставляя атомам твёрдые сферы диаметром $d = R_a$. Как нетрудно проверить, в жидких щелочных металлах при нормальной плотности степень упаковки твёрдых сфер диаметром $d = R_a$ изменяется от 0,225 для цезия до 0,45 для лития. Учитывая возможность вариации диаметра твёрдых сфер, это достаточно хорошо согласуется с теорией жидкостей [10].

Однако, обменное отталкивание перекрывающихся электронных оболочек, которым мы пренебрегали, становится более важным и даже определяющим для многовалентных атомов с высоким потенциалом ионизации. Например, в ртути при нормальной плотности $\rho_n = 13,6 \text{ г/см}^3$ степень упаковки твёрдых сфер диаметром $d = R_a$ была бы лишь около 5%. В действительности, плотность расширенной жидкой ртути ограничивается обменным отталкиванием оболочек, радиус которых больше. Вследствие этого, уже при небольшом расширении ртуть становится полупроводником.

Как отмечалось, порог перколяции оболочек со сравнительно небольшим твёрдым ядром достигается, когда объём этих оболочек составляет около 1/3 от всего объёма. Рассмотрим теперь этот вопрос несколько подробнее. Относительный объём оболочек характеризуется параметром

$$\zeta_0 = (R_a/R_s)^3, \quad (32)$$

где радиус Вигнера–Зейтца

$$R_s = \left(\frac{4\pi n_a}{3} \right)^{-1/3}, \quad (33)$$

n_a — плотность числа атомов. Постоянная упаковки эффективных твёрдых сфер диаметром $d \approx R_a$ выражается через параметр ζ_0 следующим образом:

$$\eta = \left(\frac{d}{2R_s} \right)^3 \approx \frac{\zeta_0}{8}. \quad (34)$$

Определим координационное число как среднее число соседей одного атома в перколяционном кластере, перекрывающихся с ним своими электронными оболочками. Учитывая уменьшение свободного объёма координационной сферы из-за твёрдых сердцевин, имеем

$$B = \frac{8(\zeta_0 - \eta)}{1 - 4\eta}, \quad (35)$$

где ван-дер-ваальсовский знаменатель описывает увеличение плотности в свободном объёме (при малой постоянной упаковки). Выражая ζ_0 через B и η , получаем из (35)

$$\zeta_0 = \frac{B}{8} - \eta \left(\frac{B}{2} - 1 \right). \quad (36)$$

Выражая с помощью (34) η через ζ_0 и решая получающееся уравнение, находим порог перколяции:

$$\zeta_{pc} = \frac{B_{pc}}{8} \frac{1}{1 + (B_{pc}/2 - 1)/8} \approx 0,325. \quad (37)$$

В последнем равенстве использовано пороговое координационное число $B_{pc} = 2,7$, найденное методом Монте-Карло для идеальной системы перекрывающихся сфер [6]. Предполагается, что это число однозначно определяется условием связности бесконечного кластера и почти не изменяется при включении взаимодействия.

Заметим, что в результате компенсации двух конкурирующих эффектов величина порога (37) довольно близка к его значению для идеальной системы $B_{pc}/8 \approx 0,34$. Наличие твёрдых сердцевин ограничивает перекрытие оболочек и тем уменьшает необходимую для перколяции плотность, а с другой стороны — оно ограничивает координационную сферу, в которой могут находиться центры атомов, перекрывающихся с центральным, увеличивая тем самым необходимую плотность.

Рассмотрим теперь зависимость порога перколяции оболочек от относительного радиуса твёрдых сфер при произвольной степени упаковки. В общем случае уравнение (35) записывается в виде

$$B = 8(\zeta_0 - \eta)F(\eta), \quad (38)$$

где $F(\eta)$ — функция свободного объёма Карнага-Старлинга [11],

$$F = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (39)$$

Подставляя $\eta = c^3 \zeta_0$, где $c = d/2R_a$ — относительный радиус твёрдых сфер, и пороговую величину координационного числа $B_{pc} = 2,7$, получим из (38) алгебраическое уравнение, определяющее функцию $\zeta_{pc}(c)$ (рис. 6). Как видно, эта функция согласуется с результатами монте-карловского моделирования [12]. При $c = 0,5$ значение этой функции практически совпадает с оцененным выше значением порога (37). Однако, при $c > 0,8$ порог повышается, а при c близком к единице стремится к случайной плотной упаковке, $\zeta_{pc} = 0,64$.

Помимо голого кулоновского отталкивания остаточных ионов, моделируемого твёрдыми сферами, взаимодействие виртуальных атомов в перколяционном кластере включает обменное притяжение, которое описывается в приближении среднего поля (см. следующий раздел). Однако, вследствие слабой зависимости от конфигурации атомов, эта часть взаимодействия, по-видимому, не влияет существенным образом на порог перколяции.

Модель виртуальных атомов может быть применена и к молекулярным системам, в которых

атомные оболочки перекрыты не слишком сильно, как например, в димерах селена и йода. Тогда атомы (а не молекулы) можно по-прежнему считать элементами перколяционного кластера. Спаривание виртуальных атомов приводит, однако, к изменению порога перколяции.

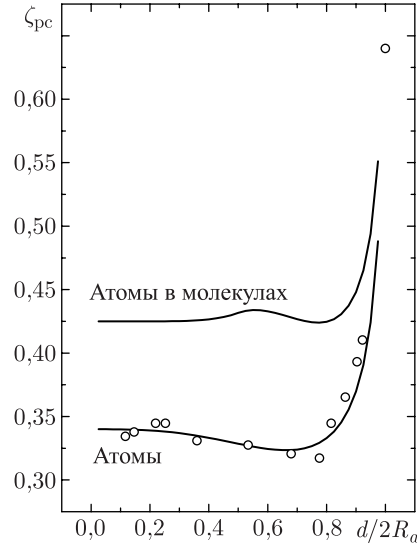


Рис. 6. Порог перколяции ζ_{pc} оболочек в зависимости от относительного диаметра твёрдых сфер. Точки — моделирование методом Монте-Карло [12]

Представим координационное число виртуальных атомов в виде

$$B = 1 + 4\zeta_0, \quad (40)$$

где единица в правой части соответствует постоянной связи со вторым атомом молекулы, а второй член — связям с атомами, принадлежащими соседним молекулам (по одной связи на молекулу). Используя принцип инвариантности координационного числа задачи сфер на пороге перколяции и подставляя $B_{pc} = 2,7$, получаем пороговую долю классически доступного объёма:

$$\zeta_{pc}^{(2)} = \frac{B_{pc} - 1}{4} = 0,425, \quad (41)$$

где верхним индексом (2) обозначена величина, относящаяся к двухатомному газу. Сравнивая эту величину с известным значением для одноатомного газа $\zeta_{pc}^{(1)} = B_{pc}/8 = 0,3375$, находим, что спаривание атомов повышает порог на 25%.

Рассмотрим теперь ту же задачу, учитывая отталкивание между виртуальными атомами. Приписывая атомам твёрдые ядра диаметром d , равным межатомному расстоянию в молекуле, и учи-

тывая эффект исключённого объёма, напомним координационное число в виде

$$B = 1 + 4 [\zeta_0 - A(c)\eta] F(\eta). \quad (42)$$

В формуле (42) вычитаемое $A(c)\eta$ с коэффициентом $A(c)$, зависящим от относительного радиуса твёрдых ядер $c = d/2R_a$, учитывает исключённый объём вокруг молекулы, один из атомов которой помещён в центр координационной сферы. Прямое вычисление исключённого объёма даёт, при $c < 1/2$,

$$A(c) = \frac{27}{16},$$

а, при $1/2 < c < 1$,

$$A(c) = \frac{27}{16} - \left(1 - \frac{1}{2c}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{c} + \frac{3}{4c^2}\right).$$

Подставляя в (42) формулу $\eta = c^3 \zeta_0$ и пороговое значение координационного числа, получаем алгебраическое уравнение, определяющее ζ_{rc}^2 как неявную функцию относительного диаметра c твёрдых ядер. График функции $\zeta_{rc}^2(c)$ показан на рис. 6 вместе с аналогичной функцией для одноатомной жидкости. В широком интервале значений относительного размера ядер $c < 0,8$ значение этой функции практически совпадает с оцененным выше значением порога (41) в идеальном молекулярном газе. Сравнение с атомной жидкостью снова показывает, что спаривание виртуальных атомов приводит к существенному повышению перколяционного порога.

IV.5. Виртуальные атомы

В этом разделе мы подробнее рассмотрим свойства виртуальных атомов, образующих перколяционный кластер. Понятие виртуальных атомов основано на том, что при слабом перекрытии классически доступных сфер состояние валентных электронов мало изменяется. Тем не менее, оно качественно отличается от состояния изолированного атома, поскольку экранировка остаточных ионов становится коллективной. При этом к основному атомному состоянию примешивается асимптотически свободное движение в экранированном потенциале остаточного иона [13]. Таким образом, виртуальные атомы имеют сплошной спектр энергии электронных возбуждений.

Адекватный метод описания виртуальных атомов даёт матрица плотности в представлении собственных функций атома a_{mn} . В частности, внутренняя энергия виртуального атома выражается через диагональные элементы матрицы плотности,

$$E = -a_{00}I + \sum_{n \geq 1} a_{nn}(-I + \varepsilon_n) + a_{pp}\varepsilon_p, \quad (43)$$

где ε_n — энергии возбуждения атомных уровней. Матричный элемент a_{pp} соответствует асимптотически свободному движению с энергией $\varepsilon_p = p^2/2m$, где p — асимптотическая величина импульса. Феноменологически этот матричный элемент определяется условием, что энергия свободного движения ε_p играет роль возбуждения.

Используя нормировку

$$a_{00} + \sum_{n \geq 1} a_{nn} + a_{pp} = 1, \quad (44)$$

перепишем формулу (43) в более прозрачном виде:

$$E = -I(1 - a_{pp}) + a_{pp}\varepsilon_p + \sum_{n \geq 1} a_{nn}\varepsilon_n. \quad (45)$$

Из (45) следует, что минимум внутренней энергии $E = -I$ соответствует нулевым матричным элементам $a_{pp} = a_{nn} = 0$. Это утверждение представляет собой не что иное, как вариационный принцип квантовой механики.

При наличии возбуждения ε_p , обусловленного экранировкой, минимум внутренней энергии даётся формулой (24), представляющей собой спектр энергии невзаимодействующих виртуальных атомов. Сравнивая (24) и (45) при $a_{nn} = 0$, получаем

$$a_{pp} = \frac{x}{1+x}, \quad (46)$$

где $x = \varepsilon_p/I$. Таким образом, матричный элемент a_{pp} , описывающий состояния с малой энергией возбуждения $\varepsilon_p \ll I$, также мал. Остальные матричные элементы, описывающие виртуальное возбуждение атомных уровней, связаны с межатомным взаимодействием и не определяются в общем виде.

Электронные состояния, принадлежащие разным атомам, могут перекрываться будучи различимыми в течение времени перехода

$$\tau' = \frac{\tau}{\vartheta}, \quad (47)$$

где $\tau = R_s/v$ — время пролёта, $v = p/m$ — асимптотическая скорость свободного движения, соответствующая возбуждению ε_p , и $\vartheta < 1$ — фактор локализации, определяющий отличие времени электронного перехода от времени свободного пролёта.

Частичная локализация электронов обусловлена наличием перколяционной щели подвижности (26), а также мягкой щели, в которой подвижность электронов меньше газокINETической при минимальном свободном пробеге. Мягкая щель определяется той же формулой, в которой перколяционный радиус заменяется радиусом плотной упаковки. Объединяя эти формулы, пишем

$$\Delta_i = I - \frac{e^2}{R_i}, \quad i = \text{pc, ср}, \quad (48)$$

где индекс pc соответствует перколяционному радиусу, а cp — радиусу плотной упаковки.

Подвижность частично свободных электронов, нормированная на газокINETическую подвижность $e\tau/m$, является функцией энергии возбуждения:

$$\mu_p = \frac{e\tau}{m} \vartheta(\varepsilon_p). \quad (49)$$

На краю перколяционной щели функция $\vartheta(\varepsilon_p)$ исчезает как обратная корреляционная длина [14],

$$\vartheta(\varepsilon_p) = \left(\frac{\varepsilon_p - \Delta_{pc}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \right)^\nu, \quad \text{если } \varepsilon_p < \Delta_{cp}, \quad (50)$$

а выше мягкой щели выходит на постоянную

$$\vartheta(\varepsilon_p) = 1, \quad \text{если } \varepsilon_p > \Delta_{cp}.$$

Критический индекс в случае перколяционных кластеров равен $\nu \approx 0,9$ [3].

Фактор локализации получается усреднением функции $\vartheta(\varepsilon_p)$ по бoльцмановскому распределению виртуальных атомов. Заменяя приближённо ν на единицу, имеем на неметаллической стороне перехода

$$\vartheta = \frac{T(F_{pc} - F_{cp})}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\Delta_{pc}T}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \exp\left(-\frac{\Delta_{pc}}{T}\right), \quad (51)$$

где функции F_k представляются комбинациями неполных гамма-функций $\Gamma(m, x)$:

$$F_k = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2}, \frac{\Delta_k}{T}\right) - \frac{\Delta_k}{T} \Gamma\left(\frac{3}{2}, \frac{\Delta_k}{T}\right) \right].$$

Приближённое равенство в (51) соответствует пределу $\Delta_{cp} > \Delta_{pc} \gg T$. В этом случае перколяционная щель подвижности играет роль энергии активации, исчезающей в точке перехода.

На металлической стороне перехода перколяционная щель подвижности является виртуальной ($\Delta_{pc} < 0$), а фактор локализации сохраняет лишь слабую температурную зависимость,

$$\vartheta = \frac{(3/2)T - \Delta_{pc} - TF_{cp}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}} \approx \frac{(3/2)T - \Delta_{pc}}{\Delta_{cp} - \Delta_{pc}}, \quad (52)$$

где приближённое равенство соответствует пределу $\Delta_{cp} \gg T$.

Вследствие конечного времени перехода, электронные состояния определены внутри сферы радиуса R_s/ϑ . В приближении свободного движения, плотность состояний виртуальных атомов определяется формулой (4). Однако, объём сферы, в которой определены смешанные состояния виртуальных атомов, возрастает пропорционально кубу обратного фактора локализации:

$$\Omega = \frac{1}{n_a \vartheta^3}. \quad (53)$$

Таким образом, плотность состояний частично свободных электронов виртуальных атомов возрастает по сравнению со свободными электронами.

Вместе с плотностью состояний функцией фактора локализации становится и свободная энергия виртуальных атомов. Отметим, однако, что этот фактор относится к электронным возбуждениям при неподвижных ионах, а не к равновесным состояниям, и должен рассматриваться в термодинамике как независимый параметр. Например, при вычислении давления, дифференцирование свободной энергии должно производиться при постоянном ϑ . При этом, как можно показать, давление невзаимодействующих виртуальных атомов совпадает с давлением идеального газа электронов и ионов.

Импульс Ферми частично свободных электронов перенормируется в соответствии с плотностью состояний, то есть уменьшается пропорционально ϑ . Энергия Ферми перенормируется как квадрат импульса, то есть

$$\varepsilon'_F = \varepsilon_F \vartheta^2, \quad (54)$$

где штрихом обозначается перенормированная величина.

Практически, вырождение частично свободных электронов определяется изменением фактора локализации. В точке перехода изолятор–металл фактор локализации пропорционален T , а энергия Ферми пропорциональна T^2 , то есть убывает быстрее, чем температура. При увеличении плотности, когда мягкая щель Δ_{cp} становится порядка температуры, фактор локализации стремится к единице, а распределение электронов вырождается [15]. Используя экспериментальное значение доли объёма классически доступных сфер в критических точках цезия и рубидия, $\zeta_0 = 0,365$, нетрудно оценить соответствующий фактор локализации, $\vartheta_c \approx 0,4$. В критической точке перенормированная энергия Ферми примерно вдвое меньше чем температура, так что фермиевская поправка к давлению [16] достаточно мала.

Учитывая квантовое размазывание электронов в пространстве, энергию остаточного кулоновского взаимодействия можно оценить с помощью модели однокомпонентной плазмы. При заданной электронной плотности, которая примерно постоянна в интервале от радиуса ионной сердцевины R_c до радиуса ячейки R_s , вычисление электростатической энергии сводится к простому интегрированию, но при этом необходимо исключить внутреннюю энергию виртуальных атомов. Распределение электронов фактически определяется квазимолекулами, образованными атомом в центре ячейки и соседними атомами. Учитывая симметричное смешивание электронной плотности, перенормированная энергия взаимодействия соответствует поло-

вине от полной электростатической энергии ячеек. Таким образом, энергия взаимодействия равна

$$U = -\frac{e^2 n}{2} \int_{R_c}^{R_s} \frac{z(r)}{r} 4\pi r^2 dr, \quad (55)$$

где $n = zn_a/(1-b)$ — электронная плотность, $b = (R_c/R_s)^3$ — доля объёма ионной сердцевины, в которой плотность валентных электронов мала, и $z(r)$ — экранированный заряд,

$$z(r) = z - \frac{4\pi n}{3} (r^3 - R_c^3), \quad r > R_c.$$

Вычисляя интеграл, находим перенормированную постоянную Маделунга

$$\gamma = 0,5 \frac{0,9 - 1,5b^{2/3}(1 - 0,4b)}{(1 - b)^2}. \quad (56)$$

Согласно формуле (56), при R_c в интервале $(0,5-0,7)R_s$, постоянная γ варьирует от 0,35 до 0,31. Эти значения надо сравнить с постоянной Маделунга 0,9 в однокомпонентной модели плазмы. Относительная малость перенормированной маделунговской постоянной подтверждается более детальным анализом электронной структуры атомных ячеек, к которому мы обратимся в разделе III.8.

Рассмотрим, наконец, зависимость энергии взаимодействия от валентности (зарядового числа) остаточных ионов. Размазывание электронного заряда в модели однородного фона приводит к тому, что энергия взаимодействия пропорциональна z^2 . С другой стороны, если взаимодействие определяется одной характерной длиной R_s , то энергия электрон-ионного взаимодействия пропорциональна z^2 , а электрон-электронного — пропорциональна $z(z-1)/2$. Тогда, суммарная энергия равна

$$u = -\gamma \frac{z(z+1)}{2} \frac{e^2}{R_s}. \quad (57)$$

По-другому формулу (57) можно получить, рассматривая последовательное заполнение электронами атомной ячейки. Если энергия связи электрона, добавленного к иону с зарядовым числом k , пропорциональна этому числу, то есть $u_k \sim k$, то энергия связи z последовательно добавленных электронов будет пропорциональной сумме

$$\sum_{k=1}^z k = \frac{z(z+1)}{2}.$$

Таким образом, мы снова возвращаемся к формуле (57). В дальнейшем мы увидим (см. разделы III.9–III.11), что формула (57) приводит к наиболее естественной зависимости от z для критической температуры плазменной конденсации.

Параметр кулоновского взаимодействия виртуальных атомов надо писать в виде

$$\Gamma = \frac{z(z+1)}{2} \frac{e^2}{R_s T}. \quad (58)$$

Таким образом, зависимость энергии взаимодействия от валентности оказывается значительно более слабой, чем в модели однокомпонентной плазмы.

IV.6. Металлизация жидкостей

Переход изолятор–металл в жидкостях качественно отличается от такого перехода в твёрдых телах, тесно связанного с зонной структурой. Известно, что присутствие в твёрдом теле достаточно сильного беспорядка (например, обусловленного случайно распределёнными примесями) может вызывать локализацию электронов в зоне проводимости и андерсоновский переход металл–изолятор [14]. Однако даже в отсутствие кристаллической решётки и кристаллической зонной структуры, материал не обязательно является диэлектриком — существуют также жидкие металлы. Фактически металлизация жидкостей легче, чем твёрдых тел — она возможна при меньших плотностях и требует на порядок меньших давлений. Например, зонные полупроводники германий и кремний становятся металлами в расплавленном состоянии [17], а расплавы селена [18] и иода [19] переходят в металлическое состояние под давлением выше 35 кбар, в то время как в твёрдых фазах энергетическая щель в запрещённой зоне закрывается лишь при давлениях выше 150 кбар. В отсутствие запрещённой зоны, обусловленной электронной дифракцией, достаточным условием металлизации является перекрывание перекрывающихся электронных оболочек. В этом разделе мы рассмотрим примеры таких перекроляционных переходов.

Перекроляционная проводимость, обусловленная надбарьерными прыжками электронов между соседними атомами, пропорциональна фактору локализации [13],

$$\sigma = \frac{e^2 n_a z_e \tau \vartheta}{m}. \quad (59)$$

Другое отличие (59) от формулы Друде состоит в том, что эффективное число электронов проводимости на атом z_e зависит от заполнения s - p -оболочек, так как переходы возможны лишь на свободные места (дырки) [20].

Частота переходов пропорциональна произведению числа валентных электронов z на число дырок. Представим число дырок в смешанных состояниях в виде $8 + \varepsilon - z$, где ε — малая величина. Эффективное число валентных электронов $z_e = z_e(z)$ определим так, что оно пропорци-

онально частоте переходов и удовлетворяет условиям $z_e(1) = z_e(8) = 1$ для атомов с минимальным и максимальным числами электронов в s - p -оболочках. Легко проверить, что эти условия удовлетворяются, если выбрать $\varepsilon = 1$. Тогда эффективное число электронов проводимости на атом равно

$$z_e = \frac{z(9 - z)}{8}. \quad (60)$$

Это число имеет слабый максимум и при любой валентности не превышает 2,5.

Время релаксации τ , входящее в (59), определяется формулами

$$\tau = \begin{cases} \frac{R_s}{v_T}, & v_T > \gamma v_F, \\ \frac{R_s}{\gamma v_F}, & \gamma v_F > v_T, \end{cases} \quad (61)$$

где $v_T = \sqrt{8T/\pi m}$ — средняя тепловая скорость, $v_F = \hbar k_F/m$ — скорость Ферми, $\gamma \leq 1$ — параметр¹⁾, соответствующий обратной величине свободного пробега в единицах R_s (при плотности, где фактор локализации обращается в единицу).

При критических температурах порядка 2000 К переход изолятор–металл происходит на фоне непрерывного возрастания проводимости с ростом плотности. В цезии и рубидии точка перехода ниже, а в ртути и селене выше критической плотности. Ртуть, хотя и является металлом, уже при расширении в полтора раза (то есть, ещё при жидкостной плотности) переходит в полупроводящее состояние. Другой пример — это селен, который при нормальных условиях является полупроводником с энергетической щелью около 2 эВ, но при температурах порядка критической переходит в металлическое состояние когда плотность ещё ниже, чем при нормальных условиях.

Число носителей тока в металле обычно определяют, измеряя коэффициент Холла, который равен

$$R = -\frac{1}{en_e}. \quad (62)$$

Однако, в окрестности перехода изолятор–металл формула изменяется, так как подвижность электронов зависит от энергии. Как можно показать (см. [4] и ссылки там), коэффициент Холла принимает вид

$$R = -\frac{1}{en_e} \frac{\langle \vartheta^2(\varepsilon_p) \rangle}{\langle \vartheta(\varepsilon_p) \rangle^2}, \quad (63)$$

где угловыми скобками обозначено усреднение по энергии свободного движения. При наличии энер-

гии активации $\Delta_{pc} \gg T$ усреднение в формуле (63) приводит к выражению

$$R = -\frac{\sqrt{\pi}}{en_e} \sqrt{\frac{T}{\Delta_{pc}}} \exp\left(-\frac{\Delta_{pc}}{T}\right). \quad (64)$$

Таким образом, с точностью до экспоненциальной зависимости, постоянная Холла ниже перехода изолятор–металл ведёт себя как обратная проводимость или сопротивление. Выше точки перехода постоянная Холла насыщается и в области насыщения описывается формулой (62).

Термоэлектрический коэффициент, который связан с потоком энергии, вызванным дрейфом носителей, описывается приближённой формулой [4]:

$$\alpha \approx -\frac{k_B}{eT} \frac{\langle \varepsilon_p \vartheta(\varepsilon_p) \rangle}{\langle \vartheta(\varepsilon_p) \rangle} \quad (65)$$

(для большей ясности здесь явно выписана постоянная Больцмана k_B , входящая отдельно от температуры). При энергии активации $\Delta_{pc} \gg T$ получим

$$\alpha \approx -\frac{k_B}{e} \frac{\Delta_{pc}}{T}. \quad (66)$$

Таким образом, в этой области термоЭДС отрицательна и ведёт себя как логарифм проводимости.

Рассмотрим конкретные примеры перколяционных переходов изолятор–металл в окрестности критических точек легкокипящих металлов и полупроводников.

IV.6.1. Цезий. Критическая точка цезия, $T_c = 1924$ К, $p_c = 92,5$ бар, $\rho_c = 0,38$ г/см³ [1], измерена с высокой точностью и может служить масштабом для нормировки критических точек других металлов (см. разделы 10, 11). Цезий имеет электронную конфигурацию [Xe] 6s с одним валентным электроном вне заполненной оболочки ксенона. Радиус классически доступной сферы 6s электрона составляет 3,7 Å. Относительный диаметр твёрдой сердцевины равен примерно 1/2. Пороговая доля объёма оболочек $\zeta_0 = 0,325$ соответствует плотности 0,34 г/см³, которая на 10% ниже критической плотности. Характерная зависимость перколяционной проводимости от плотности в окрестности точки перехода иллюстрируется рис. 6, на котором вычисления сравниваются с экспериментальными данными.

IV.6.2. Ртуть. Критическая точка ртути: $T_c = 1751$ К, $p_c = 1673$ бар, $\rho_c = 5,8$ г/см³ [1]. Сравнительно низкая критическая температура в сочетании с высоким потенциалом ионизации приводит к тому, что переход изолятор–металл в расширенной жидкой ртути выражен резче и благодаря этому изучен лучше, чем в других метал-

¹⁾ Использование здесь того же обозначения, что и для маделунговского коэффициента не должно приводить к недоразумениям.

лах. Со стороны изолятора, точка перехода определена по исчезновению экстраполированной энергии активации, а со стороны металла по исчезновению сдвига Найта (сдвига частоты ядерного магнитного резонанса). Оба метода, хотя и имеют свою неопределённость, дают точку перехода изолятор–металл около 9 г/см^3 . С другой стороны, окно прозрачности в красной области спектра закрывается значительно раньше вследствие сдвига резонансного уровня атома во флуктуационных кластерах [21, 22]. Поэтому по оптическим спектрам определить точку перехода изолятор–металл нельзя.

Радиус классически доступной сферы эквивалентных $6s^2$ электронов возрастает вследствие того, что на малых расстояниях притягивающий потенциал становится сильнее, чем кулоновский. Мера отклонения этого потенциала от кулоновского вблизи классической границы атома может служить энергия сродства к электрону $6s$ оболочки остаточного иона (которую оцениваем по энергии сродства изоэлектронной $6s$ оболочки атома цезия $A = 0,47 \text{ эВ}$). Влияние этого отклонения на классически доступный радиус (28) сводится к замене потенциала ионизации I на разность $I - A$, то есть

$$R_a = \frac{e^2}{I - A} \approx 1,45 \text{ \AA}. \quad (67)$$

В рассматриваемом интервале плотностей диаметр твёрдых сфер, найденный по p - V - T данным для насыщенной жидкости [1], проходит через сла-

бый минимум, а их относительный диаметр достигает $d/2R_a = 0,825$ диаметра электронной оболочки. При этом пороговая доля объёма классически доступных сфер, $\zeta_{pc} \approx 0,34$, оказывается практически такой же, как для идеального газа, а пороговая плотность совпадает с приведёнными выше экспериментальными оценками, то есть $\rho_{им} \approx 9 \text{ г/см}^3$.

Зависимость перколяционной проводимости ртути от плотности в окрестности точки перехода изолятор–металл иллюстрируется на рис. 7. Отметим также, что проводимость в зависимости от давления в окрестности точки перехода меняется непрерывно. Это показывает, учитывая сильную плотностную зависимость, что переход происходит без какого-либо скачка плотности. На отсутствие заметных термодинамических особенностей в точке перехода указывают также P - V - T данные [1] и непрерывность скорости звука [23].

IV.6.3. Селен. Критическая точка селена: $T_c = 1888 \text{ К}$, $p_c = 385 \text{ бар}$, $\rho_c = 1,85 \text{ г/см}^3$ [1]. Жидкий селен представляет собой полимерную полупроводящую жидкость с цепочечными молекулами, содержащими до 10^5 атомов, которые при повышении температуры диссоциируют. При высоких давлениях диссоциация имеет характер размытого фазового перехода и сопровождается переходом в металлическое состояние. Выше 35 кбар этот переход совпадает с плавлением, а ниже отклоняется от линии плавления. Вблизи критической точки полимерные цепочки также полно-

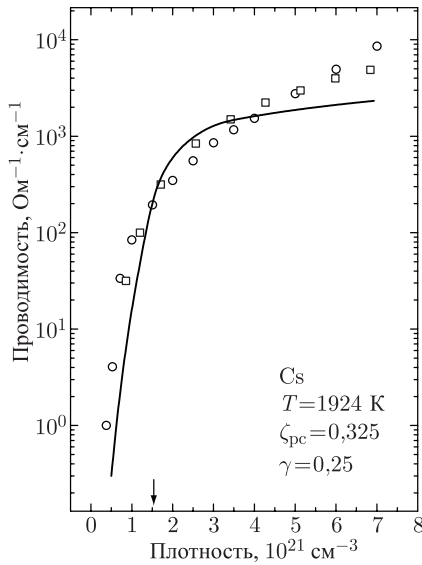


Рис. 7. Проводимость цезия в зависимости от плотности в окрестности перехода изолятор–металл, соответствующего $\zeta_{pc} = 0,325$ (показан стрелкой)

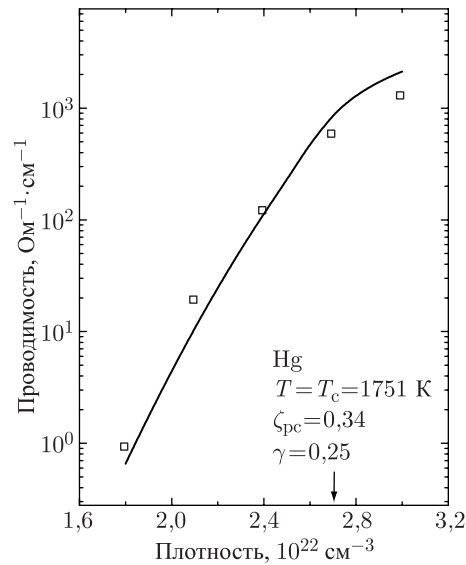


Рис. 8. Проводимость ртути в зависимости от плотности в окрестности перехода изолятор–металл, соответствующего $\zeta_{pc} = 0,34$ (показан стрелкой)

стью диссоциируют, но образуется полупроводящая молекулярная жидкость, для металлизации которой нужно давление значительно больше критического.

Атомные оболочки в молекуле Se_2 перекрыты не слишком сильно, так что элементами перколяционного кластера могут считаться виртуальные атомы в молекулах [20]. Атомы селена имеют электронную конфигурацию $4s^2 4p^4$ с шестью валентными электронами. Классически доступный радиус (67) с поправкой на сродство остаточного иона к электрону (оцененное по изоэлектронному атому мышьяка, $A \approx 0,8$ эВ), равен $R_a = 1,6$ Å. Используя формулу (41) и скейлинговое уравнение состояния [16], находим, что переход молекулярной жидкости в металлическое состояние происходит при плотности $3,2$ г/см³, которая соответствует давлению немного большему чем 1 кбар [20].

На рис. 8 из [20] показана зависимость проводимости жидкого селена от давления на критической изотерме. Заметим, что вертикальный ход этой зависимости вблизи критической точки обусловлен бесконечной сжимаемостью, то есть прямо не связан с переходом изолятор–металл, наступающим при значительно большем давлении.

IV.7. Модель атомных ячеек

В этом разделе мы рассмотрим модель атомных ячеек Вигнера–Зейтца, адаптированных для более рыхлой, чем нормальная жидкость, перколяционной структуры. Виртуальный атом в перколяционном кластере можно рассматривать как часть квазимолекул, образованных им с соседними атомами. Однако, модель атомных ячеек со сглаженной угловой зависимостью потенциала описывает только усреднённый эффект взаимодействия. Ячеечный потенциал, соответствующий пределу бесконечного числа соседей, можно представить огибающей самосогласованных потенциалов на оси квазимолекул. Потенциалы квазимолекул создаются двумя остаточными ионами, а также облаком распределённого электронного заряда, потенциал которого значительно слабее зависит от координат. Радикальное упрощение достигается, если вне ионной сердцевины последний считать постоянным [24].

Атомные ячейки в неупорядоченной среде представляют собой многогранники Вороного, которые в плотноупакованных структурах близки к ячейкам Вигнера–Зейтца и аппроксимируются сферами. В более рыхлой перколяционной структуре атомные ячейки аппроксимируются эллипсоидами, описанными вокруг классически доступных сфер. Поверхность атомных ячеек по построению состоит из плоскостей симметрии квазимолекул, образованных атомом в центре ячейки

и его соседями. Аналогично поверхность эллипсоида можно рассматривать как геометрическое место центров симметрии таких квазимолекул.

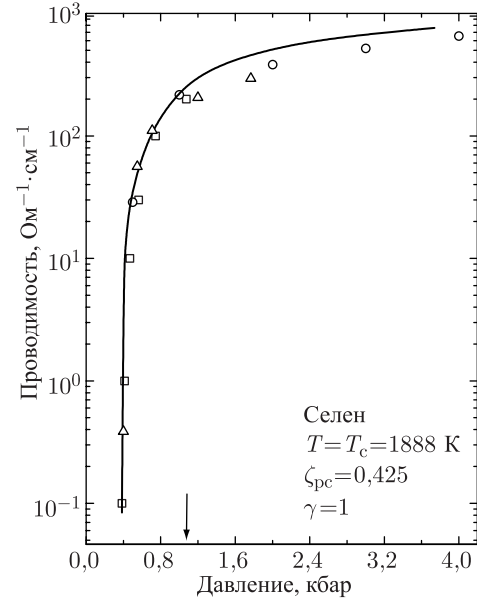


Рис. 9. Проводимость селена в зависимости от давления на критической изотерме. Переход изолятор–металл, соответствующий $\zeta_{pc} = 0,425$, показан стрелкой

Радиус классически доступной сферы при определённой энергии возбуждения есть

$$R_a(\varepsilon_p) = \frac{R_a}{1 - \varepsilon_p/I}. \quad (68)$$

Мы будем рассматривать одинаковые ячейки и приписывать соседним атомам такую же энергию возбуждения. Это, однако, не ограничивает общности, поскольку получающееся решение допускает соответствующую перенормировку. Доля классически доступного объёма в такой системе равна

$$\zeta(\varepsilon_p) = \frac{\zeta_0}{(1 - \varepsilon_p/I)^3}. \quad (69)$$

Простейшая форма ячейки, которая ближе всего к сфере, это сплюснутый эллипсоид (рис. 10):

$$R(\vartheta) = \frac{R_a(\varepsilon_p)}{\sqrt{1 - (1 - \zeta(\varepsilon_p)/f) \sin^2 \vartheta}}, \quad (70)$$

где $R(\vartheta)$ — радиус, ϑ — полярный угол, и $f \approx 2/3$ — степень случайной плотной упаковки сфер. Предполагается, что вписанная классически доступная сфера в полюсах эллипсоида касается классически доступных сфер соседних атомов. Полярная ось эллипсоида равна классически доступному радиусу $R_a(\varepsilon_p)$, а его объём равен доле f от объёма ячейки Вигнера–Зейтца. В случае

$\zeta(\varepsilon_p) = f$ ячейка совпадает с классически доступной сферой. Таким образом, вследствие возбуждения атомов эллипсоидальные ячейки округляются, приближаясь к сфере. Заметим, что округление ячеек фактически связано со смещением атомов и не может влиять на такие электронные процессы как перколяционная проводимость.

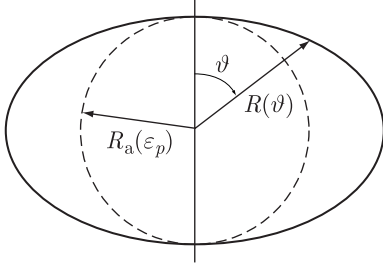


Рис. 10. Эллипсоидальная атомная ячейка, описанная вокруг классически доступной сферы возбуждённого виртуального атома

Рассмотрим одноэлектронную задачу с эффективным ячейчным потенциалом

$$V(r, \vartheta) = v[R(\vartheta) + \rho] + v[R(\vartheta) - \rho], \quad (71)$$

где $\rho = r - R(\vartheta)$, r — радиальная координата, а $v(r)$ — псевдопотенциал типа Хайне–Абаренкова:

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{r_c}, & r < r_c, \\ -\frac{e^2}{r} + \frac{\xi I}{2}, & r > r_c, \end{cases} \quad (72)$$

где r_c — эффективный радиус ионной сердцевинки. К кулоновскому потенциалу вне ионной сердцевинки добавлен постоянный потенциал $\xi I/2$, представляющий вклад электронного облака квазимолекулы. Радиус ионной сердцевинки r_c определяется условием, чтобы при $\xi = 0$ воспроизводился потенциал ионизации свободного атома.

Для определения неизвестного параметра ξ используем условие перколяции, состоящее в том, что высота потенциального седла между касающимися классически доступными сферами соседних ячеек равна энергии валентного электрона,

$$E = -2(I - \varepsilon_p) + (\xi + \delta)I. \quad (73)$$

Первый член в правой части соответствует сумме кулоновских потенциалов остаточных ионов квазимолекулы. Во втором члене слагаемое, пропорциональное ξ , соответствует потенциалу электронного облака, а пропорциональное δ — центробежному потенциалу, возникающему из-за отсутствия сферической симметрии и примешивания к основному s -состоянию атома состояний с высшими угловыми моментами.

Псевдоволновая функция определяется уравнением Шрёдингера,

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r, \vartheta)]\Psi = 0, \quad (74)$$

с граничными условиями $\partial\Psi/\partial r = 0$ в начале координат и на поверхности ячейки. Подставляя в уравнение Шрёдингера перколяционное условие (73), получим в полюсах эллипсоида дополнительное граничное условие $\partial^2\Psi/\partial r^2 = 0$, которое позволяет определить неизвестный фактор ξ . Псевдоволновая функция разлагается в ряд по собственным функциям углового момента:

$$\Psi = \sum_{l=0,2,\dots} a_l \Phi_l(r) \Upsilon_{l0}(\cos \vartheta), \quad (75)$$

где $\Upsilon_{l0}(\cos \vartheta)$ — сферические функции с проекцией углового момента $m = 0$, $\Phi_l(r)$ — нормированные радиальные функции, и a_l — коэффициенты, нормированные условием $a_0 = 1$. Подстановка разложения (75) в уравнение Шрёдингера и проектирование на состояние с определённым моментом l приводит к системе связанных обыкновенных дифференциальных уравнений для радиальных функций $\Phi_l(r)$ [25]:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \right] a_l \Phi_l(r) = \\ = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l'} V_{ll'}(r) a_{l'} \Phi_{l'}(r), \quad (76) \\ l = 0, 2, \dots, \end{aligned}$$

где $V_{ll'}(r) = \langle \Upsilon_{l0} | V(r, \vartheta) | \Upsilon_{l'0} \rangle$ — матричный элемент потенциала. Существенный вклад в решение даёт ограниченное число парциальных волн, которые находятся численным интегрированием уравнений (76) вдоль полярного, экваториального и соответствующего числа промежуточных направлений с ньютоновскими итерациями, позволяющими определить E , ξ и коэффициенты a_l , удовлетворяющие граничным условиям в центре и на поверхности ячейки. Характерной особенностью псевдоволновой функции Ψ является плато около полюсов эллипсоида, занимающее почти всю область вне ионной сердцевинки (рис. 11).

Энергия взаимодействия атома с соседними атомами определяется разностью между найденным уровнем энергии E и энергией невзаимодействующих виртуальных атомов $-I + \varepsilon_p$. При суммировании по всем атомам, каждое взаимодействие входит дважды, поэтому энергия взаимодействия в расчёте на атом равна

$$u = \frac{1}{2} (E + I - \varepsilon_p). \quad (77)$$

Результаты расчётов [25], выполненных при значении $r_c = 0,68 R_a$, характерном для тяжёлых

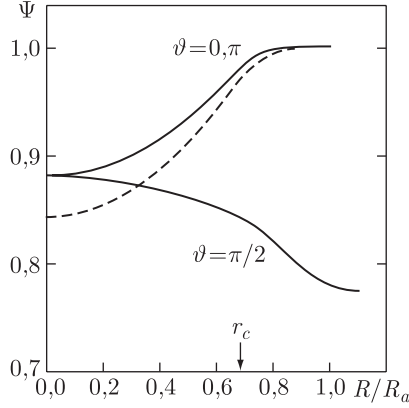


Рис. 11. Профиль псевдволновой функции вдоль полярного и экваториального радиусов эллипсоидальной атомной ячейки при $\zeta_0/f = 0,8$ (сплошная линия) и $\zeta_0/f = 1$ (пунктир) [24]

щелочных металлов, аппроксимированы функцией (рис. 12)

$$u(\zeta_0, \zeta) = 0,0662 - 0,5183\zeta_0 - b(1,8862 - 1,4867\zeta_0)(\zeta - \zeta_0), \quad (78)$$

где $b = 1/2$ — коэффициент симметрии квазимолекул, который вводится, чтобы отобразить линейную зависимость от ζ при одновременном возбуждении атомов на случай возбуждения одного центрального атома. Такое представление предполагает, что виртуальный вклад каждой квазимолекулы зависит только от среднего объёма классически доступных сфер составляющих атомов.

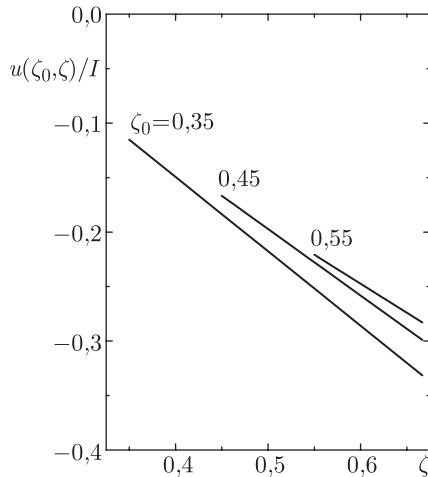


Рис. 12. Энергия взаимодействия в зависимости от классически доступного объёма возбуждённого электрона [25]

Найденная энергия взаимодействия ещё должна быть усреднена по ζ . Заметим, что округление ячеек даёт энергетический выигрыш, так что полная энергия возбуждения,

$$\Delta E = \varepsilon_p + u(\zeta_0, \zeta) - u(\zeta_0, \zeta_0), \quad (79)$$

оказывается много меньше, чем критическая температура. Поэтому все ячейки встречаются с одинаковой вероятностью, и усреднение энергии взаимодействия сводится к простому интегрированию:

$$u(\zeta_0) = \frac{1}{f - \zeta_0} \int_{\zeta_0}^f u(\zeta_0, \zeta) d\zeta. \quad (80)$$

В результате усреднения по разным ячейкам энергия взаимодействия не зависит от их детальной электронной структуры и оказывается близкой к маделунговской энергии с коэффициентом $\gamma = 0,32-0,34$ (рис. 13). Таким образом, в слу-

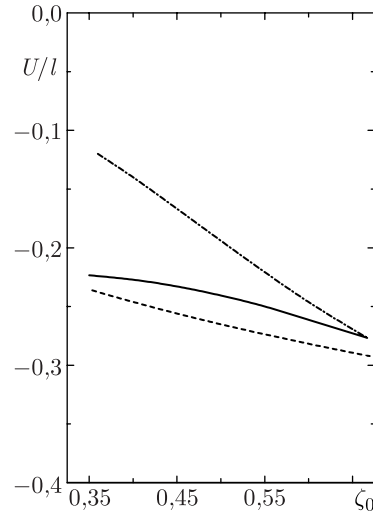


Рис. 13. Средняя энергия взаимодействия как функция доли объёма классически доступных сфер [25]. Штрих-пунктирная линия соответствует модели фиксированных ячеек, сплошная — округляющимся ячейкам. Штриховая линия — перенормированная маделунговская энергия

чае тяжёлых щелочных металлов перколяционная атомная модель согласуется с оценкой электростатической энергии ячеек, обсуждавшейся в предыдущем параграфе. Это коррелирует с квазиклассическим характером валентных электронов тяжёлых атомов и с относительно большим радиусом ионной сердцевины псевдопотенциала.

В литии относительный радиус ионной сердцевины, $r_c = 0,6R_a$, значительно меньше, что приводит к численному отличию маделунговского коэффициента. Решение для сферических ячеек в случайной плотной упаковке при $\zeta_0 \approx 2/3$ пока-

зывает, что перколяционное условие (73) выполняется лишь в предельном случае, $E = -2I$, соответствующем максимальной по модулю энергии взаимодействия $u = -I/2$. Это даёт оценку для маделунговского коэффициента $\gamma = -u/I\zeta_0^{1/3} \approx 0,55$, которая примерно в полтора раза больше чем в тяжёлых щелочных металлах. Такое различие может быть причиной отклонения поведения лития от законов подобия, выполняющихся для тяжёлых щелочных металлов (см. следующий раздел). Итак, в квазиклассическом случае псевдопотенциальная модель атомных ячеек подтверждает результаты оценки (56), в которой использовано однородное распределение электронной плотности, но указывает на возможность вариации перенормированной маделунговской постоянной для разных металлов вследствие квантовых эффектов.

IV.8. Уравнение типа Ван-дер-Ваальса

Большинство элементов Периодической системы образует металлические жидкости, в то время как пары представляют собой частично ионизованные атомные газы. Ландау и Зельдович в известной работе [26] предположили, что вблизи критической точки конденсации обе фазы, жидкая и газовая, могут быть металлическими. Эта идея поддерживается современными экспериментальными данными. В частности, о металлических свойствах свидетельствует достаточно высокая проводимость в критической области цезия и рубидия [1]. Более того, критические плотности оказываются несколько выше, чем порог перколяции классически доступных сфер, служащий признаком перехода изолятор–металл. Перколяционная структура предполагает, что критические точки определяются скорее многочастичными обменными взаимодействиями между виртуальными атомами, чем ван-дер-ваальсовскими силами. Этот тип взаимодействия не встречается ни в нормальных атомных жидкостях, ни в металлах с почти свободными электронами.

В этом разделе мы дадим прямую оценку таких плазменных или кулоновских критических точек металлов, используя наиболее простое уравнение состояния виртуальных атомов. Это уравнение может быть представлено в форме уравнения Ван-дер-Ваальса. Отличительная особенность виртуальных атомов состоит, однако, в том, что валентные электроны, которые при тепловых энергиях возбуждения переходят между атомами, дают непосредственный вклад в давление. Поскольку в начальном и конечном состояниях центр волнового пакета, соответствующего электрону, совпадает с центром атома, свободный объём для электронов также совпадает с ван-дер-ваальсовским сво-

бодным объёмом для атомов как составных частиц. Таким образом, с учётом электронного вклада в давление, уравнение состояния принимает вид

$$p = \frac{(z+1)n_a T}{1-4\eta} - \frac{\gamma}{3} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{z(z+1)}{2} e^2 n_a^{4/3}, \quad (81)$$

где z — число валентных электронов атома, η — степень упаковки твёрдых сфер диаметром $d = e^2/I$,

$$\eta \approx \frac{\pi}{6} \left(\frac{e^2}{I}\right)^3 n_a. \quad (82)$$

Критическая температура, определённая этим уравнением с условиями $\partial p / \partial n = \partial^2 p / \partial n^2 = 0$, равна

$$T_c = \frac{16}{49} \left(\frac{2}{7}\right)^{1/3} \frac{\gamma z I}{2}, \quad (83)$$

критическое давление

$$p_c = \frac{1}{49} \left(\frac{2}{7}\right)^{1/3} \frac{\gamma z (z+1) I}{4\pi} \left(\frac{I}{e^2}\right)^3, \quad (84)$$

и критическая плотность

$$n_{ac} = \frac{2}{7} \frac{3}{4\pi} \left(\frac{I}{e^2}\right)^3. \quad (85)$$

Таким образом, критические параметры оказываются выраженными через потенциал ионизации и валентность атомов. Из этих уравнений следует, что критическая величина параметра взаимодействия (58) равна

$$\Gamma_c = \frac{49}{16} \frac{z+1}{\gamma}. \quad (86)$$

Согласно (86) плазменная конденсация соответствует достаточно сильной связи, например, в щелочной плазме $\Gamma_c \approx 18$.

В применении к щелочным металлам формулы (83)–(86) с $z = 1$ дают достаточно хорошие оценки. Например, при $\gamma = 0,33$ критическая температура цезия отличается от экспериментального значения [1] на 15 %, а давление на 5 %. Согласно этим формулам, критическая доля объёма классически доступных сфер $\zeta_0 = 2/7 \approx 0,286$, в то время как экспериментальное значение критической плотности [1] даёт $\zeta_0 \approx 0,365$. Такое же соответствие имеется и для других щелочных металлов (единственное исключение — критическая плотность натрия, экспериментальная оценка которой, однако, менее надёжна). Это показывает, что простое уравнение типа Ван-дер-Ваальса правильно описывает основные особенности задачи. Заметим, что согласно уравнениям (83)–(86) имеет место приближённый скейлинг критических параметров по потенциалу ионизации:

$$T_c \propto I, \quad p_c \propto I^4, \quad n_{ac} \propto I^3, \quad (87)$$

который подтверждается имеющимися данными.

Для лития, который по всем признакам имеет кулоновскую критическую точку, тем не ме-

нее ожидается отклонение от подобия (см. конец раздела 8). На это же указывает сопоставление критических параметров с экстраполированным до критической температуры давлением насыщенного пара,

$$p_c \approx \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{\Delta c_p} \exp\left(\frac{q_0}{T_b} - \frac{q_0}{T_c}\right), \quad (88)$$

где p_c — критическое давление в барах, q_0 — теплота испарения при $T = 0$, T_b — температура кипения, Δc_p — средняя разность теплоёмкостей на атом в жидкости и паре. У более тяжёлых щелочных металлов критические точки, оцененные с помощью формул (87), согласуются с (88). Но в случае лития соотношения подобия не согласуются с кривой давления насыщенного пара и оказываются значительно нарушенными (см. раздел 11).

IV.9. Трёхпараметрическое уравнение состояния

Параметры уравнения типа Ван-дер-Ваальса — радиус твёрдых сфер и маделунговский коэффициент — можно, в принципе, найти эмпирически, используя экспериментальные критические параметры цезия [1]. Однако, приближённое уравнение с двумя параметрами не позволяет аппроксимировать значения трёх термодинамических переменных. Действительно, уравнения (83)–(85) дают универсальное значение критического фактора сжимаемости,

$$Z_c = \frac{p_c}{n_{ac} T_c} = \frac{7(z+1)}{48}, \quad (89)$$

которое больше экспериментальной величины в цезии на 45 %, поскольку ошибки здесь складываются. В отличие от уравнения типа Ван-дер-Ваальса, уравнение с тремя параметрами [27] позволяет аппроксимировать критические величины трёх термодинамических переменных и, таким образом, непосредственно сравнить теоретические оценки радиуса твёрдых сфер и маделунговского коэффициента с экспериментом.

Область применимости уравнения состояния несколько расширяется при замене ван-дер-ваальсовского знаменателя с исключённым учёт-верённым объёмом сфер функцией Карнагана–Старлинга (39), описывающей свободный объём при конечной постоянной упаковки. Тогда тепловая часть давления

$$p_T = (z+1)n_a T F(\eta). \quad (90)$$

Поскольку ячеечная модель со сглаженной угловой зависимостью потенциала соответствует пределу больших координационных чисел, $N_c \sim (2R_a/R_s)^3 \gg 1$, маделунговская энергия

фактически представляет собой первый член разложения по малому параметру:

$$u = -\gamma \frac{z(z+1)}{2} \frac{e^2}{R_s} \left[1 + \beta \frac{R_s}{2R_a} + \delta \left(\frac{R_s}{2R_a} \right)^2 + \dots \right]. \quad (91)$$

Ограничившись тремя выписанными членами разложения и потребовав, чтобы энергия, рассматриваемая как функция R_a , была максимальна по модулю, когда $R_a = R_s$, получим $\beta > 0$ и $\delta = -\beta < 0$. Соответствующее разложение для давления имеет вид

$$\Delta p = -\frac{\gamma}{3} \frac{z(z+1)}{2} \frac{e^2 n_a}{R_s} \left(1 + \beta \frac{R_s^2}{4R_a^2} \right), \quad (92)$$

где коэффициент δ выражен через β . Второй член в (91) не даёт вклада в уравнение состояния, поскольку множитель R_s , содержащий зависимость от объёма, сокращается. Собирая члены, получаем уравнение состояния

$$p = (z+1)n_a \left(T F(\eta) - A \eta^{1/3} - B \eta^{-1/3} \right) \quad (93)$$

с коэффициентами

$$A = \frac{\gamma z I}{6c}, \quad B = \frac{\gamma \beta c z I}{24}, \quad c = \frac{d}{2R_a},$$

где d — диаметр твёрдых сфер.

Критические параметры, определённые уравнением (93), можно представить как параметрические функции критической постоянной упаковки твёрдых сфер [28]. Критическая температура и плазменный фактор сжимаемости представляются формулами

$$T_c = \frac{8}{3} \frac{\gamma z I}{6c} \frac{\eta_c^{1/3}}{(\eta F)'_c + 3\eta_c (\eta F)''_c} \quad (94)$$

и

$$\kappa_c = F_c - \frac{9}{8} [(\eta F)'_c - \eta_c (\eta F)''_c]. \quad (95)$$

Производные в этих формулах даются выражениями

$$(\eta F)'_c = \frac{1 + 4\eta_c + 4\eta_c^2 - 4\eta_c^3 + \eta_c^4}{(1 - \eta_c)^4} \quad (96)$$

и

$$(\eta F)''_c = \frac{8 + 20\eta_c - 4\eta_c^2}{(1 - \eta_c)^5}. \quad (97)$$

Критическая плотность равна

$$n_{ac} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{I}{e^2} \right)^3 \frac{\eta_c}{c^3}, \quad (98)$$

и критическое давление

$$p_c = \kappa_c (z+1) n_{ac} T_c. \quad (99)$$

Система параметрических уравнений замыкается уравнением для коэффициента β в разложении энергии взаимодействия:

$$\beta = 8 \frac{\eta_c^{2/3}}{c^2} \frac{(\eta F)'_c - 3\eta_c (\eta F)''_c}{(\eta F)'_c + 3\eta_c (\eta F)''_c}. \quad (100)$$

Вместе с условием $\beta > 0$, уравнение (100) определяет верхний предел критической постоянной упаковки,

$$\eta_c < 0,04248. \quad (101)$$

Предполагая, что критическая точка лежит выше порога перколяции,

$$\zeta_c = \frac{\eta_c}{c} > 0,325, \quad (102)$$

получаем также верхний предел для относительного диаметра твёрдых сфер:

$$c < \left(\frac{\eta_c}{0,325} \right)^{1/3} < 0,5075. \quad (103)$$

Как отмечалось выше, минимальный относительный диаметр $c \approx 0,5$. Таким образом, значение c практически фиксировано, а η_c должно быть достаточно близко к своему верхнему пределу.

На рис. 14 показана вариация β , κ_c и ζ_c в зависимости от η_c в интервале, типичном для тяжёлых щелочных металлов. Экспериментальные крити-

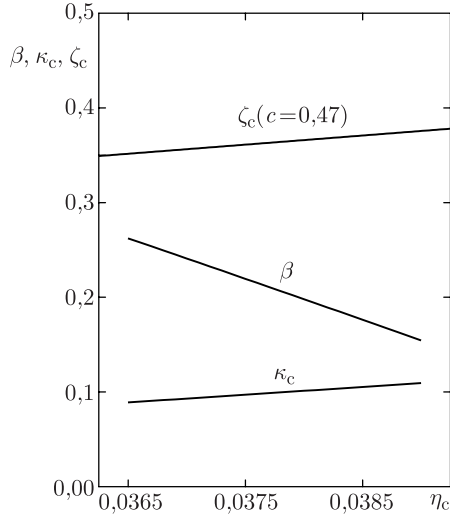


Рис. 14. Критический фактор сжимаемости плазмы κ_c , критическая доля классически доступного объема ζ_c и постоянная энергии взаимодействия β в зависимости от критической постоянной упаковки η_c твёрдых сфер

ческие параметры цезия дают значения параметров $c = 0,47$ и $\eta_c \approx 0,03785$, которые соответствуют $\beta = 0,23$ и $\zeta_c = 0,365$ [27]. Эти параметры, также как перенормированная маделунговская постоянная $\gamma \approx 0,34$, до некоторой степени характерны для всех металлов.

Нормируя уравнения (94), (95) и (98) на критическую точку цезия, получаем

$$T_c \approx 0,0425 z I, \quad (104)$$

$$p_c \approx 0,405 z \frac{z+1}{2} I^4, \quad (105)$$

и

$$n_{ac} \approx 2,92 \cdot 10^{19} I^3, \quad (106)$$

где T_c и I измеряются эВ, p_c в бар и n_{ac} в см^{-3} . Формула (106) определяет критическую плотность, привязанную к порогу перколяции, который ниже неё на 10%. Соотношения (104)–(106), описывающие металлические критические точки, называются кулоновским скейлингом.

Принято определять критический фактор сжимаемости по отношению к идеальному давлению атомов без учёта ионизации. Этот «обычный» фактор сжимаемости равен

$$Z_c = \frac{p_c}{n_{ac} T_c} = 0,1(z+1). \quad (107)$$

Формулы (104)–(107) являются несколько более точными, чем аналогичные формулы (83)–(85), следующие из уравнения типа Ван-дер-Ваальса. Однако, подобие между разными металлами имеет место лишь при одинаковых относительных радиусах твёрдых сфер и коэффициентах γ и β , что может выполняться лишь приближённо.

В относительных величинах давления, $\pi = p/p_c$, плотности, $\nu = n_a/n_{ac}$ и температуры, $\tau = T/T_c$, уравнение (93) принимает вид

$$\pi = 10\nu \left[\tau F(\eta) - A_0 \eta^{1/3} - B_0 \eta^{-1/3} \right], \quad (108)$$

где $A_0 = 2,854$ и $B_0 = 0,03643$. Изотермы, соответствующие этому уравнению, показаны на рис. 15. Критическая изотерма вблизи точки перегиба имеет характерную плоскую форму и достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. На рис. 16 показана двухфазная

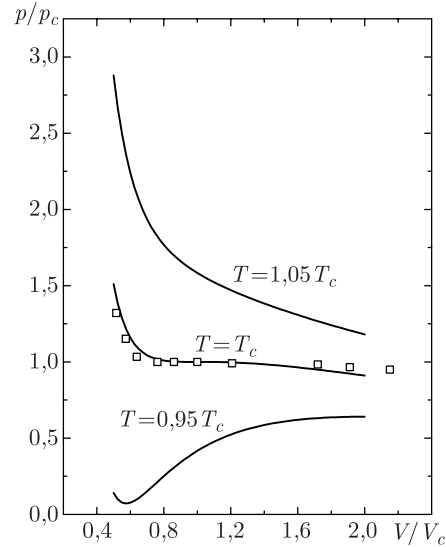


Рис. 15. Изотермы вблизи критической точки цезия область. Вследствие большой критической сте-

пени расширения эта область значительно более асимметрична, чем у нейтральных жидкостей. Вблизи критической точки, при относитель-

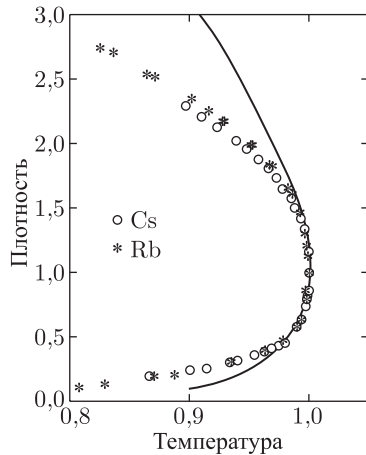


Рис. 16. Фазовая диаграмма цезия и рубидия. Сплошная линия соответствует трёхпараметрическому уравнению состояния металлического флюида вблизи критической точки

ных плотностях $\nu = 0.5\text{--}1.5$, линии кипения и конденсации согласуются с экспериментом. Однако область применимости уравнения (94), не учитывающего критических флуктуаций, ограничена. В более широком интервале плотностей граница двухфазной области и средний диаметр могут быть аппроксимированы скейлинговыми зависимостями со стандартными значениями критических индексов [1].

IV.10. Критические точки металлов

Кулоновский скейлинг применим к металлам, у которых критическая плотность выше порога перколяции. Это может иметь место, если плотность конденсированной фазы ограничивается только кулоновским отталкиванием остаточных ионов. Если же эффективный диаметр твёрдых сфер больше кулоновского из-за обменного отталкивания электронных оболочек, то критическая плотность оказывается ниже порога.

Косвенный критерий применимости кулоновского скейлинга к различным группам металлов даёт анализ их нормальных плотностей. Согласно теории простых жидкостей, вблизи точки плавления постоянная упаковки твёрдых сфер должна быть равна примерно 0,45 [10]. Нетрудно проверить, что в жидких щелочных металлах степень упаковки кулоновских твёрдых сфер попадает в интервал значений от 0,225 до 0,45. Близкие значения постоянной упаковки встречаются в группе щёлочноземельных металлов и группе бора. По-

этому можно ожидать, что металлы этих групп имеют металлические критические точки, как и щелочные металлы. Кроме трёх главных групп, к этому классу относится большинство переходных металлов.

Однако, в жидких металлах группы углерода степень упаковки кулоновских твёрдых сфер мала. Это указывает на то, что плотность ограничивается обменным отталкиванием оболочек, так что критические точки металлов четвёртой группы не могут быть металлическими. Другой известный пример металла, превращающегося вблизи критической точки в полупроводник, даёт ртуть (см. раздел 12).

IV.10.1. Щелочные металлы. Подобие между тяжёлыми щелочными металлами выражается, в частности, в примерно одинаковом значении отношения теплоты испарения к потенциалу ионизации $q_0/I \approx 0.2$. Это правило, однако, нарушается у лития. Более того, относительно большая теплота испарения лития, ($q_0 = 1.69$ эВ и $T_b = 1597$ К [29]) коррелирует с большей величиной перенормированного маделунговского коэффициента (см. раздел 8). Используя уравнение Клаузиуса–Клапейрона (88) и пропорциональность между p_c и T_c при вариации γ ,

$$p_c = 4.72(z+1)I^3T_c, \quad (109)$$

можно одновременно оценить величину перенормированного маделунговского коэффициента $\gamma \approx 0.43$ (больше квазиклассической 0,34, но меньше максимальной 0,55) и критические параметры лития, согласующиеся с ранними экспериментальными оценками [30]. В табл. 1 критические параметры щелочных металлов, найденные с помощью кулоновского скейлинга и уравнения Клаузиуса–Клапейрона, сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

IV.10.2. Щёлочноземельные металлы. Щёлочноземельные металлы имеют электронную конфигурацию ns^2 с двумя эквивалентными валентными электронами. В этой электронной конфигурации надо учитывать отклонение от кулоновского потенциала, увеличивающее классически доступный радиус в соответствии с формулой (67). В этом случае, роль эффективного потенциала ионизации, который нужно подставлять в формулы (104)–(107), (109) играет разность $I - A$.

Соответствие между кулоновским скейлингом и данными по давлению паров можно проверить сравнивая формулы (104) и (105) с решением системы уравнений (88) и (109). В случае стронция, используя теплоту испарения $q_0 = 1.575$ эВ и температуру кипения $T_b = 1663$ К [29], можно показать, что отличие очень мало. Однако в случае

магния расхождение значительно больше и составляет около 20%.

Таблица 1. Критические параметры щелочных металлов

Металл	T_c , К	p_c , бар	ρ_c , г/см ³	Литература
Li ($2s$)	2660	335	0,053	[27]
	3350	430	0,053	[28]
	3225 ± 600	690 ± 140	0,1	[30]
Na ($3s$)	2535	282	0,15	[27]
	2485	248	0,30	[1]
K ($4s$)	2140	144	0,16	[27]
	2178	150	0,17	[1]
Rb ($5s$)	2060	123	0,3	[27]
	2017	124,5	0,29	[1]
Cs ($6s$)	1924	92,5	0,38	[1]

Критические параметры щёлочноземельных металлов, оцененные с помощью кулоновского скейлинга, даны в табл. 2 в сравнении со справочными эмпирическими оценками [31], основанными на принципе соответственных состояний. Во многих случаях, кулоновский скейлинг даёт оценки

Таблица 2. Критические параметры щёлочноземельных металлов

Металл	T_c , К	p_c , бар	ρ_c , г/см ³	Литература
Be ($2s^2$)	8585	6970	0,29	[28]
	8080	11700	0,55	[31]
Mg ($3s^2$)	7000	3085	0,425	[28]
	3590	1980	0,56	[31]
Ca ($4s^2$)	5535	1200	0,345	[28]
	4180	1210	0,49	[31]
Sr ($5s^2$)	5140	895	0,6	[28]
	3860	900	0,86	[31]
Ba ($6s^2$)	4680	615	0,715	[28]
	4100	810	1,15	[31]

критической температуры достаточно близкие к эмпирическим оценкам, игнорирующим металлизацию паров. В других случаях, например, для магния, расхождение оказывается достаточно большим, что может быть связано с неопределённостью эмпирических оценок.

IV.10.3. Группа бора. Металлы группы бора имеют валентную конфигурацию ns^2np . В этой конфигурации поправки к классически доступному радиусу исчезают, так как замкнутая ns^2 оболочка остаточного иона не имеет сродства к электрону. Критические точки, оцененные с помощью кулоновского скейлинга, в разумной мере коррелируют с кривыми давления пара. В случае алю-

миния, отличие формул (104), (105) от решения системы уравнений (88) и (109) при $q_0 = 3,025$ эВ и $T_b = 1663$ К [29] очень мало. Однако для индия и таллия расхождения достигают 20%.

Критические параметры металлов группы бора, оцененные с помощью кулоновского скейлинга, даны в табл. 3 в сравнении с эмпирическими оценками [31]. Для индия и алюминия, кулоновский скейлинг даёт достаточно близкие оценки критической температуры. В других случаях, например, для таллия, отличие оказывается достаточно большим и может быть связано с теми же причинами, что указаны выше.

Таблица 3. Критические параметры группы бора

Металл	T_c , К	p_c , бар	ρ_c , г/см ³	Литература
B ($2s^22p$)	12280	11500	0,3	[28]
	8200	9570	0,69	[31]
Al ($3s^23p$)	8860	3120	0,28	[28]
	8000	4470	0,64	[31]
Ga ($4s^24p$)	8880	3150	0,735	[28]
	7210	4310	1,77	[31]
In ($5s^25p$)	8560	2725	1,1	[28]
	6420	2430	1,84	[31]
Tl ($6s^26p$)	9040	3380	2,25	[28]
	4470	1630	3,16	[31]

Рис. 17 иллюстрирует скейлинг критической температуры металлов трёх главных групп в зависимости от потенциала ионизации и валентности.

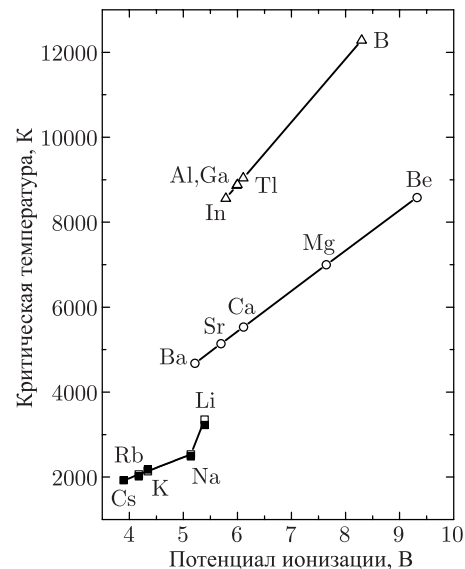


Рис. 17. Критические температуры металлов трёх главных групп в зависимости от потенциала ионизации

Хотя (как в случае лития) возможны отклонения от скейлинга, эти зависимости отражают главные тенденции изменения критических параметров металлов в Периодической системе.

IV.10.4. Переходные металлы. Переходные металлы имеют довольно малую разность энергий между внутренней d оболочкой и внешними s - p оболочками. Во многих случаях, энергетическая щель составляет только 1–2 эВ [9]. Более того, переход внутренних электронов во внешнюю оболочку делается энергетически более выгодным вследствие межатомного взаимодействия. Результирующая энергия перехода может быть как положительной, так и отрицательной. При высоких температурах переходы электронов приводят к смешанной критической валентности, которая может меняться, в основном, между 2 и 3.

Таблица 4. Электронные конфигурации и термы переходных металлов

Атом	E_{ex}^a , эВ	Δ , эВ	Ион	E_{ex}^i , эВ
Sc [$4s^2 4p(^2P^0)$]	2,332	–2,435	Sc ⁺ [$4s^2(^1S_0)$]	1,455
Cu [$3d^9 4s^2(^2D_{5/2})$]	1,389	–2,365	Cu ⁺ [$3d^9(^2D_{5/2}) 4s$]	2,719
Y [$5s^2 5p(^2P_{1/2}^0)$]	1,305	–3,34	Y ⁺ [$5s^2(^1S_0)$]	0
Ta [$5d^2 6s^2(^3F) 6p$]	2,294	–3,45	Ta ⁺ [$5d^2 6s^2(^3F_2)$]	0,394
Th [$6d 7s^2 7p(^3F_2^0)$]	1,337	–3,73	Th ⁺ [$6d 7s^2(^2D_{3/2})$]	0,51

В табл. 4 включены металлы, у которых результирующая энергия перехода — большая отрицательная величина. У всех таких металлов критическая валентность z_c увеличивается на 1 по сравнению с числом s электронов в основном состоянии. Учитывая изменение энергии взаимодействия, энергия перехода равна

$$\Delta = E_{ex}^a - \gamma I \zeta_c^{1/3} z_c \quad (110)$$

где E_{ex}^a — энергия перехода в свободном атоме. Представленные в таблице металлы, за исключением меди, имеют такую же критическую электронную конфигурацию, как в группе бора. Критическая электронная конфигурация меди такая же, как у щёлочноземельных металлов.

Обычно возбуждение d электронов увеличивает классически доступный радиус виртуальных атомов, выражающийся через эффективный потенциал ионизации

$$I_e = I - E_{ex}^a + E_{ex}^i, \quad (111)$$

где E_{ex}^i — энергия возбуждения ns^2 электронной конфигурации иона (или ns в случае меди).

Медь представляет особый случай так как при возбуждении d электрона эффективный потенциал ионизации атома увеличивается, а классический радиус уменьшается (кроме того, в случае меди в правой части (111) надо добавить ещё — A , где $A \approx 0,5$ эВ — электронное сродство $4s$ оболочки, которое оценивается по электронному сродству калия).

В табл. 5 даны критические параметры пяти переходных металлов, оцененные с помощью кулоновского скейлинга, в сравнении с эмпирическими оценками [31]. Заметим, что критические температуры сильно расходятся, в основном, в случае тугоплавких металлов, для которых эмпирические оценки имеют большую неопределённость.

Таблица 5. Критические параметры переходных металлов

Металл	T_c , К	p_c , бар	ρ_c , г/см ³	Литература
Sc ($4s^2 4p$)	8380 8350	2500 4080	0,398 0,93	[28] [31]
Cu ($4s^2$)	8440 8390	6510 7460	1,94 2,39	[28] [31]
Y ($5s^2 5p$)	7510 10800	1610 3740	0,566 1,3	[28] [31]
Ta ($6s^2 6p$)	8865 20570	3130 13500	1,9 5,04	[28] [31]
Th ($7s^2 7p$)	9060 14950	3415 4880	2,6 3,21	[28] [31]

IV.11. Полупроводниковая плазма

В этом разделе рассматривается природа критической точки ртути, которая находится на диэлектрической стороне перехода металл–изолятор. В отличие от диэлектрических жидкостей, ртуть в критическом состоянии обладает довольно значительной проводимостью. В интервале плотности 4–6 г/см³, то есть начиная от критической точки и ниже, газообразная ртуть обнаруживает типичные свойства полупроводника. Проводимость падает намного ниже минимальной металлической величины (хотя ещё на десять порядков величины больше, чем рассчитанная для идеального газа), а при постоянной плотности экспоненциально растёт с ростом температуры. Диэлектрическая проницаемость достигает нескольких единиц, то есть имеет величину типичную для полупроводников.

Главное отличие газообразного полупроводника от твёрдых состоит в другой природе энергетической щели, ширина которой зависит от плотности (то есть не может считаться экспериментальным параметром). В диэлектрической модели [32] ширина щели связана с потенциалом ионизации атома и уменьшается вследствие ослабления ку-

лоновского притяжения на расстояниях, больших перколяционного радиуса,

$$\Delta = I - \frac{e^2}{R_{\text{pc}}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad (112)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, R_{pc} — перколяционный радиус атомов. В пределе $\varepsilon \rightarrow \infty$, соответствующем полной экранировке, формула (112) переходит в выражение (26) для щели подвижности в системе виртуальных атомов.

Диэлектрическая проницаемость выражается через поляризуемость с помощью регуляризованной формулы Клаузиуса–Мосотти, в которой плюсное выражение заменяется асимптотическим степенным разложением [32]:

$$\varepsilon = 1 + 3k(1 + k + k^2 + k^3), \quad (113)$$

где

$$k = \frac{4\pi}{3} \alpha n_a,$$

$\alpha = \alpha_a + B\alpha_b/2$ — суммарная поляризуемость в расчёте на атом, $\alpha_a = z(e^2/I)^3$ — собственная поляризуемость атома ($z = 2$ — число поляризующихся s электронов), $\alpha_b = 4/3(e^2/I)^3$ — поляризуемость связи в квазимолекуле. Оценивая среднее координационное число B по формуле (38), найдём, что при критической плотности диэлектрическая проницаемость возрастает до $\sim 4,5$.

Высокая диэлектрическая проницаемость паров ртути обнаруживается по отражению света от границы с сапфировым окном [33, 34]. Однако, для того чтобы связать коэффициент отражения со свойствами паров необходимо учитывать преломление, то есть наличие плёнки полупроводящей жидкой ртути толщиной $\sim 100E$, нарастающей на сапфировом окне выше соответствующей критической температуры [35].

Используя данную выше оценку диэлектрической проницаемости, найдём, что ширина щели (112) уменьшается до значения $\Delta \approx 3$ эВ, характерного для полупроводника. Электронно-дырочная проводимость при минимальном свободном пробеге равна [32]

$$\sigma = \frac{2e^2}{\pi \hbar \lambda_e} \exp\left(-\frac{\Delta}{2T}\right). \quad (114)$$

Подвижность дырок обусловлена надбарьерными переходами валентных электронов от соседних атомов к голому иону, в то время как электроны в зоне проводимости движутся среди нейтральных атомов. Как показывают вычисления, следующая из формул (112)–(114) зависимость от плотности и порядок величины проводимости согласуются с экспериментальными данными [36]. Проводимость в критической точке составляет $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что соответствует малой степени ионизации атомов.

Электронно-дырочный механизм проводимости в критической области отражается на поведении термоэлектрического коэффициента:

$$\alpha_T \approx \frac{k_B \Delta}{2eT} (b_h - b_e), \quad (115)$$

где b_h и b_e — подвижности дырок и электронов. При критической плотности термоэлектрический коэффициент проходит через нуль [37], что подтверждает наличие дырочного вклада в проводимость.

Слабоионизованное состояние в критической точке согласуется с тем, что критические параметры ртути сильно расходятся с кулоновским скейлингом. Как и в случае диэлектрических жидкостей, критическая точка ртути определяется вандер-ваальсовским притяжением между атомами. Особенностью полупроводящей жидкости является, однако, значительный вклад непарных многочастичных взаимодействий. В частности, на это указывает тот факт, что соответствующая критической температуре глубина потенциала Леннард–Джонса $\varepsilon \approx 0,8T_c$ [10] в два раза превышает энергию связи вандер-ваальсовских молекул Hg₂ ($D \approx 0,06$ эВ [38]).

IV.12. Заключение

Большой экспериментальный материал, характеризующий поведение металлов и полупроводников в окрестности критической точки, объясняется на основе теории металлической плазмы с сильной электрон-ионной связью. Эта проблема выходит за рамки обычных моделей неидеальной плазмы, основанных на теории возмущений. В разных системах могут быть существенными такие эффекты как конверсия ионов в кластерной плазме цезия и диэлектрическая поляризация в полупроводниковой плазме ртути. Но наиболее универсальное значение имеет перколяция атомных электронных оболочек, приводящая к металлизации.

Знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса, позволившее на элементарном уровне качественно описать конденсацию и критическую точку в нейтральных газах и жидкостях, при соответствующей модификации ещё лучше подходит для плазменного фазового перехода вблизи критических точек металлов. Основное отличие кулоновских критических точек состоит в том, что дополнительное давление дают частично свободные электроны, переходящие между виртуальными атомами при тепловых возбуждениях. Уравнение типа Ван-дер-Ваальса и кулоновский скейлинг, основанный на трёхпараметрическом уравнении состояния, позволяют получить количественные оценки критических точек металлов трёх главных групп и переходных металлов без экстенсивного использования экспериментальных параметров. В насто-

ящее время эти оценки можно считать более реальными, чем любые полуэмпирические оценки на основе принципа соответственных состояний и различных полуэмпирических уравнений состояния, в которых пренебрегается электронной структурой.

Во всех случаях плазменный фазовый переход и кулоновская критическая точка являются продолжением фазового перехода, обусловленного ван-дер-ваальсовским взаимодействием между нейтральными частицами. Представление о виртуальных атомах позволяет легче понять связь между этими фазовыми переходами. Особенности флуктуаций в окрестности кулоновской критической точки ещё не исследованы. Однако эксперимент показывает, что скейлинговое уравнение состояния и стандартные значения критических индексов имеют место и для критических точек металлов.

Список литературы

1. Hensel F., Warren W. W. Jr // Fluid Metals. — Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1999.
2. Ziman J. M. Models of Disorder. — Cambridge University Press, 1979 [рус. пер. М.: Мир, 1982].
3. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory, 2nd ed. — Philadelphia: Taylor&Francis, 1991.
4. Лукальтер А.А. // УФН. 1992. Т. 162. С. 119.
5. Лукальтер А.А. // УФН. 2000. Т. 170. С. 831.
6. Шкловский Б., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
7. Лукальтер А.А. // Теплофиз. выс. темп. 1994. Т. 32. С. 803.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1989.
9. Radzig A. A., Smirnov B. M. Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. — Berlin: Springer-Verlag, 1985.
10. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: ИИЛ, 1960.
11. Carnahan N. F., Starling K. E. // J. Chem Phys. 1969. V. 51. P. 635.
12. Bug A. L., Safran S. A., Grest G. S., Webman I. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 1896.
13. Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 157.
14. Lee P. A., Ramakrishnan T. V. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 287.
15. Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. С. 1996.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, Часть 1. — М.: Наука, 1976.
17. Mott N. F., Davis E. A. Electron processes in non-crystalline materials. — Oxford: Clarendon Press, 1979.
18. Бразжкин В.В., Волошин Р.Н., Попова С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. С. 392.
19. Brazhkin V. V., Popova S. V., Voloshin R. N., Umnov A. G. // High Pres. Res. 1992. V. 6. P. 363.
20. Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 379.
21. Лукальтер А.А. // Теплофиз. выс. темп. 1988. Т. 26. С. 707.
22. Likalter A. A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 2795.
23. Kozhevnikov V. F., Arnold D. I., Naurzakov S. P. // J. Phys.: Condens. Matter. 6, A249 (1994).
24. Likalter A. A., Schneidenbach H. // Письма в ЖЭТФ. 63, 849 (1996); Physica Scripta. 1996. V. 54. P. 644.
25. Likalter A. A., Schneidenbach H. // Physica A. 2000. V. 277. P. 293.
26. Зельдович Я.Б., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 32.
27. Likalter A. A. // Phys. Rev. B. 53. 4386 (1996).
28. Likalter A. A. // Physica A (2002).
29. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохоров. — М., 1990.
30. Dillon I. G., Nelson P. A., Swanson B. S. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4229.
31. Фортков В.Е., Якубов И.Т. Неидеальная плазма. — М.: Энергоатомиздат, 1994.
32. Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. С. 1663.
33. Hefner W., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1026.
34. Uchtmann H., Brasious U., Yao M., Hensel F. // Zs. Phys. Chem. N. F. 1988. V. 156. P. 151.
35. Hensel F., Yao M. // J. Non-Crist. Solids. 1996. V. 231. P. 205–207.
36. Hensel F., Stolz M., Hohl G. et al. IV (France) Coll. C. 5. 1. C. 5–191 (1991).
37. Hensel F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2, SA 33.
38. Герцберг Г., Хьюбер К.-П. Константы двухатомных молекул. — М., 1984.

Раздел V

СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОНЦЕПЦИИ МИКРОПОЛЯ В ПЛАЗМЕ

«Всегда познавайте предмет в противоречиях. Вы обнаружите при этом, что существует постоянный заговор, имеющий целью преподать тот же предмет догматически и односторонне.»

Бернард Шоу

V.1. Понятие микрополя

Термин «микрополе» был введён для обозначения электрических или магнитных полей, действие которых проявляется на пространственных микромасштабах внутри различных сред [1–11]. Это было сделано для того, чтобы отличить микрополе от полей другой природы, существенных, например, для макроскопического описания среды. Как правило при проведении усреднения по макроскопическому объёму среднее значение микрополя равно нулю.

Плазменная среда на микромасштабах характеризуется заметным отклонением от условий квазинейтральности и возникновением сильных электрических полей, обусловленных разделением зарядов [3–11]. Именно эти электрические поля, существенные на микромасштабах, обычно и подразумеваются при использовании термина «микрополе». Величина этого поля и его направление меняется случайным образом от точки к точке и во времени.

Характеристики микрополя можно в принципе определять с помощью водородоподобных атомов, помещённых в плазму, которые испытывают эффект Штарка или эффект Зеемана в электрических и магнитных полях соответственно [1, 2], что приводит к расщеплению спектральных линий излучения на отдельные сублинии — штарковские или зеемановские компоненты. Тем самым простейшие квантовые системы могут служить в качестве своеобразных микрозондов для измерения плазменных параметров на микромасштабах, выполняя роль так называемых пробных частиц. Измеряемый сигнал от этих микрозондов представляет собой их линейчатое излучение или другие спектральные характеристики.

Но излучение спектральных линий из плазмы обычно практически невозможно зарегистрировать локально из объёма с характерными микро-размерами, и поэтому регистрируется одновременно излучение из разных микрообъёмов. Поскольку вероятность реализации поля заданного значения и направления в пространстве разная, это равносильно усреднению контура наблюдаемых спектральных линий по возможным полевым конфигурациям с разными значениями и направлениями микрополя, что и приводит в какой то мере к «сглаженному» — уширенному контуру.

Основываясь на указанных закономерностях, спектральные линии атомов, молекул и ионов простой энергетической структуры используются для диагностики плазменных параметров [1, 2]. Обычно методы измерения соответствуют так называемой пассивной диагностике, когда наблюдаемые величины — это распределение интенсивности и поляризации излучения в линейчатом спектре, эмиттируемого плазмой. Но так как при этом, в основном, наблюдения носят интегральный характер, успех их истолкования зависит от построения адекватных модельных представлений о характере взаимодействий излучателя с плазменной средой, наилучшим образом соответствующих наблюдаемым характеристикам.

На формирование контура спектральной линии влияет как динамика взаимодействий излучателя с электрическим полем с тем или иным частотным спектром, так и статистика таких взаимодействий, описывающая усреднение по вероятностям появления полей в плазме. Реальная проблема усложняется тем, что положительные и отрицательные заряды в плазме сильно отличаются по массам, и это ведёт к сильно отличающимся характерным временным масштабам изменения соответствующих электрических полей [3–11]. Например, в равновесной плазме с концентрацией около 10^{17} см⁻³ и температурой 1 эВ электрические поля ионов изменяются гораздо более медленно, чем электронов. При этом адекватная картина формирования спектра складывается из расщепления энергетических уровней в медленно меняющемся микрополе ионов плазмы на штарковские подуровни, ушире-

ния этих подуровней из-за переходов между ними, благодаря более быстрым пролётам электронов, и дальнейшему усреднению спектра по распределению ионных микрополей в плазме [1, 2].

Вблизи границы серии линии перекрываются, а их интенсивность начинает падать из-за эффектов ионизации в плазменном микрополе [1]. Однако в этой области начинает заметно подрастать вклад непрерывного спектра — континуума, и поэтому визуально в спектре линии, расположенные в порядке убывания интенсивности в сторону границы серии, «как бы поднимаются по склону холма», описывающего нарастание интенсивности непрерывного спектра.

Для спектров излучателей более сложной структуры становится важным вклад сателлитов линий, связанных с переходами с дважды возбуждённых состояний ионов предыдущей кратности ионизации. С другой стороны, при образовании плазмы лазерными фемтосекундными импульсами, ионизация идёт из K - и L -оболочек атомов мишени, и возникают ионы дырочных конфигураций. Наблюдаемый спектр приобретает квазинепрерывный характер. Микрополе плазмы и в этих более сложных ситуациях заметным образом модифицирует спектр линейчатого излучения.

Микрополя плазмы обусловлены как кулоновскими электрическими полями частиц, так и собственными колебаниями плазмы, играющими решающую роль в условиях неравновесности. Эти поля условно подразделяются терминами на «индивидуальную» и «коллективную» составляющие микрополя соответственно [1, 3].

В широкой области параметров плазмы хорошей аппроксимацией к описанию взаимодействия с ионным микрополем является квазистатическое приближение, основу которого составляет представление о мгновенной статической функции распределения микрополя [1, 2]. Однако, даже в этих условиях вклад в уширение небольшой части ионов носит ударный характер, и это имеет принципиальное значение для ряда методов моделирования [12].

Решение задачи об уширении спектральных линий в среде, казалось бы из общих соображений, может быть найдено только статистическими, и даже более того термодинамическими методами. Однако, на самом деле явление уширения спектральных линий имеет неразрывно связанные между собой как динамические так и статистические аспекты. Например процессы формирования профиля спектральных линий и заселенностей квантовых уровней взаимосвязаны и должны рассматриваться самосогласованно. Важным элементом при определении решения является физически правильный выбор нулевых соб-

ственных волновых функций задачи и направления их квантования, адекватным образом соответствующий физическим наблюдаемым.

Итак, недостаточность только статистического или только динамического описаний проблемы делает необходимым поиск решений, основанных на той или иной степени синтеза этих представлений. В значительной мере необходимость такого синтеза обусловлена также и реально ограниченными возможностями современных суперкомпьютеров при численном моделировании решений сложных многомерных задач [13–16].

Следует отметить, что существует целый ряд явлений, в которых микрополе играет важную роль, но наиболее полно его характеристики проявляются именно в спектрах атомов и ионов, помещённых в плазму. Именно поэтому в этой вводной части основное внимание было уделено явлению уширения спектральных линий.

В настоящей работе представлен обзор современных представлений о плазменном микрополе, методов расчёта квазистатических мгновенных функций распределения и методов описания временной эволюции микрополей, а также влияния микрополя на статистическую термодинамику плазмы. Наиболее полные предыдущие обзоры этой проблемы можно найти в работах [1, 2, 10, 13–16].

V.1.1. Дипольное приближение как основа использования формализма микрополя. Итак, рассмотрение воздействия среды на пробные частицы служит источником информации о природе и характере взаимодействий в различных средах, и тем самым о состоянии этих сред.

В плазме это воздействие связано с заряженными частицами — электронами и ионами плазмы. Если потенциал взаимодействия пробных частиц со средой разложить в ряд по мультиполям, предполагая большую удалённость частиц среды от пробных по сравнению с расстояниями между пробными частицами, то первый член разложения потенциала в плазме обращается в нуль в силу условия квазинейтральности ¹⁾.

Первый отличный от нуля член этого разложения как раз и обусловлен электрическими полями плазменных частиц и пропорционален скалярному произведению вектора дипольного момента системы пробных частиц на вектор напряжённости суммарного электрического поля плазменных частиц. Это суммарное электрическое поле среды, обращающееся в нуль при его усреднении по макрообъёму, в силу условия квазинейтральности, и получило название микрополя, поскольку его воздействие проявляется на микромасштабах, на

¹⁾ Здесь не рассматриваются случаи заряженной плазмы, когда это условие не выполняется.

которых нарушается условие квазинейтральности, то есть существенно разделение зарядов.

Тем самым возможность описания взаимодействия пробных частиц с окружающей средой (плазмой) в терминах микрополя связано с условиями превалирования дальнедействующих составляющих потенциала взаимодействия над короткодействующими, когда расстояния между частицами в пробной системе много меньше расстояния между частицами среды. С другой стороны возможность такого описания связана с наличием у пробной системы дипольного момента. Поэтому приближённое представление потенциала взаимодействия через микрополе соответствует дипольному приближению.

В другом случае, когда речь идёт об электрических полях коллективных плазменных колебаний, использование дипольного приближения очевидно допустимо, когда размер пробной системы много меньше длины волны колебаний.

V.1.2. Критерии применимости квазистатического описания микрополя. Понятие квазистатичности микрополя как правило основано на простом соображении, что суммарное электрическое поле плазмы не меняется на каком то эффективном для излучения временном масштабе [1, 2]. В такой постановке это условие оказывается зависящим не только от статистических свойств микрополя, но и от квантовых свойств излучателя. Например, в качестве такого условия рассматривается малость частоты временного изменения микрополя \mathbf{F} , по сравнению с частотой прецессии в этом поле дипольного момента d_n (n — главное квантовое число) водородного атома [1, 2]:

$$\frac{d_{nn}F}{\hbar} \gg \left| \frac{\dot{\mathbf{F}}}{F} \right|. \quad (1)$$

Другим условием такого типа может служить малость времени жизни $\tau_{\text{эф}}$ квантового состояния атома по сравнению с характерным временем жизни микрополя или, когда характерная частота распада атомных уровней превышает характерную частоту изменения микрополя:

$$\left| \frac{\dot{\mathbf{F}}}{F} \right| \ll \tau_{\text{эф}}^{-1}; \quad (2)$$

условие означает, что атом не успевает почувствовать изменение микрополя. Часто оба эти условия рассматривают в сочетании друг с другом.

Помимо приведённых критериев, которые называют интегральными, существует другой тип условий, требующих, например, малость изменения спектра, рассчитанного с квазистатической функцией распределения микрополя $W_{\text{ст}}(F)$ и с учётом малых поправок, $I_{\text{ст}}(\Delta\omega) +$

$\delta I(\Delta\omega)$, учитывающих изменение микрополя во времени, $W_{\text{ст}}(F) + \delta W(F(t))$,

$$\begin{aligned} I_{\text{ст}}(\Delta\omega) &\gg \delta I(\Delta\omega), \\ W_{\text{ст}}(F) &\gg \delta W(F(t)), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, ω — частота излучения, ω_0 — невозмущённая частота излучения квантового перехода.

По сути это требует полного решения задачи по теории возмущений в предположении малости эффективных времён [1, 2]. Такого типа критерии, зависящие от частоты отстройки от центра линии $\Delta\omega$, принято называть спектральными.

Более определённые количественные характеристики дают интегральные и спектральные критерии, выведенные при рассмотрении степенных потенциалов бинарного взаимодействия частиц применительно к задачам теории уширения спектральных линий (см. [2]).

V.1.3. Квантовое и классическое описание микрополя. Необходимость квантового описания микрополя, в основном, появляется в связи вырождением электронного компонента плазмы [6]. Поэтому с практической точки зрения учёт квантовости или степени вырожденности электронного газа в данном конкретном случае затрагивает в основном только характер экранировки плазменных ионов электронами [3–11]. Рецептурно это может быть сведено к функции экранировки ионов плазмы электронами, которая достаточно хорошо описывает все предельные случаи (см. [6–11]).

Однако, например, для плазмы металлов часто представляет интерес область параметров, когда эффективный заряд полевых ионов заметно отличается от заряда голого ядра, и тогда существенно проявление квантовых обменных и корреляционных эффектов, обусловленных ионным остовом. Определённый вклад вносит также и последовательный учёт квантовой структуры излучающей пробной частицы. Эти эффекты было предложено описывать с помощью формализма локального функционала плотности, применению которого посвящён раздел 2.7 настоящей статьи.

V.2. Квазистатические функции распределения микрополя в плазме

Изучению различных характеристик плазменного микрополя и его влияния на свойства среды и составляющих её частиц посвящена обширная литература [1–143], которая далеко не исчерпывается поименованным списком и проблемами, освещаемыми в настоящем обзоре.

Принято разделять (хотя это возможно осуществить только приближённо) плазменное мик-

рополе на аддитивные составляющие, имеющие существенно разные частотные и пространственные характеристики. В первую очередь, можно выделить электрические поля высокочастотных и низкочастотных коллективных колебаний плазмы и индивидуальную составляющую электрического микрополя, связанную с суммарным полем от отдельных заряженных частиц плазмы.

В свою очередь и у индивидуальной составляющей можно выделить высокочастотную, обусловленную плазменными электронами, и низкочастотную, обусловленную ионами плазмы, части. Очевидно, что такое разделение должно происходить автоматически при достаточно адекватном математическом описании полной системы и специфики той или иной задачи. И хотя имеются попытки дать такое описание, к сожалению, они не привели к поставленной цели. Фактически теория плазменного микрополя строится на модельных и интуитивных представлениях, поскольку необходимые решения для ряда проблем не удаётся получить, используя традиционные термодинамические методы.

Взаимодействие полевых точечных ионов с излучателем в дипольном приближении представимо в терминах электрического ионного микрополя \mathbf{F} в предположении, что возмущающие частицы расположены достаточно далеко от излучателя так, что радиус-вектор излучающего электрона много меньше радиусов-векторов возмущающих частиц относительно ядра излучателя. Из условия векторной аддитивности полей всех ионов \mathbf{F}_j имеем

$$\mathbf{F} = \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{F}_j. \quad (4)$$

Статическая функция распределения микрополя \mathbf{F} находится тогда из следующего термодинамического среднего:

$$W(\mathbf{F}) = \langle \delta(\mathbf{F} - \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{F}_j) \rangle, \quad (5)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по ансамблю ионов плазмы. Как правило это усреднение включает в себя, кроме того, предельный переход, при котором число частиц (ионов) в ансамбле \mathcal{N}_i и объём V неограниченно возрастают, в то время как их отношение сохраняется постоянным и равным плотности числа частиц:

$$\lim_{\substack{\mathcal{N}_i \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \frac{\mathcal{N}_i}{V} = N_i.$$

Напряжённость электрического микрополя \mathbf{F} и его составляющих \mathbf{F}_j , в предположении точечности пробной частицы, соответствует точке её локализации, которая обычно выбирается в качестве начала системы координат (в случае покоящейся частицы).

Вычисление среднего значения, определённого выше, является сложной задачей ввиду её многозначности, векторности и многокомпонентности системы частиц плазмы, корреляций и взаимодействия между ними и характерных особенностей пробной системы.

Важно также осознавать, какая именно функция в смысле характера проводимого усреднения более правильно отвечает поставленной задаче. Из арсенала математических методов статистической физики можно назвать усреднения по каноническому или микроканоническому ансамблям, хаотическим фазам, по быстрым подсистемам и т. д. [3–11].

Для получения таких средних, однако, как правило, требуется бесконечный промежуток времени, в то время как преобразование Фурье, используемое во многих физических задачах, уже само по себе ограничивает эффективную продолжительность временного усреднения. Например, при преобразовании Фурье для вычисления контура линии для отстройки частоты от центра линии, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, характерное эффективное время формирования профиля порядка $\Delta\omega^{-1}$, где ω , ω_0 — возмущённая и невозмущённая частоты излучения. Значение $\Delta\omega^{-1}$ определяет тем самым допустимые характерные масштабы усреднения по времени случайных переменных, входящих в выражение для контура линии, в зависимости от частотной расстройки. Как правило неявно предполагается, что используется мгновенная функция распределения ионного микрополя, когда усреднение удаётся осуществить до того, как ионы существенным образом изменят своё положение в пространстве. Здесь налицо некоторое несоответствие методов описания и требуемым из физических соображений результатом. Но спектр определяется не только профилем линии, но и её интенсивностью, которая пропорциональна заселённости возбуждённых уровней. Заселённость же во многих случаях определяется балансом термодинамически равновесных процессов. Итак, реальная ситуация является достаточно многообразной. Разработанные к настоящему времени подходы дают лишь приближённое решение указанного круга задач. Здесь будут упомянуты только наиболее употребительные из них.

V.2.1. Распределение Хольтсмарка. Исторически первым и физически важным решением задачи о статической функции распределения микрополя явилось распределение Хольтсмарка [17], полученное для изотропного идеального газа заряженных частиц [1, 2, 13–17, 18, 19]. Эта функция описывает вероятность выпадения конфигураций ионов для заданного значения модуля микрополя F , без учёта их взаимодействия между

собой и электронами, в зависимости от приведённого значения микрополя $\beta = F/F_0$, где

$$F_0 = 2\pi(4/15)^{2/3} e Z_i N_i^{2/3}$$

— нормальное поле Хольтсмарка,

$$\mathcal{H}(\beta) = \frac{2\beta}{\pi} \int_0^\infty x \sin(\beta x) \exp[-x^{3/2}] dx. \quad (6)$$

Важной особенностью этого распределения является его асимптотическое поведение при малых $\beta \ll 1$ и больших $\beta \gg 1$. При больших β оно пропорционально $\beta^{-5/2}$ и стремится к распределению ближайшего соседа, что соответствует малым расстояниям между возмущающей и излучающей (или пробной) частицами. При малых β это распределение пропорционально β^2 , что соответствует множественному закону формирования суммарного поля при больших расстояниях между частицами, когда величины полей отдельных частиц малы. Эти асимптотики фактически являются универсальным свойством и более реалистических распределений микрополя [1, 2, 13–16]. Основным техническим элементом получения этого и других результатов является преобразование Фурье δ -функции, которое позволяет для изотропного случая свести задачу к вычислению характеристической функции $A(k)$:

$$W(\beta) = \frac{2\beta}{\pi} \int_0^\infty k \sin(k\beta) A(k) dk, \quad (7)$$

$$\int_0^\infty W(\beta) d\beta = 1. \quad (8)$$

Это выражение является универсальным и основано только на изотропности функции распределения и не зависит от плотности среды, которая входит только в определение нормального поля. В то же время функциональная зависимость $\ln A(k)$ определяется кулоновским законом электрического поля. В следующих разделах будет приведено графическое поведение универсальной функции Хольтсмарка в сравнении с распределениями Эккера–Мюллера [20] и Хупера [23].

V.2.2. Распределение Эккера–Мюллера.

Первым шагом в учёте плазменной специфики для функции распределения микрополя стало распределение Эккера–Мюллера [20]. При его выводе полагается, что потенциал полевого плазменного иона экранируется электронами плазмы и подчиняется закону Дебая. Взаимодействием между полевыми ионами также пренебрегается. Тем самым отличие от распределения Хольтсмарка состоит только в использовании выражения для

электрического поля ионов плазмы, экранированного плазменными электронами по Дебаю:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -Z_p e \left(1 + \frac{r}{r_{De}}\right) \exp\left(-\frac{r}{r_{De}}\right) \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (9)$$

где $Z_p e$ — заряд полевого иона, e — заряд электрона, r_{De} — электронный дебаевский радиус [3–10]. В литературе в это выражение подставлялся также полный дебаевский радиус, одновременно учитывающий экранировку электронами и ионами [13–16]. Однако, с точки зрения физического смысла это не всегда оправдано.

Распределение Эккера–Мюллера стало уже функцией двух переменных — приведённого значения электрического поля β и безразмерного параметра δ , пропорционального числу полевых ионов в дебаевской сфере:

$$\delta = \frac{4\pi}{3} N_i r_{De}^3. \quad (10)$$

Однако, позднее была общепринята маркировка функций распределения с помощью параметра

$$a = \delta^{1/3} = \frac{R_0}{r_{De}}, \quad (11)$$

где R_0 определяет среднее расстояние между полевыми ионами.

Для слабо неидеальной плазмы, для которой только и имеет смысл применять это распределение, значение параметра a ограничено сверху единицей. При $a = 0$ распределение Эккера–Мюллера совпадает с распределением Хольтсмарка, а по мере увеличения этого параметра его максимум смещается в сторону меньших значений приведённого поля. Поскольку в силу условия квазинейтральности плотность ионов может быть выражена через плотность электронов, из вышеизложенного следует, что распределение Эккера–Мюллера является ещё и функцией температуры электронов, конечно, через зависимость от параметра δ или a .

На рис. 1 приведено сравнение функции распределения Эккера–Мюллера и функции Хольтсмарка в зависимости от параметра δ и значения приведённого поля $\varepsilon/\varepsilon_0$.

V.2.3. Распределение Баранже–Мозера.

Работы Баранже–Мозера [21], появившиеся приблизительно через два года после работ Эккера–Мюллера, были значительным продвижением вперёд как по физической постановке, так и по развитию адекватного математического формализма.

В них были введены представления об высокочастотной электронной и низкочастотной ионной составляющих микрополя, ион-ионных корреляций, указано на недопустимость использования полного радиуса Дебая при записи поля ионов, продемонстрирована разница в характере распределений в нейтральной и заряженной точках.

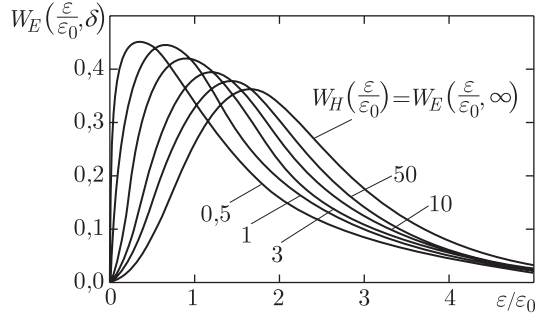


Рис. 1. Сравнение функции распределения микрополя Эккера–Мюллера $W(\varepsilon/\varepsilon_0)$ с функцией Хольтсмарка $W_H(\varepsilon/\varepsilon_0)$ в зависимости от параметра δ и значения приведенного поля $\varepsilon/\varepsilon_0$ согласно [20]

Адекватный формализм для [21] дали кластерные методы разложения по степеням плотности, развитые для вириальных коэффициентов [6–11] и позволившие представить $\ln[A(k)]$ в виде ряда по степеням плотности и упорядоченного по степени нарастания корреляций.

Остановимся подробнее на поучительном выводе этих результатов. Суммарное поле ионов \mathbf{F} удовлетворяет условиям векторной аддитивности, т. е.

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 + \dots + \mathbf{F}_N. \quad (12)$$

Функция распределения для суммарного микрополя $W(\mathbf{F})$ может быть преобразована к виду

$$W(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{F}) A(\mathbf{k}) d^3k, \quad (13)$$

$$A(\mathbf{k}) = \int \dots \int \{ \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \dots + \mathbf{F}_N)] \times \\ \times P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d^3x_1 \dots d^3x_N \}, \quad (14)$$

где $P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ обозначает вероятность данной конфигурации из N частиц.

Далее используется стандартный приём, состоящий в проведении тождественной операции с каждым из сомножителей $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{F}_j)$ в подынтегральном выражении

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{F}_j) = 1 + \varphi_j, \quad (15)$$

$$\prod_{j=1}^N (1 + \varphi_j) = 1 + \sum_j \varphi_j + \sum_{j,j'} \varphi_j \varphi_{j'} + \dots \quad (16)$$

Тогда, интегрируя по свободным переменным, характеристическую функцию можно представить в виде суммы

$$A(\mathbf{k}) = \sum_M A_M(\mathbf{k}), \quad (17)$$

$$A_M = \int \dots \int \varphi_i \dots \varphi_s P_M(\mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_s) d^3x_i \dots d^3x_s, \quad (18)$$

где суммирование производится по всем комбинациям M частиц из N .

Далее явно используется идея о сильном спаде величины корреляций по мере нарастания их порядка:

$$V^M P_M(\mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_s) = \\ = \prod_i g_1(\mathbf{x}_i) + \sum_2 g_2(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) \prod g_1(\mathbf{x}_i) + \\ + \sum_{22} g_2(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) g_2(\mathbf{x}_l, \mathbf{x}_m) \prod g_1(\mathbf{x}_i) + \sum \dots + \\ + \dots + \sum_3 g_s(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) \prod g_1(\mathbf{x}_i) + \\ + \sum_{33} g_3(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) g_3(\mathbf{x}_m, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_p) \prod g_1(\mathbf{x}_i) + \\ + \sum_{333} \dots + \dots + \sum_{32} g_3(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) g_2(\mathbf{x}_m, \mathbf{x}_n) \times \\ \times \prod g_1(\mathbf{x}_i) + \sum_4 \dots + \dots, \quad (19)$$

где V — объём системы, и одночастичная функция вероятности

$$P_1(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} g_1(\mathbf{x}). \quad (20)$$

Сумма \sum_2 обозначает суммирование по всем парам частиц из M частиц, сумма \sum_{22} — по двум разным парам частиц из M частиц. В сумме \sum_{32} суммирование производится по всем возможным комбинациям различных триплетов и пар частиц из M частиц. В каждом члене этого ряда в произведение включаются те частицы из M частиц, которые не состоят в триплетах, парах и т. д. Функции g , благодаря выносу фактора V^{-M} , определены так, что не зависят от объёма V для больших значений V . Каждому члену этого разложения, вообще говоря, может быть сопоставлена кластерная диаграмма [6].

В пределе больших $N \rightarrow \infty$ и больших $V \rightarrow \infty$, но при постоянной концентрации, $N = N/V = \text{const}$, можно выразить $A(\mathbf{k})$ как

$$A(\mathbf{k}) = G_1(\mathbf{k}) G_2(\mathbf{k}) G_3(\mathbf{k}) \dots, \quad (21)$$

$$G_P(\mathbf{k}) = 1 + \\ + V^{-P} \sum_P \int \varphi_i \dots \varphi_s g_P(\mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_s) d^3x_i \dots d^3x_s + \\ + V^{-2P} \sum_{PP} \int \{ \varphi_i \dots \varphi_v g_P(\mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_s) \times \\ \times g_P(\mathbf{x}_t, \dots, \mathbf{x}_v) d^3x_i \dots d^3x_v \} + \sum_{PPP} \dots + \dots \quad (22)$$

Здесь одинарная сумма распространяется на все возможные комбинации по P частиц из \mathcal{N} частиц, двойная сумма — на все возможные комбинации различных двух кластеров по P частиц из \mathcal{N} частиц, причём все частицы в кластере являются различными и т. д.

Отличие выражения (21) от (17) состоит в том, что в каждом члене из (17), представленном в виде разложения согласно (18)–(20), не встречается одних и тех же частиц, в то время как в соответствии с определением (21), например, одна из частиц, входящая в G_P , может совпадать с одной из тех частиц, которые входят в G_Q . Поэтому (21) содержит часть дополнительных членов, не входящих в (17). Однако утверждается, что число совпадающих членов в обоих разложениях при стремлении полного числа частиц к бесконечности в \mathcal{N} раз больше числа дополнительных членов, вклад которых в общую сумму оказывается поэтому пренебрежимо мал [21].

Если принять во внимание, что при $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ все члены в каждой из сумм оказываются одинаковыми, то вычисляя число этих членов можно получить следующее замкнутое выражение для $G_P(\mathbf{k})$:

$$G_P(\mathbf{k}) = \exp \left[\frac{N^P}{P!} h_P(\mathbf{k}) \right], \quad (23)$$

$$h_P(\mathbf{k}) = \int \dots \int \{ \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_P \times \\ \times g_P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_P) d^3x_1 d^3x_2 \dots d^3x_P \}, \quad (24)$$

а отсюда выражение для $A(\mathbf{k})$ принимает вид

$$A(\mathbf{k}) = \exp \left[\sum_{P=1}^{\infty} \frac{N^P}{P!} h_P(\mathbf{k}) \right]. \quad (25)$$

В отличие от вириального разложения сходимость интегралов $h_P(\mathbf{k})$ и их суммы более быстрая из-за появления степеней дополнительных множителей $\varphi_j(\mathbf{k})$ в подинтегральных выражениях для членов ряда кластерного разложения, резко сужающих область эффективных значений переменных, дающих вклад в интегралы.

Как и цепочка Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Йована [6–11], кластерное разложение основывается на двух очень важных полуинтуитивных представлениях: i) об монотонном уменьшении корреляционных функций по мере нарастания степени корреляций и ii) о достаточно быстром уменьшении корреляционных функций по мере увеличения расстояния между частицами.

Для низкочастотного распределения ионного микрополя электрическое поле, создаваемое отдельным полевым ионом в начале системы координат, бралось в виде кулоновского электрического поля статически экранированного электронами

плазмы по приближению Дебая, как это уже указывалось в предыдущем разделе.

Использовалось приближение Дебая при записи парных корреляционных функций, и вычисления ограничивались парными корреляциями в нейтральной точке и тройными корреляциями в заряженной точке. В случае вычисления функции распределения электрического поля в заряженной точке тройная корреляционная функция расщеплялась с помощью суперпозиционного приближения Кирквуда [6–11]. Тем самым учитывались только первые два члена кластерного разложения в $\ln[A(k)]$, где второй член описывает ион-ионные корреляции. Для парной корреляционной функции полевых ионов при описании ион-ионных корреляций использовалось линеаризованное приближение Дебая, т. е. первый отличный от нуля член разложения [3–11].

Высокочастотная функция, описывающая кулоновское поле электронов, практически в дальнейшем не использовалась, а низкочастотная ионная составляющая плазменного микрополя получила применения в спектроскопии.

Формально, ввиду наличия ион-ионных корреляций — это распределение дополнительно к зависимостям от β , и T_e является функцией и ионной температуры T_i , через зависимость от дополнительного безразмерного параметра $R_C/R_0 = e^2 Z_p^2 / T_i R_0$, который практически совпадает с определением ионного параметра неидеальности Γ_i , где R_C — ионный кулоновский радиус. Следует указать, что во второй из цитируемых работ [21] линеаризованная дебаевская парная корреляционная функция, используемая для описания ион-ионных корреляций содержит в качестве длины экранировки полный дебаевский радиус, в котором учтена и ион-ионная экранировка [21].

При табуляции функции распределения ионного микрополя в оригинальной работе [21] были допущены численные ошибки, которые привели к незаслуженному дезавуированию развитого подхода. Позднее Пффених и Трефтц нашли и устранили эти неточности [22].

Важным достоинством формализма Баранже–Мозера является то, что он допускает обобщение на случай произвольного ионизационного состава плазмы, которое представлено, в частности, в разделе 2.9.1. Явные результаты раздела 2.9.1. позволяют получить более полное представление о практических рецептах применения подхода Баранже–Мозера.

Графическое поведение функций распределения микрополя Баранже–Мозера совпадает с распределениями Хупера, которые приводятся в следующем разделе.

V.2.4. Распределение Хупера. Это наиболее известное и широко используемое по таблицам

в настоящее время распределение, несмотря на достаточно значительную непрозрачность его вывода [23]. Для его получения использован довольно сложный формализм, хотя исходные положения ничем не отличается от Баранже–Мозера [21]. Нам неизвестна до настоящего момента какая-либо критика методов получения вышеупомянутых результатов.

Метод Хупера по своей сути также основан на кластерном разложении, но при этом в потенциал формально включаются мнимые слагаемые, пропорциональные переменным Фурье. Расщепление корреляций осуществляется введением специальных корреляционных функций, зависящих как от пространственных переменных так и от переменных Фурье, вычисление которых проводится на основе использования коллективных переменных, введённых в рассмотрение Бомом и Пайнсом [24] и ранее применённом для проблемы распределения микрополей Бройлесом [25].

Однако, в отличие от работ Бома и Пайнса использование коллективных переменных здесь связано с математическим приёмами и не несёт специальной смысловой нагрузки.

В стартовой записи потенциал системы в выражении для $A(k)$ в случае низкочастотной компоненты имеет тот же вид, что и у Баранже–Мозера, с тем же парным взаимодействием между экранированными (по приближению Дебая) ионами [23]. Затем в потенциал формально включается мнимое слагаемое — натуральный логарифм фурье-представления δ -функции, и этот эффективный (или фиктивный) потенциал разбивается на две условные части: центральную составляющую, описывающую взаимодействие с излучателем и не центральную, описывающую взаимодействие между полевыми ионами.

Полагается, что эта не центральная часть может быть опять сведена к сумме парных дебаевского вида потенциалов взаимодействия, где константа экранирования отличается от обратной дебаевской длины фактором α , играющим роль подгоночного параметра.

Именно после этих предварительных преобразований применяется кластерное разложение для $\ln A(k)$, и удерживаются затем только два первых члена разложения. Утверждается, что используется нелинеаризованная форма корреляционной функции Дебая–Хюккеля. Но тогда, зависимость второго члена кластерного разложения значительно усложняется и не сводится только к пропорциональности квадрату плотности.

После проведения вычислений функции распределения в зависимости от произвольного значения параметра α , результаты сравниваются с функцией распределения, вычисленной методом Монте-Карло. На основании этого сравнения выделяется область значений α , в которой функция

распределения с заданной точностью не меняется и не отличается от распределения, полученного методом Монте-Карло. Приведённые в [23] примеры показывают, что для низкочастотной ионной составляющей микрополя α может изменяться в пределах при $a = 0,8$ приблизительно от 1,3 до 1,8 и при $a = 0,2$ от 1,8 до 4,0.

Физический смысл этого заметного отличия эффективной длины экранировки от дебаевского значения, к сожалению, никак не прокомментирован в статьях [23] и последующих работах, использующих эти первоначальные идеи Хупера.

В работах Хупера, к сожалению, не приведены какие-либо подробности о модели, используемой в методе Монте-Карло. Метод Монте-Карло по своей постановке соответствует бесконечному промежутку времени усреднения и, тем самым, может включать полную ион-ионную экранировку, что не приемлемо в случае использования его результатов для описания квазистатического уширения ионами спектральных линий в плазме.

Сейчас уже общеизвестно, что результаты расчётов функций распределения микрополя Хупера ничем не отличаются от исправленных результатов Баранже–Мозера [21]. В то же время, как видно из вышеизложенного, подход Хупера оказывается значительно более трудоёмким и не поддаётся однозначному истолкованию. Как показали более поздние работы Хупера с соавторами [26], развитый формализм не имеет простого обобщения на случай произвольного ионного состава плазмы, и даже случай бинарного состава требует огромных вычислительных усилий [26]. Распределение Хупера также ограничено значениями параметра $a \leq 1$. На рис. 2. представлено распределение

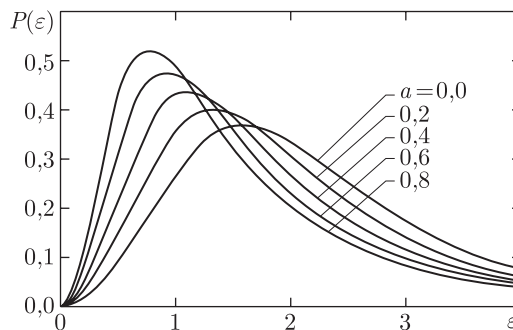


Рис. 2. Функция распределения микрополя $P(\varepsilon)$ в нейтральной точке для нескольких значений a согласно [23]. Обозначения $\varepsilon \equiv \beta$, $W(\beta) \equiv P(\varepsilon)$ такие же как в оригинальной работе Хупера [23]

микрополя, полученное Хупером для нескольких значений a в нейтральной точке, а на рис. 3 в заряженной точке. Оба распределения вычислены для однозарядных полевых ионов и однозарядного пробного иона. Обозначения на рисунках из ори-

гинальной работы Хупера. Распределение с $a = 0$ в нейтральной точке совпадает с распределением Хольтсмарка.

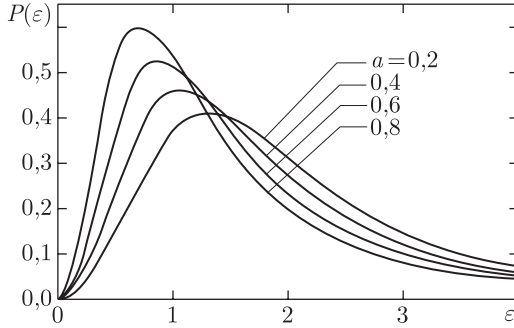


Рис. 3. Функция распределения микрополя $P(\varepsilon)$ в заряженной точке для нескольких значений a согласно [23]. Обозначения такие же как на рис. 1

Формализм построения функций распределения Хупера, основанный на проведении вычислений с использованием коллективных переменных и применении кластерного разложения, не поддается непосредственному обобщению на квантовый случай, плазму сложного ионизационного состава и фактически, насколько известно, не был ни разу воспроизведен независимо от автора [23]. Однако, таблицы функций распределения, приведенные в работе [23], очень популярны при проведении практических расчетов.

V.2.5. Метод Монте-Карло. Вычисление функций распределения микрополей методом Монте-Карло в настоящее время основывается на компьютерном розыгрыше вероятности выпадения различных пространственных конфигураций полевых частиц [27–30].

Впервые систематическое описание метода Монте-Карло было опубликовано в [88] (см. также [89–91]) и формально не ограничено случаем слабо неидеальной плазмы.

До недавнего времени подавляющее число результатов для функций распределения микрополя в сильно неидеальной плазме было получено именно этим методом [30]. Понятие сильно неидеальной плазмы включает также случаи, когда электронный, $\Gamma_e = e^2 N_e^{1/3} / T_e$, и ионный параметры, $\Gamma_i = Z_p^2 e^2 N_i^{1/3} / T_i$, неидеальности превышают единицу не одновременно.

В большинстве известных к настоящему времени работ в качестве исходного потенциала ионов выбирается потенциал Дебая, с эффективной длиной экранировки, учитывающей степень вырождения электронного компонента. Размер ячейки L определяется плотностью моделируемых условий, а именно число разыгрываемых частиц \mathcal{N} плюс

пробная частица связано с плотностью ионов N_i соотношением

$$N_i = \frac{(\mathcal{N} + 1)}{L^3}. \quad (26)$$

Для учета влияния удаленных частиц ячейка репродуцируется её «изображениями» с шагом, равным L , а полная сумма потенциалов вычисляется методом Эвальда [92]. Метод Монте-Карло хорош тем, что он легко удовлетворяет любым граничным условиям.

В процессе моделирования полевой ион и его положения внутри ячейки выбираются случайным образом. Если в процессе моделирования ион оказывается за пределами ячейки, то он заменяется на своё изображение. При использовании мощных ЭВМ, таких как Cray, первые 10^4 конфигураций отбрасываются, чтобы избежать влияния начальных условий. Для поиска равновесного решения используется алгоритм Метрополиса [83]: вычисляется разность энергий ΔW между последовательными конфигурациями, и если эта разность отрицательна, то конфигурация включается с весовым множителем равным 1, а если положительна, — то с весовым множителем равным $\exp[-\Delta W/T]$. Это позволяет избежать захвата системы в локальные случайные минимумы. Очевидно, что при приближении к равновесию $\Delta W \rightarrow 0$. Все равновесные значения микрополей вычисляются после достижения равновесия. Например, в широко используемых специалистами результатах моделирования [27–30] число частиц в ячейке составляло 700–800, а число конфигураций после достижения равновесия — 10^7 . Следует отметить, что в отличие от первоначальной методики [88] последние результаты [27–30] получены после усреднения полного потенциала по углам радиуса вектора пробной частицы, что ускоряет сходимость и обеспечивает выполнение условия изотропии.

В недавней работе [30] для различных областей плазменных параметров удалось построить относительно простые аппроксимационные функции приведенного значения микрополя и параметров неидеальности, которые хорошо совпадают с результатами расчетов распределений микрополя методом Монте-Карло.

В областях очень малых и/или очень больших приведенных значений микрополя β метод Монте-Карло имеет очень сильные флуктуации, и не может обеспечить наперед заданную точность. Для описания функции распределения в этих областях используется сшивка с известными асимптотическими результатами [19].

V.2.6. Метод подгоночного параметра в экспоненциальном приближении (APEX). Основной целью вывода распределения APEX [31–35] являлась попытка дать какое-либо альтернативное по отношению к методу Монте-Карло опи-

сание распределения микрополя на пробном ионе в сильно неидеальной плазме. При выводе APEx использовались результаты исследований так называемой однокомпонентной модели плазмы (ОКП) [6–11]. В APEx также как и в подходе Баранже–Мозера и др. можно выделить высокочастотную — электронную и низкочастотную — ионную компоненты микрополя. Далее здесь изложение будет следовать результатам для низкочастотной составляющей [33–35].

Первоначальная формулировка и идея APEx состояла в том, чтобы путём преобразований кластерного разложения для $\ln A(k)$, сходных по типу с теми, которые использовал Хупер [23], найти одночленное представление для кластерного ряда, используя более точные, чем приближение Дебая методы для нахождения корреляционных функций [6–11].

Для преобразования кластерного разложения к одночленному виду было предложено подставлять в $\ln A(k)$ не реальное, а эффективное электрическое поле и эффективное распределение квазичастиц, соответствующие этому полю из условия равенства произведений локальной плотности вероятности на величину локального поля, а именно:

$$eC_\sigma Z_\sigma G_\sigma(x) f_\sigma(x) = eC_\sigma Z_\sigma g_\sigma(x) f(x), \quad (27)$$

$$G_\sigma(x) = g_\sigma(x) \frac{f(x)}{f_\sigma(x)}, \quad (28)$$

$$f_\sigma(x) = \frac{\exp[-\alpha_\sigma x]}{x^2} (1 + \alpha_\sigma x),$$

$$f(x) = \frac{\exp[-ax]}{x^2} (1 + ax),$$

где σ — сорт полевых ионов, $C_\sigma = N_\sigma/N$, Z_σ — парциальная концентрация и заряд полевых ионов сорта σ , соответственно, $g_\sigma(x)$ — корреляционная функция полевого и пробного ионов, $f_\sigma(x)$ — эффективное электрическое поле APEx, зависящее от подгоночного параметра α_σ , $G_\sigma(x)$ — эффективная функция распределения плотности полевых частиц с зарядом Z_σ вокруг пробного иона с зарядом Z_0 .

Таким образом идеи Хупера о применении дополнительного фитирующего параметра, при оптимизации значений функций распределения, получили в APEx сходное, но иное воплощение.

Набор подгоночных параметров $\{\alpha_\sigma\}$ согласно [33] следует находить из точного соотношения для среднего квадрата микрополя на пробном ионе:

$$\langle E^2 \rangle = 4\pi NT \sum_\sigma \frac{C_\sigma Z_\sigma}{Z_0} \psi_\sigma(a), \quad (29)$$

$$\psi_\sigma(a) = a^2 \int_0^\infty x g_\sigma(x) \exp[-ax] dx, \quad (30)$$

Z_0 — заряд пробного иона.

Левая часть этого уравнения в APEx принимает вид [33]

$$\sum_\sigma Z_\sigma^2 C_\sigma \int_0^\infty x^2 g_\sigma(x) f_\sigma(x) f(x) dx = \frac{1}{Z_0 \Gamma_i} \sum_\sigma Z_\sigma C_\sigma \psi_\sigma(a). \quad (31)$$

В [33] предполагается, что решение можно искать для каждого сорта в отдельности, что даёт систему уравнений для всех σ :

$$Z_\sigma^2 \int_0^\infty x^2 g_\sigma(x) f_\sigma(x) f(x) dx = \frac{Z_\sigma}{Z_0 \Gamma_i} \psi_\sigma(a). \quad (32)$$

В рамках APEx корреляционные функции не определяются, а используются корреляционные функции, найденные в гиперцепном приближении (HCN) [6–11]. В то же время, насколько можно судить по лаконичным публикациям в APEx, стартовый потенциал в HCN представляет собой всё тот же потенциал Дебая [33]. В последнюю модификацию кода APEx [34] было включено также вычисление корреляционных функций из HCN уравнения, и разработаны специальные приёмы для ускорения сходимости итерационной процедуры его решения. Кроме того, появилась возможность описывать условия с учётом вырождения электронного компонента [34]. Результаты APEx очень хорошо воспроизводят расчёты методом Монте-Карло, но при этом требуют меньше машинного времени. Как показывают самые последние публикации величина подгоночного параметра α^{-1} может в несколько раз превышать единицу [59]. На рис. 4 приведён пример распределения APEx в смеси полевых

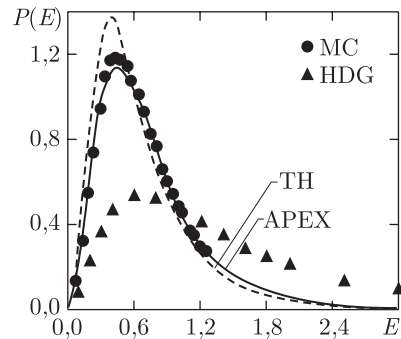


Рис. 4. Функция распределения микрополя $P(E)$ в заряженной точке $Z_0 = 9$ в смеси полевых ионов с зарядами $Z_1 = 9$ и $Z_2 = 1$ с равными парциальными концентрациями, ($\Gamma_e = 0,21$) согласно [33]. Здесь MC — результаты расчёта методом Монте-Карло, TH — результаты [26], HDG — результаты [62]. Обозначения $E \equiv \beta$, $W(\beta) \equiv P(E)$ такие же, как в оригинальной работе [33]

ионов равной концентрации [34] и его сравнение с результатами других авторов. Видно, что APEX лучше воспроизводит результаты расчёта методом Монте-Карло, чем это делается в рамках ТН [26] или HDG [62]. Это является следствием того, что ионные параметры неидеальности больше единицы.

На следующем рисунке показано изменение параметра α в единицах обратной дебаевской длины k_{DH} для водородоподобных ионов Ag при температуре 800 эВ в зависимости от плотности, которое следует из APEX [59].

Эти результаты показывают, что эффективный потенциал APEX имеет всё время радиус экранирования в (2–4) раза меньше дебаевского радиуса в интервале изменения плотности на 4 порядка.

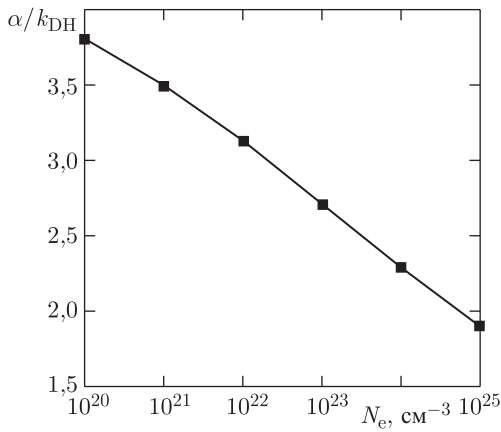


Рис. 5. Параметр APEX α в единицах обратной дебаевской длины экранирования k_{DH} как функция плотности для водородоподобных ионов Ag при температуре 800 эВ, согласно [59]

Для описания поля в нейтральной точке подход APEX был переформулирован [35]. В этом случае условие типа соотношений (29)–(30) не имеет места. Поэтому для случая нейтральной точки было предложено определять α из условия обращения в нуль второй производной по фурье-переменной k при $k = 0$ от любого из членов, кроме первого, специальным образом перенормированного кластерного разложения [35]. Если же вернуться к заряженной точке, то было показано, что новое соотношение можно привести к прежнему виду [35].

Следует остановиться отдельно на поведении $W(\beta)$ в пределе больших Γ_i . Дело в том, что в этом случае функция распределения должна приближаться к гауссовой, описывающей малые отклонения от равновесных положений частиц в области кристаллизации $\Gamma_i \sim 150$. В этом случае, асимптотика функции распределения должна отличаться

от асимптотики ближайшего соседа (NN) [19, 30]. Имеющиеся явные результаты пока разноречивы и не позволяют прояснить этот вопрос, поскольку современные методы моделирования *ab initio* — молекулярной динамики (MD) [59, 77, 81–87, 111–114] и Монте-Карло [27–30] имеют слишком большую ошибку для таких больших значений поля.

По-видимому это обстоятельство является причиной того, что многие авторы упорно пытаются навязывать и в этих условиях асимптотику ближайшего соседа для описания хвоста функций распределения микрополя при больших значениях приведённого поля, что явно противоречит простым физическим соображениям, реализованным ещё давно Майером [36].

Действительно, при моделировании сильно неидеальной плазмы, при значениях ионного параметра неидеальности 100–150, наблюдалось явление кристаллизации [8]. Это означает, что парная корреляционная функция должна иметь дополнительные максимумы на масштабах, соответствующих ближнему и дальнему порядку. Кроме того, должна возникать выраженная анизотропия. Это и приводит к появлению функции распределения, отвечающей малым отклонениям частиц от равновесных положений [36].

Справедливости ради следует отметить, что согласно утверждениям авторов APEX воспроизводит в пределе $\Gamma_i \gg 1$ гауссово распределение [36], хотя в опубликованных работах, насколько нам известно, этот вопрос и не рассматривался ¹⁾.

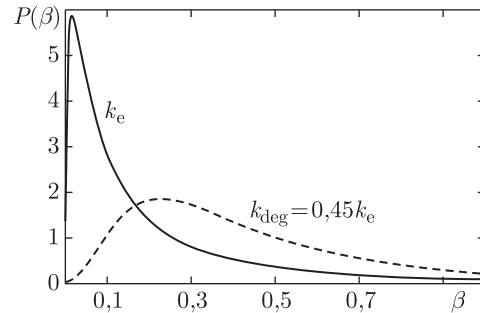


Рис. 6. Функции распределения микрополя $P(\beta)$ в заряженной точке, $Z_0 = Z_1 = 1$, с учётом (штриховая линия) и без учёта (сплошная линия) эффектов вырождения электронов ($N_e = 10^{24} \text{ см}^{-3}$, $T_e = 5 \text{ эВ}$ согласно APEX [34], $k_e \equiv r_{De}^{-1}$, k_{deg} — обратная длина экранирования электронами с учётом вырождения)

На рис. 6 показано влияние вырождения электронов на функцию распределения ионного микрополя в рамках последней версии APEX [34].

В заключение этого параграфа следует констатировать, что, несмотря на несомненный успех

¹⁾ J. W. Dufty, частное сообщение (1995).

применения, APEx представляет собой, по-сути, *ad hoc* полуэмпирический метод, воспроизведение которого без помощи его авторов практически затруднительно.

V.2.7. Метод функционала плотности. Наиболее близкий к обычным термодинамическим представлениям теоретический подход к построению функций распределения микрополя в плазме был предложен в работах Дарма–Вардана и Франсуа Перо [37, 38]. Эти работы основаны на обобщении методов локального функционала плотности Кона и Шама (LDFT) [93, 94] на конечные температуры. Этим авторам принадлежит заслуга ряда основополагающих исследований, сделавших возможным регулярное применение LDFT в плазме (см., например, [95–100]).

Физическая идея этого подхода заключается в использовании такого самосогласованного описания плотной плазмы, которое бы отражало влияние на её свойства квантовых характеристик составляющих её свободных электронов, с произвольной степенью вырождения, и не полностью ионизованного остова полевых ионов и собственно состояния излучателя, определяемого одновременно и самосогласованно с функциями корреляции.

Требование самосогласованности в какой-то мере соответствует решению кинетической задачи, дающей ответ на вопрос какой парциальной концентрацией, температурой и эффективным зарядом обладает тот или иной компонент плазмы при заданных температуре и концентрации свободных электронов. Именно, опираясь на эту исходную информацию, строятся функции распределения в других не самосогласованных подходах. Ясно, что самосогласованный подход будет гораздо сложнее из-за необходимости искать одновременно с функцией распределения и распределение электронной плотности, эффективный заряд и различные корреляционные функции.

Область параметров плазмы, на которую претендует такое описание, соответствует большим значениям электронного параметра неидеальности $\Gamma_e \gg 1$ и сильной электрон-ионной корреляции, обусловленной влиянием связанных электронных состояний излучателя и полевых ионов, но при этом значениям ионного параметра неидеальности в основном меньше единицы $\Gamma_i < 1$.

Собственно **вариационные** методы локального функционала плотности состоят в нахождении самосогласованного распределения электронной плотности одновременно с решением уравнения Шрёдингера для определения волновых функций и уровней энергии в потенциале, который в свою очередь является функционалом распределения электронной плотности [37], [93–94].

Численная реализация подхода осуществляется в так называемой корреляционной сфере

конечного радиуса. Это напоминает положения модели среднего иона (MIP) (Mean Ion Plasma model), предполагающей ограниченность размера ионной сферы, в которой выполняется условие квазинейтральности. На всю эту процедуру принято ссылаться как на решение уравнения DFT-Шрёдингера [93].

В [37] далее это распределение электронной плотности используется при решении уравнения Орнштейна–Цернике в гиперцепном приближении [6–11] (когда так называемая «мостиковая функция» (bridge function) полагается равной нулю) для вычисления ион-ионных функций корреляции $g_{ii'}(r)$.

Эти функции корреляции затем подставляются в двухчленное кластерное разложение типа Баранже–Мозера [21] для вычисления логарифма характеристической функции распределения микрополя с некоторыми уточняющими модификациями, связанными с возможностью частичного суммирования членов цепной структуры от более высоких порядков в так называемом «приближении взвешенного суммирования цепных вкладов» (WSCA) [37]. Это уточнение функционально выражается в появлении мажорирующего множителя у квадратичного по плотности члена в выражении Баранже–Мозера для логарифма характеристической функции распределения [37].

Принципиальными моментами этого подхода [37] являются: 1) выбор схемы кластерного разложения Баранже–Мозера, которая допускает обобщение на квантовый случай в отличие от ограниченной классическим приближением схемы Хупера; 2) критика выбора потенциалов типа Юкавы для описания парного взаимодействия в плазме; 3) определение $g_{ii'}(r)$ с помощью специальной самосогласованной процедуры в рамках гиперцепного приближения; 4) способ задания электрического поля, создаваемого в начале координат ионом с зарядом Z_B , в соответствии с точным результатом псевдопотенциальной теории второго порядка:

$$E(r) = \frac{Z_B}{r^2} + \frac{1}{r^2} \int_0^r \bar{n} [g_{ei}(x) - 1] 4\pi x^2 dx. \quad (33)$$

Выражение для $E(r)$ удобно представить в виде

$$E(r) = Z_B \frac{\bar{q}(r)}{r^2}, \quad (34)$$

$$\bar{q}(r) = 1 - \frac{1}{Z_B} \int_0^r 4\pi x^2 \Delta n(x) dx, \quad (35)$$

$$n(x) = \bar{n} [g_{ei}(x) - 1],$$

Последнее из уравнений определяет полный нелинейный избыток электронной плотности вокруг иона B , включающий обмен и корреляции

и который находится из решения уравнения DFT-Шрёдингера [37], [93–94]. Этот всплеск электронной плотности вокруг иона определён относительно уровня однородного нейтрализующего фона свободных электронов.

Следует отметить, что ионизационное равновесие в DFT [37–38], [93–94] не подчиняется уравнению Саха, поскольку корректным условием термодинамического равновесия является минимизация свободной энергии. К такому же выводу годом позднее пришли Хаммер и Михалас при анализе влияния микрополей на уравнение состояния [126].

В тоже время неясно, не кроется ли здесь одна из слабых сторон этого подхода, состоящая в том, что излучатель или полевой ион «конечного» размера помещён в однородный электронный фон, но при этом плазменные эффекты, такие как понижение потенциала ионизации и кинетика установления равновесия с непрерывным спектром не включены в описание заселения и реализацию связанных электронных состояний верхних уровней, как это пытаются сформулировать Хаммер и Михалас [126].

По-видимому, как можно судить по оригинальной формулировке [37–38], [93–94], способность DFT описывать неравновесные состояния плазмы со сложным химическим или ионизационным составом и разной температурой ионной и электронной подсистем представляется сомнительной.

В уравнении для электрического поля учитывается экранировка только одного из ионов (полевого или излучателя), так как по утверждению авторов учёт аналогичных членов для второго иона является превышением точности для используемого ими второго порядка псевдопотенциальной теории. Важно подчеркнуть, что электрическое поле, задаваемое выписанными выше уравнениями, в квантовом случае не может быть приравнено как в классическом пределе градиенту (с обратным знаком) парного потенциала ион-ионного взаимодействия, так как в этих условиях этот градиент будет включать неэлектростатические члены связанные с обменом и другими чисто квантовыми эффектами. В этой связи в [37] продемонстрировано, что использование парного эффективного потенциала типа Юкавы даёт неудовлетворительные результаты.

Данный подход оперирует следующими величинами: эффективным зарядом полевых ионов \bar{Z} , их средней плотностью $\bar{\rho}$ и средней плотностью

свободных электронов \bar{n} , связанных условием квазинейтральности:

$$\bar{n} = \bar{Z}\bar{\rho}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 \bar{n} = 1, \quad (36)$$

где r_s имеет смысл радиуса электронной сферы. Приведённое и нормальное поля определяются выражениями

$$\bar{E} = \frac{E}{E_0}, \quad E_0 = \frac{Z}{r_0^2}, \quad \frac{4}{15}(2\pi)^{3/2} r_0^3 \bar{n} = 1, \quad (37)$$

$$r_0 = 0,9991178 r_s, \quad (38)$$

где Z представляет собой заряд ядра полевых ионов ¹⁾.

Функции распределения микрополя зависят от параметра

$$a \equiv r_{mf} = \frac{r_0}{r_{De}} = 0,99912 \sqrt{3\Gamma_e}, \quad (39)$$

$$\Gamma_e = \frac{e^2}{T r_s} \equiv \frac{r_C}{r_s}, \quad (40)$$

где электронный дебаевский радиус r_{De} определяется также на основе средней плотности свободных электронов \bar{n} , а электронный параметр неидеальности Γ_e определён так, как у Хупера, r_C — кулоновский радиус.

Классический ионный плазменный параметр неидеальности задаётся выражением

$$\Gamma = \frac{Z^2 r_C}{r_{ws}}, \quad r_{ws} = \left(\frac{3}{4\pi\bar{\rho}} \right)^{1/3}, \quad (41)$$

где r_{ws} — радиус ячейки Вигнера–Зейтца.

В этой модели Z и \bar{Z} связаны соотношением

$$\bar{Z} = Z - \bar{n}_b, \quad (42)$$

где \bar{n}_b число связанных электронов на ион, вычисляемое на основе DFT подхода.

DFT-функции распределения микрополя в отличие от функций распределения в классической плазме зависят не только от параметра a , но и по крайней мере от параметра $\bar{T} = T/T_F$, где T_F — температура, соответствующая энергии Ферми:

$$kT_F = E_F = \frac{1}{2}(3\pi^2\bar{n})^{2/3} \text{ а.е.}, \quad (43)$$

Кроме того, степень неидеальности по мнению авторов [37–38] в квантовом случае более правильно характеризует параметр $\bar{\Gamma}$, определяемый на основе представления о приписываемом каждому

¹⁾ Подобный выбор нормального поля, хотя и допустим в принципе, вызывает по меньшей мере удивление. Более адекватным здравому смыслу было бы

$$E_{0i} = \frac{\bar{Z}}{r_{0i}^2}, \quad \frac{4}{15}(2\pi)^{3/2} r_{0i}^3 \bar{\rho} = 1.$$

иону среднем ионном радиусе \bar{R} таком, что среднее число свободных электронов на один ион \bar{n}_f^i равно

$$\bar{n}_f^i = \frac{4}{3} \pi \bar{R}^3 \bar{n}_f, \quad (44)$$

где \bar{n}_f (или \bar{n}) — плотность свободных электронов в плазме.

С другой стороны,

$$Z = \bar{n}_b + n_f^i, \quad \bar{n}_b = 2 \int_0^{\bar{R}} 4\pi r^2 n_b(r) f_s(r) dr, \quad (45)$$

$$\bar{\Gamma} = \frac{\bar{Z}^2 r_c}{\bar{R}}, \quad (46)$$

где $\bar{\Gamma}$ можно рассматривать как эффективный ионный параметр неидеальности, соответствующий «эквивалентной» классической плазме, $f_s(r)$ — Ферми-фактор, описывающий характер заполнения электронных состояний и зависящий от температуры и химического потенциала. Тем самым величина \bar{Z} или \bar{n}_b также является результатом самосогласованного решения уравнений DFT-Шрёдингера.

В первой работе авторов этого подхода [37], посвящённой построению функций распределения микрополя, для расщепления трёхчастичных корреляций использовалось приближение Кирквуда [6–11]. Эта процедура была дополнена разделением центральной и нецентральной частей взаимодействий в [38] на основе методов, разработанных в работах по описанию квантового эффекта Холла. В частности, это усовершенствование было связано с критикой авторами APEX результатов DFT-подхода для области параметров сильно неидеальной плазмы, где наблюдалось заметное расхождение между предсказаниями APEX и первой версии DFT-подхода [37]. Для иллюстрации этого на рис. 7 приведены результаты DFT-подхода в сравнении с APEX [31, 32] для плазмы алюминия согласно [37]. Любопытно отметить, что данные [31, 32] относятся к так называемому случаю высокочастотной составляющей микрополя, которая описывает распределение кулоновских полей частиц с зарядом Ze [31] или с произвольным составом ионов разного сорта [32], помещённых в однородный нейтрализующий фон электронов. При этом авторы [37] не указали для какого значения Z или \bar{Z} они взяли данные из [31–32].

Однако, как не странно, наиболее уязвимым местом данного подхода является его полная самосогласованность, которая приводит к утрате возможности традиционной идентификации наблюдаемых спектральных переходов. Иными словами в этой версии DFT самосогласованные волновые функции и энергетическая структура спектра излучателя в плазме не помнят соответствующих характеристик свободного излучателя, которые во-

обще говоря и являются инструментами для расшифровки наблюдений.

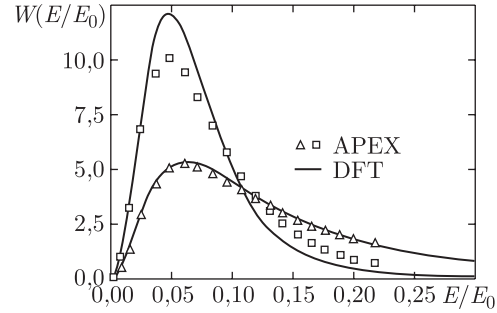


Рис. 7. DFT-функции распределения микрополя $W(E/E_0)$ в заряженной и нейтральной точках, $Z = 0$ и $Z = 1$, в алюминиевой плазме в сравнении с результатами APEX без учета эффектов вырождения электронов [31–32]. Верхние кривые описывают распределения в заряженной точке, а нижние в нейтральной точке ($\bar{\Gamma} = 3,47$, $\bar{\Gamma} = 3,31$, $\bar{T} = 7,624$, $Z_{Al} = 5,178$, $r_s = 3a_0$, $r_{mf} = 0,8$)

Возможно, что причиной этого является и недостаточная точность описания связанных возбуждённых состояний с помощью DFT [37, 38]. Рассматриваемая версия DFT, однако, может быть с успехом использована для вычисления термодинамических характеристик, когда не важна привязка результатов к наблюдаемым свойствам излучения в спектральных линиях.

Кроме того, в этом подходе не совсем ясно как проследить эффективные временные масштабы изменения микрополей, а характер применяемых при его выводе усреднений более соответствует чисто термодинамическим представлениям, и поэтому возникает сомнение в возможности построения с его помощью *мгновенных* функций распределения ионных микрополей. Частично, это связано с самой ориентацией этого метода на описание квантовых эффектов в распределениях микрополя и необходимости возможного переосмысления понятия «мгновенных функций распределения» на этот случай. Однако эта критика касается в равной мере и метода Монте-Карло, и т. д.

По сравнению с другими теоретическими подходами к построению функций распределения микрополя, затронутыми в настоящей работе, этот метод, пожалуй, наиболее трудоёмок и сложен для реализации, поскольку процедура получения решения является очень сложной и громоздкой и требует предварительного сложного вычисления дополнительных вспомогательных функций.

Кроме этого, по своей сути этот метод не даёт универсальных результатов для собственно функций распределения микрополя, так как функция распределения с самого начала зависит от спе-

цифических квантовых свойств полевых ионов и излучателя. Одновременно возникает сомнение в том, насколько адекватны и полны развитые представления о характере и скорости установления равновесия излучателя (пробной частицы) и плазмы. По всей видимости DFT-подход конечно не может претендовать на всю полноту кинетического описания плазмы, которое необходимо для определения плазменных параметров, являющихся исходными в расчётах функций распределения микрополя, и поэтому его самосогласованность в определённом смысле ограничена.

До настоящего времени DFT-расчёты функций распределения микрополя выполнены только для нескольких конкретных случаев и не получили широкого распространения. Автору настоящего обзора неизвестно также существует ли какой-либо доступный для прикладного использования DFT-код расчёта функций распределения микрополя аналогичный, например, APEx, хотя за прошедшие 13 лет после выхода второй работы [38] DFT-подход как метод описания атомных свойств был значительно усовершенствован [97–100].

В то же время в степени адекватности описания с помощью DFT возбуждённых атомных состояний, а, следовательно, и радиационных процессов с их участием не было достигнуто существенного прогресса [99]. Применение DFT для расчёта атомных, молекулярных и химических свойств повсеместно считается в настоящее время весьма эффективным с точки зрения универсальности, простоты, а также высокой скорости проведения соответствующих вычислений на современных компьютерах [100].

V.2.8. Распределения электрических полей коллективных колебаний плазмы.

V.2.8.1. Проблема разделения микрополя на «индивидуальную» и «коллективную» составляющие. Первые работы, затрагивающие проблему распределения микрополей коллективных колебаний, основывались на изотропном случае и очевидном соображении, что как индивидуальная так и коллективная составляющие электрического поля являются следствием одного и того же гамильтониана заряженных частиц плазмы [39]. Поэтому делались попытки, следуя Бому и Пайнсу [24], с помощью канонических преобразований переменных разделить систему на две слабо взаимодействующие подсистемы, которые можно было бы рассматривать независимо [16, § 2], [39–40].

Полная функция распределения $W(\mathbf{F})$ суммарного микрополя \mathbf{F} при условии одинаковости характерных временных масштабов их изменения

и их аддитивности тогда выражается в виде их свёртки [39–41]:

$$W(\mathbf{F}) = \int W_c(\mathbf{F} - \mathbf{F}_i) W_i(\mathbf{F}_i) d\mathbf{F}_c d\mathbf{F}_i, \quad (47)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_c + \mathbf{F}_i,$$

где $W_c(\mathbf{F})$, $W_i(\mathbf{F})$ функции распределения коллективной \mathbf{F}_c и индивидуальной \mathbf{F}_i составляющих микрополя, соответственно. При этом функция распределения индивидуальной составляющей, более или менее, приближается к функции типа Баранже–Мозера, в то время как функция распределения микрополей коллективной составляющей практически является гауссовой [39].

Однако, в конечном счёте окончательный результат такого подхода оказывается зависящим от выбора феноменологического параметра, контролирующего разделение подсистем, удовлетворительные способы точного определения которого так и не были найдены [24, 39–40].

Определение этого параметра вызывало определённые трудности ещё и у Бома и Пайнса [24]. Во-первых, это скорее не параметр, а функция в пространстве волновых векторов колебаний \mathbf{k} , а во-вторых, возможность такого разделения справедлива только для весьма узкой области плазменных параметров [24]. Тем самым эта процедура выделения коллективных переменных не является регулярной и универсальной.

Несмотря на то, что в двух публикациях (см. § 2 [16], [40]) было продекларировано, что такое разделение якобы было проведено после двукратных канонических преобразований, там не содержится какой-либо явной и доказательной демонстрации этого утверждения. Эти трудности конечно обусловлены сильным взаимодействием между подсистемами, когда, например, использование таких формальных методов как метод проекционных операторов Цванциха не может быть строго обоснованно, а соответствующие подсистемы квазичастиц, «одетых взаимодействием друг с другом», не удаётся обоснованно выделить путём преобразований исходного Гамильтониана (см., например, [13, 66, 77]).

Исходя из здравого смысла, разделение на «коллективную» и «индивидуальную» подсистемы должно было быть возможно тогда, когда резонансное взаимодействие плазменных волн с частицами плазмы не существенно [5, 41, 68]. Поэтому для этих специально оговорённых случаев фактически *бездоказательно* принято считать, что существуют две практически независимые и невзаимодействующие подсистемы плазменных волн и квазичастиц, для которых можно ввести независимо распределения микрополей. По сути это означает построение функции распределения коллективных колебаний на основе независимых

моделей. Очевидно, что вопрос о построении функции распределения коллективных колебаний имеет смысл только, если выполняется условие их квазистатичности или большой глубины модуляции:

$$\frac{dE_0}{\hbar} \gg \omega_c, \quad (48)$$

где d — дипольный момент излучателя (пробной частицы), E_0 , ω_c — амплитуда колебаний и характерная частота изменения коллективной составляющей электрического микрополя плазмы.

V.2.8.2. Функция распределения Рэлея.

В предположении изотропности, многомодовости, аддитивности и случайности фаз колебаний распределение коллективных микрополей описывается функцией Рэлея [41]:

$$W_c(\mathbf{F}) = 3\sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{F^2}{\langle F^2 \rangle^{3/2}} \exp \left[-\frac{3F^2}{2\langle F^2 \rangle} \right], \quad (49)$$

$$\langle F^2 \rangle = \int_0^\infty F^2 W_c(F) dF. \quad (50)$$

Эта функция известна еще под названием «распределения случайного вектора» и по определению соответствует неполяризованному суммарному полю колебаний.

В одномерном случае это распределение имеет вид

$$W_c(F) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\langle F^2 \rangle^{1/2}} \exp \left[-\frac{F^2}{2\langle F^2 \rangle} \right], \quad (51)$$

и тогда поле колебаний имеет определённую поляризацию.

V.2.8.3. Функция распределения регулярных колебаний. Для линейно поляризованного одномодового синусоидального поля можно также ввести мгновенную функцию распределения [42–43] в так называемом динамическом случае, когда частота прецессии много больше частоты осцилляций Ω и обратного времени жизни состояния $\tau_{\text{эф}}^{-1}$:

$$\frac{dE_0}{\hbar} \gg \Omega \gg \tau_{\text{эф}}^{-1}. \quad (52)$$

Эта функция распределения имеет вид [39–41]

$$W_c(F) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{E_0^2 - F^2}}, \quad (53)$$

где E_0 — амплитуда синусоидальных колебаний.

V.2.9. Совокупные функции распределения микрополей. Во многих задачах информация только о распределении вектора электрического микрополя оказывается недостаточной, и необходимо рассматривать намного более сложные совместные или совокупные

функции распределения одновременно сразу нескольких скалярных, векторных или тензорных случайных переменных [18, 19], [44–60, 63–67]. Эти переменные могут иметь и некоторые ограничения на область своего изменения, как, например, происходит в АРЕХ. По-видимому, первые работы, в которых рассматривались совокупные функции распределения в идеальном газе кулоновских (гравитирующих) частиц применительно к задачам звёздной динамики принадлежат Чандрасекару и Фон Нейману [18, 19].

V.2.9.1. Функция распределения микрополя и его пространственных производных. Рассмотрим сначала низкочастотную ионную совокупную функцию распределения,

$$W \left(\mathbf{F}; \left\{ \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \right\} \right),$$

вектора ионного электрического микрополя \mathbf{F} и его пространственных производных $\partial F_i / \partial x_k$, образующих симметричный тензор второго порядка, следуя [44–53] (сравните с [54–55]). След этого тензора не равен нулю для экранированных ионов, но обращается в нуль для случая кулоновского поля. Величины аргументов образованы суммированием соответствующих значений от отдельных полевых ионов, т. е. выполняется условие аддитивности:

$$\mathbf{F} = \sum_j \mathbf{F}_j, \quad \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} = \sum_j \frac{\partial (\mathbf{F}_j)_\alpha}{\partial x_\beta}. \quad (54)$$

В общем виде это достаточно сложная функция в 8-мерном пространстве переменных — 3-х компонент вектора электрического поля и 5 независимых компонент симметричного тензора второго ранга.

Предположим произвольный ионизационный состав плазмы, для которого условие квазинейтральности имеет вид

$$N = N_e = \sum_s Z_s N_s, \quad (55)$$

где Z_s , N_s — заряд и парциальная концентрация полевого иона сорта s соответственно.

Общее выражение для искомой совокупной функции распределения тогда можно представить в виде

$$W \left(\mathbf{F}; \left\{ \frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \right\} \right) = \frac{1}{(2\pi)^9} \int d^3\mathbf{p} \prod_{m=1}^6 \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ d\sigma_m \times \right. \\ \left. \times \exp \left[-i\mathbf{p}\mathbf{F} - i \sum_{m=1}^6 \sigma_m \left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\beta} \right)_m \right] A(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) \right\}. \quad (56)$$

Для характеристической функции распределения $A(\mathbf{k})$ справедливо следующее общее экспоненциальное представление:

$$A(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) = \exp[-N \cdot C(\mathbf{p}; \{\sigma_m\})]. \quad (57)$$

Используя обобщение кластерного разложения Баранже–Мозера [44–49] (сравните с [54–55]) на случай произвольного состава плазмы, показатель экспоненты характеристической функции можно представить с точностью до членов второго порядка по плотности в следующей записи:

$$C(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) = C^{(0)}(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) - \frac{N}{2!} C^{(1)}(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}), \quad (58)$$

$$C^{(0)}(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) = \sum_s C_s \int g_{sr}(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}; \{\sigma_m\}) d^3\mathbf{r}, \quad (59)$$

$$C^{(1)}(\mathbf{p}; \{\sigma_m\}) = \sum_{s,s'} C_s C_{s'} \int d^3\mathbf{r}_1 \times \\ \times \left\{ \int d^3\mathbf{r}_2 \varphi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}_1; \{\sigma_m\}) \varphi_{s'}(\mathbf{p}; \mathbf{r}_2; \{\sigma_m\}) \times \right. \\ \left. \times [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - g_{sr}(\mathbf{r}_1) g_{s'r}(\mathbf{r}_2)] \right\}, \quad (60)$$

$$\varphi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}; \{\sigma_m\}) = 1 - \exp[i\Phi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}; \{\sigma_m\})], \quad (61)$$

$$\Phi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}; \{\sigma_m\}) = \mathbf{p} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \sum_{m=1}^6 \sigma_m \left(\frac{\partial(\mathbf{E}_s)_\alpha}{\partial r_\beta} \right)_m. \quad (62)$$

Здесь $C_s \equiv N_s/N$, $g_{sr}(\mathbf{r})$ — парная корреляционная функция полевого иона сорта s с зарядом Z_s и пробного иона с зарядом Z_0 , помещённого в начало системы координат, $g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ парная корреляционная функция полевых ионов между собой с зарядом Z_s и $Z_{s'}$ в поле пробного иона с зарядом Z_0 , $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$ — элементарное электрическое поле, создаваемое любым отдельным полевым ионом (квазичастицей) сорта « s » в начале системы координат. Это поле определяется эффективным потенциалом взаимодействия для этого сорта частиц в плазме и может быть представлено следующими уравнениями:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = -eZ_s \frac{\mathbf{r}}{r^3} [1 - \kappa_s(r)], \quad (63)$$

$$\text{div } \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = \frac{eZ_s}{r^2} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} - 4\pi eZ_s \delta(\mathbf{r}), \\ \oint_{V \rightarrow \infty} \text{div } \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0. \quad (64)$$

Последнее уравнение следует из свойств функции экранировки $\kappa_s(r)$, связанных с её определением: $\kappa_s(0) = 0$, $\kappa_s(\infty) = 1$. Так, что избыток заряда свободных электронов вокруг иона Z_s определяется выражением

$$\delta n_e^{(s)}(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{Z_s}{r^2} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r}. \quad (65)$$

Тогда компоненты тензора неоднородности элементарного электрического поля определяются уравнениями

$$G_{ki}^{(s)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial(\mathbf{E}_s)_k}{\partial x_i} = \frac{eZ_s}{r^5} [3x_i x_k - \delta_{ik} r^2] \times \\ \times \left[1 - \kappa_s(r) + \frac{r}{3} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} \right] + \frac{\delta_{ik}}{3} \frac{eZ_s}{r^2} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r}. \quad (66)$$

Отсюда следует, что функция экранировки $\kappa_s(r) \geq 0$ может быть найдена, например, на основе последних рецептов DFT-подхода [37, 38], а $G_{ki}^{(s)}(\mathbf{r}) \equiv G_{ik}^{(s)}(\mathbf{r})$. В предположении, что полевые ионы представляют собой голые ядра, уравнения, определяющие распределение связанных электронов, здесь не рассматриваются. Предполагается, что квантовые эффекты [13–16, 37–38, 61] в распределении микрополя не существенны.

Совокупное распределение, полученное выше, даёт мгновенную функцию распределения низкого-частотного индивидуального ионного компонента плазменного микрополя и его пространственных производных, которые по сути определены на временных масштабах τ порядка $\omega_{pe}^{-1} \ll \tau \ll (v_i N_i^{1/3})^{-1}$, где ω_{pe} — плазменная электронная частота, v_i — относительная тепловая скорость ионов по отношению к пробной частице, N_i — полная плотность ионов.

Основные идеи на которых основан этот вывод были выдвинуты Баранже и Мозером и не подверглись существенным изменениям с тех пор, несмотря на определённую разницу в последующих работах [23, 26–67, 77–78] потому, что они присущи микрополевоу формализму.

Важно подчеркнуть, что эффекты поляризации плазмы [44–53], [37–38] (или другими словами появления неоднородности в распределении плотности плазменных электронов) включены в общем виде с самого начала в данное рассмотрение через функцию экранировки и её производные. Интегрирование по \mathbf{F} или по $\partial F_i / \partial x_k$ компонентам приводит к отдельным распределениям поля или тензора неоднородности и, после применения соответствующих приближений, воспроизводит известные ранее результаты.

Одно из самых интересных свойств совокупных распределений следует из рассмотрения их моментов $\langle \partial F_i / \partial x_k \rangle_{\mathbf{F}}$ при заданном значении \mathbf{F} , которые представляют собой средние от $\partial F_i / \partial x_k$ по совокупным распределениям при фиксированном значении вектора \mathbf{F} :

$$W(\mathbf{F}) \left\langle \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right\rangle_{\mathbf{F}} = \\ = \frac{N}{(2\pi)^3} \int \exp[-i\mathbf{p}\mathbf{F}] A(\mathbf{p}) \langle G_{ik}(\mathbf{p}) \rangle d^3\mathbf{p}, \quad (67)$$

$$\langle G_{ik}(\mathbf{p}) \rangle = \langle G_{ik}^{(0)}(\mathbf{p}) \rangle + \langle G_{ik}^{(1)}(\mathbf{p}) \rangle, \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \langle G_{ik}^{(0)}(\mathbf{p}) \rangle &= \sum_s C_s \langle G_{ik}^{(s)}(\mathbf{p}) \rangle, \\ \langle G_{ik}^{(1)}(\mathbf{p}) \rangle &= -\frac{N}{2} \sum_{s,s'} C_s C_{s'} \langle G_{ik}^{(ss')}(\mathbf{p}) \rangle, \end{aligned} \quad (69)$$

$$\langle G_{ik}^{(s)}(\mathbf{p}) \rangle = \int g_{sr}(\mathbf{r}) \exp[i\Phi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r})] G_{ik}^{(s)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \langle G_{ik}^{(ss')}(\mathbf{p}) \rangle &= \\ &= \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - g_{sr}(\mathbf{r}_1) g_{s'r}(\mathbf{r}_2)] \times \\ &\quad \times \{G_{ik}^{(s)}(\mathbf{r}_1) \exp[i\Phi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}_1)] \times \\ &\quad \times (1 - \exp[i\Phi_{s'}(\mathbf{p}; \mathbf{r}_2)]) + G_{ik}^{(s')}(\mathbf{r}_2) \times \\ &\quad \times \exp[i\Phi_{s'}(\mathbf{p}; \mathbf{r}_2)] (1 - \exp[i\Phi_s(\mathbf{p}; \mathbf{r}_1)])\}. \end{aligned} \quad (71)$$

Выражения для первых моментов тензора неоднородности могут быть представлены через функции микрополя в обобщённом виде [43–46, 50]:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{F}) \left\langle \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right\rangle_{\mathbf{F}} &= \\ &= N \sum_s C_s \int g_{sr}(\mathbf{r}) G_{ik}^{(s)}(\mathbf{r}) W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} - \\ &\quad - \frac{N}{2} \sum_{ss'} C_s C_{s'} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - \\ &\quad - g_{sr}(\mathbf{r}_1) g_{s'r}(\mathbf{r}_2)] \{G_{ik}^{(s)}(\mathbf{r}_1) \times \\ &\quad \times [W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1)) - W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1) - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2))] + \\ &\quad + G_{ik}^{(s')}(\mathbf{r}_2) [W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2)) - \\ &\quad - W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1) - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2))]\}. \end{aligned} \quad (72)$$

Для получения выражений, которые поддаются численным расчётам, необходимо прибегнуть к дополнительным упрощениям и приближениям, касающимся корреляционных функций, в приведённых выше общих формулах. Для этого предполагается, что парная корреляционная функция зависит только от модуля разности радиусов-векторов частиц, и используется приближение Кирк-

вуда [6–9] для расщепления трёхчастичных корреляций, что даёт [46–49, 67]

$$g_{sr}(\mathbf{r}) \equiv g_{sr}(r), \quad (73)$$

$$\begin{aligned} g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) &\simeq g_{ss'}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) g_{sr}(r_1) g_{s'r}(r_2), \\ h_{ss'}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) &\equiv g_{ss'}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1. \end{aligned} \quad (74)$$

Тогда можно получить следующие общие представления корреляционных функций в виде рядов по гармоникам:

$$\begin{aligned} h_{ss'}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos[\widehat{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2}]) h_{ss'}(n; r_1; r_2), \end{aligned} \quad (75)$$

$$h_{ss'}(n; r_1; r_2) = \int_0^{\infty} k^2 j_n(kr_1) j_n(kr_2) h_{ss'}(k) dk, \quad (76)$$

$$h_{ss'}(k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) h_{ss'}(r) d^3\mathbf{r}. \quad (77)$$

Здесь $P_n(z)$ — полиномы Лежандра, зависящие от косинуса угла между векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , а $j_n(y)$ — сферические функции Бесселя.

Это позволяет упростить общие результаты, выписанные выше, и получить, например, для функции распределения значений приведённого микрополя $\beta \equiv F/F_0$ (где F_0 величина нормального микрополя [17]), более общие выражения, чем были известны ранее [21] (сравните с [62, 134]):

$$\begin{aligned} W(\mathbf{F}) &= 4\pi F^2 W(F), \quad A(\mathbf{p}) = A(\rho), \\ F_0 &= \Lambda e N^{2/3}, \quad \Lambda \equiv 2\pi(4/15)^{2/3}, \end{aligned} \quad (78)$$

$$W(\beta) = \frac{2\beta}{\pi} \int_0^{\infty} k \sin k\beta A(k) dk, \quad (79)$$

$$A(k) = \exp\{-[\Psi_0(k) + \Psi_1(k)]\},$$

$$\Psi_0(k) = \frac{4\pi}{\Lambda^{3/2}} \sum_s C_s I_s(k), \quad (80)$$

$$\Psi_1(k) = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^3} \sum_{ss'} C_s C_{s'} I_{ss'}(k), \quad r_0 \equiv \sqrt{\frac{e}{F_0}},$$

$$I_s(k) = \int_0^{\infty} dx x^2 g_{sr}(r_0 x) \left\{ 1 - \frac{\sin k\varepsilon_s(x)}{k\varepsilon_s(x)} \right\}, \quad (81)$$

$$\varepsilon_s(x) = \frac{Z_s}{x^2} [1 - \varkappa_s(r_0 x)],$$

$$\begin{aligned}
I_{ss'}(k) = & \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \left\{ x_2^2 g_{sr}(r_0 x_1) \times \right. \\
& \times g_{s'r}(r_0 x_2) \sum_{n=0}^\infty (-1)^n (2n+1) \times \\
& \times \{ j_n[\varepsilon_s(x_1)] - \delta_{0n} \} \{ j_n[\varepsilon_{s'}(x_2)] - \delta_{0n} \} \times \\
& \times h_{ss'}(n; r_0 x_1; r_0 x_2) \left. \right\}. \quad (82)
\end{aligned}$$

Здесь функция $\Psi_1(k)$ описывает ион-ионные корреляции.

Явное представление для функции распределения позволяет получить аналитические выражения для первых моментов тензора неоднородности при фиксированном значении вектора ионного электрического микрополя, описывающие его фундаментальные свойства:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial F_X}{\partial X} \right\rangle_{\mathbf{F}} = & -\frac{2\pi N e}{3} \left\{ B_D(\beta) \times \right. \\
& \times \left[P_2(\cos \vartheta) - P_2^{[2]}(\cos \vartheta) \frac{\cos 2\varphi}{2} \right] - 2B_{D0}(\beta) \left. \right\}, \quad (83)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial F_Y}{\partial Y} \right\rangle_{\mathbf{F}} = & -\frac{2\pi N e}{3} \left\{ B_D(\beta) \times \right. \\
& \times \left[P_2(\cos \vartheta) + P_2^{[2]}(\cos \vartheta) \frac{\cos 2\varphi}{2} \right] - 2B_{D0}(\beta) \left. \right\}, \quad (84)
\end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{\partial F_Z}{\partial Z} \right\rangle_{\mathbf{F}} = \frac{4\pi N e}{3} \{ B_D(\beta) P_2(\cos \vartheta) + B_{D0}(\beta) \}, \quad (85)$$

$$\left\langle \frac{\partial F_X}{\partial X} \right\rangle_{\mathbf{F}} = \frac{\pi N e}{3} B_D(\beta) P_2^{[2]}(\cos \vartheta) \frac{\sin 2\varphi}{2}, \quad (86)$$

$$\left\langle \frac{\partial F_Z}{\partial X} \right\rangle_{\mathbf{F}} = \frac{2\pi N e}{3} B_D(\beta) P_2^{[1]}(\cos \vartheta) \cos \varphi, \quad (87)$$

$$\left\langle \frac{\partial F_Z}{\partial Y} \right\rangle_{\mathbf{F}} = \frac{2\pi N e}{3} B_D(\beta) P_2^{[1]}(\cos \vartheta) \sin \varphi, \quad (88)$$

где ϑ и φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{F} в лабораторной декартовой системе XYZ , $P_n^{[m]}(x)$ — обобщённые полиномы Лежандра.

Появление здесь универсальной функции $B_{D0}(\beta)$ обусловлено поляризационными эффектами.

Универсальные функции $B_D(\beta)$ и $B_{D0}(\beta)$ с учётом ион-ионных корреляций определяются выра-

жениями, в которых вклад членов с верхним индексом (1) связан с ион-ионными корреляциями:

$$B_D(\beta) = B_D^{(0)}(\beta) + B_D^{(1)}(\beta), \quad (89)$$

$$B_{D0}(\beta) = B_{D0}^{(0)}(\beta) + B_{D0}^{(1)}(\beta),$$

$$B_D^{(0)}(\beta) = \frac{12}{\pi} \frac{\beta^2}{W(\beta)} \sum_s C_s Z_s b_s(\beta), \quad (90)$$

$$B_D^{(1)}(\beta) = -\frac{12}{\pi} \frac{\beta^2}{W(\beta)} \sum_{ss'} C_s C_{s'} b_{ss'}(\beta),$$

$$B_{D0}^{(0)}(\beta) = \frac{2}{\pi} \frac{\beta^2}{W(\beta)} \sum_s C_s Z_s b_s^{(0)}(\beta), \quad (91)$$

$$B_{D0}^{(1)}(\beta) = -\frac{2}{\pi} \frac{\beta^2}{W(\beta)} \sum_{ss'} C_s C_{s'} b_{ss'}^{(0)}(\beta).$$

Функции, определяющие первые члены разложения и связанные с квадрупольным тензором $b_s(\beta)$ и скаляром $b_s^{(0)}(\beta)$, соответственно, могут быть преобразованы к следующему виду:

$$b_s(\beta) = \int_0^\infty k^2 A(k) j_2(k\beta) \Phi_s(k) dk, \quad (92)$$

$$b_s^{(0)}(\beta) = \int_0^\infty k^2 A(k) j_0(k\beta) \Phi_s^{(0)}(k) dk, \quad (93)$$

где в подынтегральные выражения входят фурье-компоненты тензора неоднородности полевого иона сорта « s » $\Phi_s(k)$ и его следа $\Phi_s^{(0)}(k)$:

$$\Phi_s(k) = \int_0^\infty x^2 g_{sr}(r_0 x) j_2[k\varepsilon_s(x)] \Phi_s(x) dx, \quad (94)$$

$$\begin{aligned}
\Phi_s^{(0)}(k) = & 4\pi \int_0^\infty x^2 g_{sr}(r_0 x) j_0[k\varepsilon_s(x)] \times \\
& \times \{ r_0^3 \delta n_e^{(s)}(r_0 x) / Z_s \} dx, \quad (95)
\end{aligned}$$

$$\Phi_s(x) \equiv \frac{1}{x^3} \left[1 - \varkappa_s(r_0 x) + \frac{x}{3} \frac{\partial \varkappa_s(r_0 x)}{\partial x} \right], \quad (96)$$

Функции следующего порядка $b_{ss'}(\beta)$ и $b_{ss'}^{(0)}(\beta)$, обусловленные ион-ионными корреляциями, в этих же обозначениях удобно представить в следующей форме

$$b_{ss'}(\beta) = \int_0^\infty k^2 A(k) j_2(k\beta) b_{ss'}(k) dk, \quad (97)$$

$$b_{ss'}^{(0)}(\beta) = \int_0^\infty k^2 A(k) j_0(k\beta) b_{ss'}^{(0)}(k) dk, \quad (98)$$

где соответствующие фурье-компоненты корреляционных вкладов представлены в виде рядов:

$$b_{ss'}(k) = \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \int_0^{x_1} \{x_2^2 g_{sr}(r_0 x_1) \times \\ \times g_{s'r}(r_0 x_2) b_{ss'}(k; x_1; x_2)\} dx_2, \quad (99)$$

$$b_{ss'}(k; x_1; x_2) = \\ = Z_s \Phi_s(x_1) \left\{ j_2[k\varepsilon_s(x_1)] h_{ss'}(0; r_0 x_1; r_0 x_2) - \right. \\ \left. - \sum_{n=0}^\infty (-1)^n (2n+1) \left[\left(\frac{3n(n-1)}{2k^2 \varepsilon_s^2(x_1)} - 1 \right) \times \right. \right. \\ \left. \times j_n[k\varepsilon_s(x_1)] + \frac{3}{k\varepsilon_s(x_1)} j_{n+1}[k\varepsilon_s(x_1)] \right] \times \\ \left. \times j_n[k\varepsilon_{s'}(x_2)] h_{ss'}(n; r_0 x_1; r_0 x_2) \right\}, \quad (100)$$

$$b_{ss'}^{(0)}(k) = \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \times \\ \times \int_0^{x_1} \{x_2^2 g_{sr}(r_0 x_1) g_{s'r}(r_0 x_2) b_{ss'}^{(0)}(k; x_1; x_2)\} dx_2, \quad (101)$$

$$b_{ss'}^{(0)}(k; x_1; x_2) = 4\pi r_0^3 \delta n_e(r_0 x_1) \left\{ j_0[k\varepsilon_s(x_1)] \times \right. \\ \times h_{ss'}(0; r_0 x_1; r_0 x_2) - \sum_{n=0}^\infty (-1)^n (2n+1) \times \\ \times j_n[k\varepsilon_s(x_1)] j_n[k\varepsilon_{s'}(x_2)] h_{ss'}(n; r_0 x_1; r_0 x_2) \left. \right\}. \quad (102)$$

Теперь полезно указать подстановки для получения предыдущих результатов [21] в линеаризованном приближении Дебая–Хюккеля для корреляционных функций полевых ионов из выражений, приведённых выше:

$$\kappa_s(r_0 x) \rightarrow \kappa_s^D(x) \equiv 1 - \exp[-ax](1+ax), \\ a \equiv \frac{r_0}{r_D}, \quad r_D \equiv \sqrt{\frac{T_e}{4\pi e^2 N_e}}, \quad (103)$$

$$g_{sr}(r_0 x) \rightarrow \exp \left[-Z_0 Z_S \Theta a^2 \frac{\Lambda^{3/2}}{4\pi} \frac{\exp(-ax)}{x} \right], \\ \Theta \equiv \frac{T_e}{T_i}, \quad (104)$$

$$h(n; x_1; x_2) \rightarrow -\Theta a^3 \frac{\Lambda^{3/2}}{4\pi} \cdot f_n^>(ax_1) \cdot f_n^<(ax_2), \quad (105)$$

$$f_n^>(z) \equiv (-1)^n z^n \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \frac{e^{-z}}{z}, \\ f_n^<(z) \equiv z^n \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \frac{\sinh(z)}{z}, \quad (106)$$

В этих формулах использованы традиционные обозначения из оригинальных работ [21, 22, 62, 134], а T_i, T_e — ионная и электронная температуры соответственно.

После проведения указанных упрощений при одном сорте полевых ионов результаты (78)–(82) воспроизводят результаты Баранже–Мозера для низкочастотной ионной компоненты функции распределения плазменных микрополей.

На рис. 8 приведены функции Баранже–Мозера $W(\beta)$ для нескольких значений a , рассчитанные по формулам данного раздела в заряженной точке и их сравнение с результатами расчётов методом Монте-Карло. Следует отметить, что непосредственное вычисление общих совокупных функций распределения представляет значительные трудности даже для современных супермощных компьютеров. Кроме того, часто не удаётся полностью определить эти функции. Поэтому характеристика этих функций с помощью определения их моментов разного порядка по различным переменным является наиболее доступной процедурой. В практическом применении важно иметь

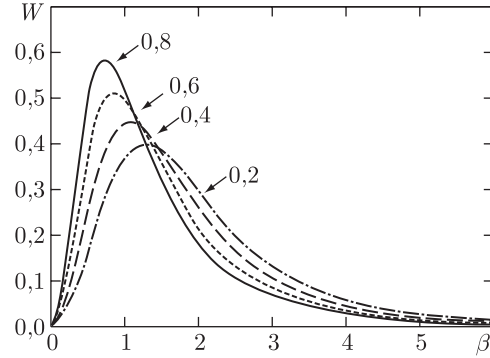


Рис. 8. Функция распределения микрополя $W(\beta)$ в заряженной точке $Z_r = 1$ в смеси полевых ионов с зарядами $Z = 1$ [49]. Здесь цифры у стрелок — соответствующие значения a . Результаты расчётов методом Монте-Карло с высокой точностью совпадают с соответствующими функциями распределения Баранже–Мозера

в виду, что даже в случае вычисления простейших функций распределения, зависящих только от модуля приведённого микрополя, существуют известные трудности с возникновением осцилляций в результатах при малых и особенно больших β , обусловленных фурье-преобразованием. Именно поэтому наиболее распространённый метод включения различных функций распределения микрополей в расчёты связан с использованием их таб-

лиц. Как правило при вычислении сумм членов с ион-ионными корреляциями сходимость довольно быстрая, и вполне достаточно учитывать 3–4 первых члена суммы [20–22].

На рис. 9 приведена иллюстрация универсальной функции $B_{D0}(\beta)$ для различных значений параметра a в заряженной точке, $Z_r = Z_1 = 1$, согласно [49]. Штриховыми линиями представлены результаты вычислений с использованием двух первых членов кластерного разложения и трёх членов разложения по l . Приводится также результат для распределения ближайшего соседа $2\beta^{3/2}$. Сплошными линиями представлены результаты вычислений методом Монте-Карло.

На рис. 10 приведена иллюстрация универсальной функции $B_{D0}(\beta)$ для различных значений параметра a в заряженной точке, $Z_r = Z_1 = 1$, согласно [49] аналогично $B_D(\beta)$. Использованы два первых члена кластерного разложения и три члена разложения по l . Сплошными линиями представлены результаты вычислений методом Монте-Карло. (см. [49]).

Анализ асимптотики $B_{D0}(\beta)$ при малых β обнаруживает, что эта функция стремится к константе при $\beta \rightarrow 0$. Кроме того, из графиков оче-

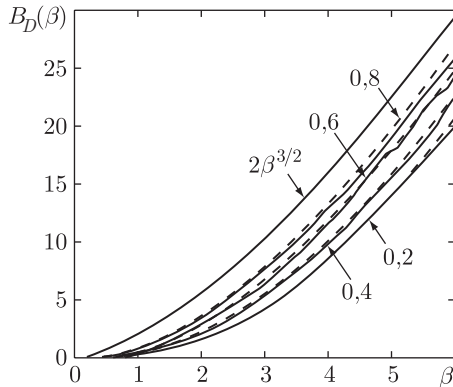


Рис. 9. Универсальные функции распределения B_D в заряженной точке, $Z_r = Z_1 = 1$ [49]

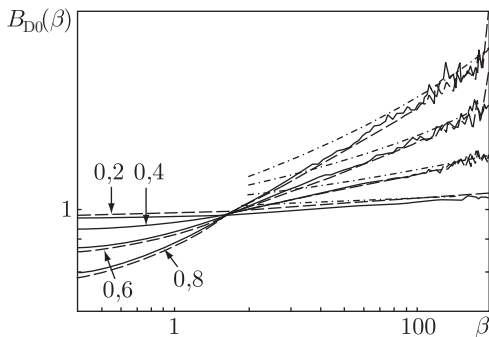


Рис. 10. Универсальные функции распределения B_{D0} в заряженной точке, $Z_r = Z_1 = 1$ [49]

видно наличие, вообще говоря, другой константы при больших β в асимптотике. Эти свойства имеют принципиальное значение и сигнализируют о необходимости одновременного корректного учёта вклада электронов при рассмотрении квадрупольного взаимодействия, например, в задачах уширения спектральных линий [50, 51, 53].

Впервые описанный здесь подход кластерного разложения Баранже–Мозера для совокупной функции распределения ионного микрополя и его тензора неоднородности с использованием функций корреляции Дебая–Хюккеля был предложен автором в [45] и полностью реализован 11 лет спустя в [46, 47] где были определены функции $B_D(\beta)$ и $B_{D0}(\beta)$ и описана их асимптотика. Несколько позже, частично, в значительно менее общем виде, эти результаты были независимо получены Яцексом Халенкой [55] для случая только атома водорода и однозарядных возмущающих ионов. «Своеобразное» понимание проблемы автором [55] на тот момент отражает уже само название статьи: «Асимметрия спектральных линий водорода в пределе Баранже–Мозера». Это название раскрывает полное непонимание автором [55] смысла кластерного разложения Баранже–Мозера, которое никак не может рассматриваться как предел чего-либо! В [55] была проведена первая табуляция функции $B_D(\beta)$, но поляризационные эффекты не были приняты во внимание. Любопытно, что обозначения основных величин, введённых в [55], совпадают с [46]. Табуляция функции в [48, 49], которая совпадала с результатами, полученными для соответствующих параметров плазмы методом Монте-Карло, выявила заметные расхождения с данными Халенки [55]. Причина этого расхождения до сих пор не выяснена.

Для продвижения в область неидеальной плазмы используются метод Монте-Карло [48–53], молекулярной динамики и АРЕХ, хотя последняя схема фактически допускает только некую переформулировку общего выражения для первого момента тензора неоднородности на основе соотношений (72), а не построение совокупной функции распределения и затем вывода на её основе выражения для первого момента [56, 59].

Дело в том, что в рамках представлений АРЕХ эти операции оказываются некоммутативными (см. [49, 56, 59]), и авторы АРЕХ избегают попыток построения совокупных функций распределения [135]. Результативно они пытаются обобщать выражение для первого момента, основываясь на работе [135] (где была сделана попытка ввести функцию корреляции $g(\mathbf{r}; \varepsilon)$ в данном фиксированном электрическом поле ε) и опускают частную производную от $C(\rho; \sigma_m)$ по одной из компонент σ_m , которая при преобразовании функции микрополей к АРЕХ и даёт расходящуюся

при больших значениях аргумента эффективную плотность распределения $g_{\text{эф. АРЕХ}}(r)$ [50, 51].

Для самой функции распределения и «квадратной» части первого момента тензора неоднородности это нарастание подавляется соответствующим спадом функции в (81) (см. [48–49, 67]),

$$\left\{ 1 - \frac{\sin k\varepsilon_s(x)}{k\varepsilon_s(x)} \right\}, \quad \varepsilon_s(x) = \frac{Z_s}{x^2} [1 - \varkappa_s(r_0x)], \quad (107)$$

и функции в (94)

$$j_2[k\varepsilon_s(x)], \quad (108)$$

но для скалярной части первого момента это приводит к расходимости [59, 67].

Итак, указанная некоммутативность связана, с одной стороны, с поведением в АРЕХ эффективного параметра экранировки α , которая оказывается сильнее дебаевской (см. рис. 5), а с другой — с выходом на константу при малых значениях приведённого поля поляризационной (скалярной) части первого момента тензора неоднородности (см. рис. 9, 10), которая вообще не принималась во внимание в первоначальном применении АРЕХ для вычисления первого момента тензора неоднородности [56]. Оба этих фактора приводят к расходимости на верхнем пределе в поляризационной части первого момента тензора неоднородности при его выводе из выражения для совокупной функции распределения микрополя и его пространственной производной в рамках АРЕХ (см. [48, 49, 56, 59, 64, 67]).

Для того, чтобы получить конечный результат авторы АРЕХ фактически вычисляют усреднённые по АРЕХ-функции распределения производные поля. Такой путь означает, что это усреднение может быть выполнено по любой функции распределения микрополя, а следовательно данное микрополе ассоциируется с производной «как бы совсем другого поля», т.е. не требуется наличие однозначной связи между полем и его производной, что не отвечает постановке данной задачи и с точки зрения логики абсурдно.

Описанные трудности обусловлены тем, что само по себе распределение АРЕХ уже выводится при определённом ограничении, накладываемом выполнением условия (29)–(30) для второго момента микрополя «в случае заряженной точки». Поэтому, стремясь сохранить естественную асимптотику при больших значениях поля, с одной стороны, а с другой — прекрасно понимая, что $g_{\text{эф. АРЕХ}}(r)$ расходится при больших значениях r , авторы [135], [56] решили использовать не первый момент совокупной функции распределения,

а среднее значение производной поля, полученное с помощью АРЕХ.¹⁾ По сути дела, введённые в [135] определения средних значений являются отходом от классического подхода Чандрасекара и фон Неймана [18, 19] и представляют собой некое дополнительное, не связанное с аппаратом совокупных функций распределения, приближение, область применимости которого по меньшей мере не ясна.

Помимо того факта, что АРЕХ не позволяет в данном случае построить именно *совокупную* функцию распределения вектора напряжённости электрического поля и его тензора неоднородности в «классическом чандрасекаровском смысле» [18, 19], эта проблема, по-видимому, связана с недопустимостью раздельного учёта электронного и ионного вкладов в поляризационное взаимодействие. Действительно, одновременное рассмотрение в реальных физических задачах электронного и ионного вкладов в поляризационное взаимодействие приводит к обращению в нуль на бесконечности константы в суммарном поляризационном взаимодействии, и тем самым устраняет проблему указанной расходимости (см. [50, 51]). Физический смысл этого состоит в том, что распределение заряда ионов также становится неоднородным в ответ на неоднородное распределение электронной плотности (см. [50, 51]), и оба эффекта компенсируют друг друга на достаточном удалении от пробного заряда в соответствии с общим условием квазинейтральности плазмы.

С другой стороны, следует отметить, что к настоящему времени не все варианты построения совокупных распределений, использующих возможности АРЕХ, проанализированы.

На следующем рисунке приведено сравнение результатов расчёта первых моментов компонент полного тензора неоднородности (без выделения вкладов тензорной и скалярной частей) при фиксированном значении поля ε методом молекулярной динамики, АРЕХ (на основе соотношения (72) и методом Монте-Карло, согласно [59], для $T = 800$ эВ и $N = 10^{24}$ см⁻³, в зависимости от приведённого поля. Обозначения взяты из оригинальной работы [59].

Обозначения на рисунке следующим образом связаны с принятыми традиционными обозначениями настоящей работы:

$$\langle d_x E_x \rangle_\varepsilon \equiv \left\langle \frac{\partial F_x}{\partial x} \right\rangle_\beta, \quad \langle d_z E_z \rangle_\varepsilon \equiv \left\langle \frac{\partial F_z}{\partial z} \right\rangle_\beta, \quad (109)$$

и получаются в результате усреднения по углам вектора микрополя в выражениях (83)–(88).

¹⁾ Факт расходимости и ненормированности $g_{\text{эф. АРЕХ}}(r)$ и реальные значения эффективного параметра экранировки α в сравнении с дебаевской обратной длиной не упоминался в публикациях по АРЕХ вплоть до работы [59].

На рис. 11 специально приведены также зависимости, полученные для распределения ближайшего соседа с экранировкой электронами плазмы и без неё. Видно, что версия APEX для *средних* значений тензора неоднородности [59] заметно расходится, при больших значениях приведённого поля, с результатами для распределения ближайшего соседа. Подтверждается наличие константы при малых значениях приведённого поля. Это сравнение показывает, что такое вычисление *средних* компонент тензора неоднородности в принципе даёт разумные результаты в плане совпадения со значениями для первого момента тензора неоднородности, хотя их вывод и нельзя признать полностью корректным и обоснованным.

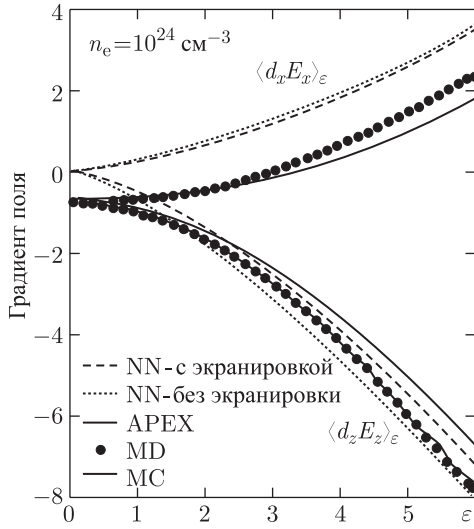


Рис. 11. Компоненты первого момента тензора неоднородности ионного микрополя при фиксированном значении напряжённости микрополя без выделения квадрупольной и скалярной части в зависимости от приведённого поля ϵ , согласно [59] (MC — метод Монте-Карло [49], MD — метод молекулярной динамики [59], NN — ближайший сосед)

Представляется поучительным продемонстрировать как по мере роста степени неидеальности становятся всё более существенными отличия в радиальных функциях корреляции в рамках приближения Дебая и гиперцепного приближения (HCN), которые проиллюстрированы на рис. 12. Частично, именно использование корреляционных функций в HCN обеспечивает успех APEX в описании функций распределения микрополя сильно неидеальной плазмы.

Как уже указывалось, по мере увеличения степени неидеальности происходят значительные изменения парной корреляционной функции $g(r)$, которая приобретает осцилляции в зависимости от r , при больших значениях Γ , что связано с форми-

рованием ближнего порядка [136, 137]. В качестве явной демонстрации этого здесь на рисунках 13 и 14 приводятся результаты, которые получены в

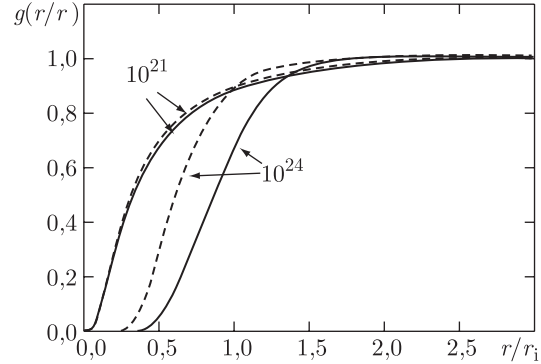


Рис. 12. Парная радиальная корреляционная функция $g(r/r_i)$, рассчитанная в HCN с помощью кода Роджерса [101] (сплошные линии) и в приближении Дебая (пунктирные линии) для $N_e = 10^{21}$ и $N_e = 10^{24}$ при $T = 800$ эВ согласно [49]

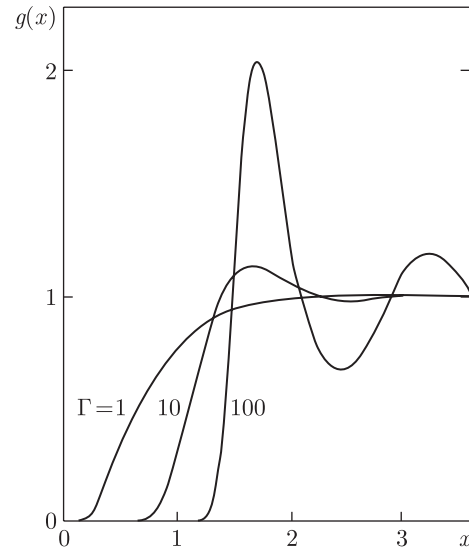


Рис. 13. Парная радиальная корреляционная функция $g(r/r_i)$, рассчитанная методом Монте-Карло в модели однокомпонентной плазмы согласно [136]. Цифры у кривых дают соответствующие значения параметра неидеальности Γ

модели однокомпонентной плазмы (ОКП) разными авторами с десятилетним интервалом [136, 137] для разных значений параметра связи Γ .

Эти данные показывают визуально качественные изменения $g(r)$ в интервалах $\Gamma = 0,1-1$, $\Gamma = 10-20$, $\Gamma \approx 100$.

В то же время специальное исследование, проведённое авторами [49] показало, что использова-

ние в схеме Баранже–Мозера HCN-корреляционных функций и корреляционных функций, полученных непосредственно методом Монте-Карло, не устраняет полностью заметных расхождений между функциями распределения микрополей АРЕХ и Баранже–Мозера при больших параметрах неидеальности.

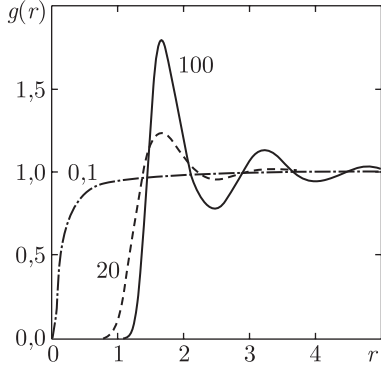


Рис. 14. Парная радиальная корреляционная функция $g(r/r_i)$, рассчитанная методом Монте-Карло в модели однокомпонентной плазмы согласно [137]. Цифры у кривых дают соответствующие значения параметра неидеальности в Γ

Следует также понимать, что линейризованное приближение для функций корреляции Дебая–Хюккеля не является неотъемлемой частью схемы Баранже–Мозера, которая допускает использование любых и сколь угодно точных функций корреляции, в том числе и нелинейризованных Дебая–Хюккеля.

V.2.9.2. Совокупные функции распределения микрополя и его временных производных. В самом общем виде эти функции могут быть записаны как фурье-преобразование их характеристических функций аналогично предыдущему разделу [18, 19], [63–67], если следуя Чандрасекару рассматривать значения производных в начальный момент времени. Эти функции [63–67] служат затем для описания эволюции микрополя на достаточно малых промежутках времени.

Без потери общности в качестве примера приведем функцию $W(\mathbf{F}; \dot{\mathbf{F}}; \ddot{\mathbf{F}})$ [45, 46, 47, 67] (сравните с [18, 19]):

$$W(\mathbf{F}; \dot{\mathbf{F}}; \ddot{\mathbf{F}}) = \frac{1}{(2\pi)^9} \int d^3\boldsymbol{\rho} \int d^3\boldsymbol{\sigma} \times \\ \times \int d^3\boldsymbol{\xi} \exp[-i(\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{F} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{F}} + \boldsymbol{\xi} \cdot \ddot{\mathbf{F}})] A(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}), \quad (110)$$

$$A(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = \exp[-N C(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi})]. \quad (111)$$

Важно подчеркнуть, что несмотря на наличие первой и второй производных микрополя по вре-

мени — это по сути статическая мгновенная функция распределения. В то же время это, конечно, очень сложная функция в 9-мерном пространстве своих переменных. Используя те же обозначения и тот же произвольный состав плазмы, выразим $\ln A(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi})$, также как и в предыдущем разделе:

$$C(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = C^{(0)}(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) - \frac{N}{2!} C^{(1)}(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}), \quad (112)$$

$$C^{(0)}(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = \\ = \sum_s C_s \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \int d^3\mathbf{r} g_{sr}(\mathbf{r}) \varphi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}), \quad (113)$$

$$C^{(1)}(\boldsymbol{\rho}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = \sum_{s, s'} C_s C_{s'} \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \times \\ \times \int d^3\mathbf{u}_{s'} w_{s'}(\mathbf{u}_{s'}) \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \varphi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_1; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) \times \\ \times \varphi_{s'}(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_2; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - g_{sr}(\mathbf{r}_1) g_{s'r}(\mathbf{r}_2)], \quad (114)$$

$$\varphi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = 1 - \exp[i\Phi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi})], \quad (115)$$

$$\Phi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}; \boldsymbol{\sigma}; \boldsymbol{\xi}) = \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\xi} \cdot \ddot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}). \quad (116)$$

Как видно, в отличие от выписанных в предыдущем разделе аналогичных формул появилось дополнительное интегрирование по тепловым скоростям \mathbf{u}_s полевых ионов, имеющих функцию распределения $w_s(\mathbf{u}_s)$.

Кроме того, $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$, $\dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r})$ определяют первую и вторую временные производные элементарного электрического поля, создаваемого произвольным полевым ионом сорта s в начале координат и имеющим то же значение относительной скорости в момент времени $t = 0$:

$$\dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}) = \frac{eZ_s}{r^3} [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_s) - \mathbf{v}_s] \times \\ \times \left[1 - \kappa_s(r) + \frac{r}{3} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} \right] + \frac{\mathbf{v}_s}{3} \frac{eZ_s}{r^2} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r}, \quad (117)$$

$$\ddot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}; \mathbf{v}_s; \dot{\mathbf{v}}_s) = \ddot{\mathbf{E}}_s^{(1)}(\mathbf{r}; \dot{\mathbf{v}}_s) + \ddot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}; \mathbf{v}_s), \quad (118)$$

$$\ddot{\mathbf{E}}_s^{(1)}(\mathbf{r}; \dot{\mathbf{v}}_s) = \frac{eZ_s}{r^3} [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{v}}_s) - \dot{\mathbf{v}}_s] \times \\ \times \left[1 - \kappa_s(r) + \frac{r}{3} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} \right] + \frac{eZ_s}{3r^2} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} \dot{\mathbf{v}}_s, \quad (119)$$

$$\ddot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}; \mathbf{v}_s) = \frac{3eZ_s}{r^4} \left\{ [2\mathbf{v}_s(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_s) + \mathbf{n}v_s^2] \times \right. \\ \times \left[1 - \kappa_s(r) + \frac{r}{3} \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} \right] - 5\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_s)^2 \times \\ \times \left. \left[1 - \kappa_s(r) + \frac{7}{15}r \frac{\partial \kappa_s(r)}{\partial r} - \frac{r^2}{15} \frac{\partial^2 \kappa_s(r)}{\partial^2 r} \right] \right\}, \quad (120)$$

где $\mathbf{n} \equiv \mathbf{r}/r$, а $\mathbf{v}_s = \mathbf{u}_s - \mathbf{u}_r$ — относительная тепловая скорость полевых ионов сорта s по отношению к скорости \mathbf{u}_r пробной частицы. Видно, что имеются слагаемые, содержащие $\dot{\mathbf{u}}_s$:

$$\dot{\mathbf{v}}_s = \dot{\mathbf{u}}_s - \dot{\mathbf{u}}_r = \frac{eZ_s}{m_s} \mathbf{F}(\mathbf{r}) - \frac{eZ_r}{m_r} \mathbf{F}(0), \quad (121)$$

где $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ — микрополе в точке нахождения иона сорта s , а m_s, m_r — массы полевого иона и пробной частицы соответственно. Эти члены ведут к нелинейности и потере свойства локальности совокупного распределения, если включить их в выражение для второй производной.

Действительно, распределение микрополя в начале системы координат становится зависящим от значений микрополя во всём пространстве. Это противоречие можно устранить, полагая постоянство тепловых скоростей полевых частиц, как это было сделано в работах Чандрасекара [18]: $\dot{\mathbf{u}}_s = 0 \forall \{s\}$. В противном случае обратная реакция полевых частиц требует специального исследования, что выходит за рамки настоящей работы.

С другой стороны видно присутствие членов, связанных с поляризационными эффектами, из-за которых результаты Чандрасекара и фон Неймана могут быть воспроизведены только в пренебрежении нейтрализующим фоном электронов, полагая $N_e = 0$. Здесь по-прежнему полагается, что все полевые ионы полностью лишены электронов.

Это совокупное распределение даёт мгновенную функцию распределения низкочастотной индивидуальной (но многочастичной) ионной составляющей плазменного микрополя и его временных производных, которые определены на временных масштабах τ порядка $\omega_{pe}^{-1} \ll \tau \ll (v_i N_i^{1/3})^{-1}$, где ω_{pe} электронная плазменная частота, v_i относительная тепловая скорость полевых ионов по отношению к пробной частице. Подчеркнём, что это распределение, в отличие от результатов Чандрасекара, включает эффекты нейтрализующего фона плазменных электронов и его поляризации (или иными словами, появление неоднородности в распределении свободных электронов). Свёртка по компонентам \mathbf{F} или $\dot{\mathbf{F}}$ ведёт к отдельным распределениям поля или его производных и после соответствующих упрощений воспроизводит известные результаты.

Как уже указывалось, численный расчёт совокупных функций представляет значительные трудности и можно указать сейчас лишь единичные примеры таких вычислений [64], которые содержат, как правило ещё массу упрощений (вычислена фактически только определённая проекция такой функции с фиксированными значениями части переменных). Поэтому один из способов получить характеристики таких распределений состоит в вычислении их моментов. На этом этапе во избежание громоздких формул проведём свёртку по $d^3\dot{\mathbf{F}}$ и получим следующие выражения для первого момента от \mathbf{F} при фиксированном векторе \mathbf{F} :

$$W(\mathbf{F}) \langle \dot{\mathbf{F}} \rangle_{\mathbf{F}} = \frac{N}{(2\pi)^3} \int \exp[-i\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{F}] A(\boldsymbol{\rho}) D(\boldsymbol{\rho}) d^3\boldsymbol{\rho}, \quad (122)$$

$$D(\boldsymbol{\rho}) = D^{(0)}(\boldsymbol{\rho}) + D^{(1)}(\boldsymbol{\rho}), \quad (123)$$

$$D^{(0)}(\boldsymbol{\rho}) = \sum_s C_s D_0^{(s)}(\boldsymbol{\rho}), \quad (124)$$

$$D^{(1)}(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{N}{2} \sum_{s,s'} C_s C_{s'} D^{(ss')}(\boldsymbol{\rho}),$$

$$D^{(s)}(\boldsymbol{\rho}) = \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \int g_{sr}(\mathbf{r}) \exp[i\Phi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r})] \dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (125)$$

$$D^{(ss')}(\boldsymbol{\rho}) = \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \int d^3\mathbf{u}_{s'} w_{s'}(\mathbf{u}_{s'}) \times \\ \times \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - g_{sr}(\mathbf{r}_1) \cdot g_{s'r}(\mathbf{r}_2)] \times \\ \times \{ \dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}_1) \exp[i\Phi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_1)] (1 - \exp[i\Phi_{s'}(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_2)]) + \\ + \dot{\mathbf{E}}_{s'}(\mathbf{r}_2) \exp[i\Phi_{s'}(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_2)] (1 - \exp[i\Phi_s(\boldsymbol{\rho}; \mathbf{r}_1)]) \}. \quad (126)$$

Эти формулы [67] могут быть выражены через функцию распределения микрополей, также как в предыдущем разделе:

$$W(\mathbf{F}) \langle \dot{\mathbf{F}} \rangle_{\mathbf{F}} = N \left[\sum_s C_s \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \times \right. \\ \times \int d^3\mathbf{r} g_{sr}(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}) W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r})) - \\ - \frac{N}{2} \sum_{ss'} C_s C_{s'} \int d^3\mathbf{u}_s w_s(\mathbf{u}_s) \int d^3\mathbf{u}_{s'} w_{s'}(\mathbf{u}_{s'}) \times \\ \times \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 [g_{ss'}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) - g_{sr}(\mathbf{r}_1) \cdot g_{s'r}(\mathbf{r}_2)] \times$$

$$\times \left\{ \dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r}_1) [W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1)) - W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1) - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2))] + \dot{\mathbf{E}}_{s'}(\mathbf{r}_2) [W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2)) - W(\mathbf{F} - \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_1) - \mathbf{E}_{s'}(\mathbf{r}_2))] \right\}. \quad (127)$$

Выражения для $\ddot{\mathbf{F}}$ можно получить аналогичным образом подстановкой $\dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r})$ вместо $\dot{\mathbf{E}}_s(\mathbf{r})$ в правую часть соответствующих уравнений, если положить $\dot{\mathbf{u}}_s = 0 \forall \{s\}$, как указывалось выше.

Для получения более детальных результатов используем подход, представленный в предыдущем разделе, и связь пространственных и временных производных поля, создаваемого на пробной частице со скоростью \mathbf{v} в начале системы координат (сравните с [18, 19]):

$$\langle \dot{\mathbf{F}}_i \rangle_{\mathbf{F}} = \left\langle \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right\rangle_{\mathbf{F}} \langle x_k \rangle_{\mathbf{v}} \mathbf{e}_i, \quad (128)$$

где \mathbf{e}_i — единичные орты декартовой системы координат, а символ $\langle \dots \rangle_{\mathbf{v}}$ обозначает усреднение по тепловым скоростям полевых ионов. Подставляя затем в эти выражения первые моменты тензора неоднородности, найденные в предыдущем разделе, приходим к следующей компактной записи [18, 19]:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right\rangle_{\mathbf{F}} &= \\ &= \frac{2\pi eN}{3} \left\{ B_D(\beta) \left(\frac{3F_i F_k}{F^2} - \delta_{ik} \right) + 2\delta_{ik} B_{D0}(\beta) \right\}, \end{aligned} \quad (129)$$

где универсальные функции $B_D(\beta)$ и $B_{D0}(\beta)$ определены в предыдущем пункте.

После подстановки и свёртки по индексам компонент \mathbf{F} и \mathbf{u}_r искомым результатом есть

$$\begin{aligned} \langle \dot{\mathbf{F}} \rangle_{\mathbf{F}} &= -\frac{2\pi eN}{3} \times \\ &\times \left\{ B_D(\beta) (3(\mathbf{n}_F \cdot \mathbf{u}_r) \mathbf{n}_F - \mathbf{u}_r) + 2B_{D0}(\beta) \mathbf{u}_r \right\}, \end{aligned} \quad (130)$$

$$n_F \equiv \mathbf{F}/F.$$

Вклад от вариации микрополя исчезает, ввиду предположенной изотропии функции распределения по скоростям полевых частиц.

Видно, что вклады от поляризационных эффектов, входящих в $B_D(\beta)$ и в $B_{D0}(\beta)$, имеют разные знаки в выражении для вектора, ориентированного вдоль \mathbf{u}_r , но, как можно убедиться, не компенсируют друг друга из-за различной симметрии взаимодействий (квадрупольное и скалярное).

Этого не происходит и в коэффициенте при \mathbf{F} . Используя соотношение

$$\dot{\mathbf{u}}_r = \frac{eZ_r}{m_r} \mathbf{F}(0), \quad (131)$$

где m_r — масса пробной частицы, можно выписать часть момента по второй производной поля, предполагая $\dot{\mathbf{u}}_s = 0 \forall \{s\}$, ввиду независимости ансамбля полевых частиц от времени:

$$\langle \ddot{\mathbf{F}}^{(1)} \rangle_{\mathbf{F}} = -\frac{4\pi e^2 Z_r N}{3} [B_D(\beta) + B_{D0}(\beta)] \frac{\mathbf{F}(0)}{m_r}. \quad (132)$$

Это выражение с обратным знаком пропорционально «zz»-компоненте тензора неоднородности микрополя в системе координат, в которой \mathbf{F} ориентирован в направлении OZ :

$$\langle \ddot{\mathbf{F}}^{(1)} \rangle_{\mathbf{F}} = -eZ_r \left\langle \frac{\partial F_z}{\partial Z} \right\rangle_{\mathbf{F} \parallel OZ} \frac{\mathbf{F}(0)}{m_r}. \quad (133)$$

Этот результат описывает влияние нейтрализующего фона на динамическое трение [67], что является следствием поляризационных эффектов. Эти члены не пропадают при переходе к пределу однокомпонентной плазмы (ОКП) для ионов, когда нейтрализующий фон имеет постоянную плотность. Поэтому полное воспроизведение результатов Чандрасекара и фон Неймана [18, 19] возможно только, если искусственно приравнять эту плотность к нулю.

С другими результатами по этой проблеме можно ознакомиться в работах [64–66]. Там для продвижения в область сильно неидеальной плазмы применяются методы молекулярной динамики и модели, используемые в теории жидкостей.

Следует отметить, что в ряде задач по описанию ионной динамики вводились совокупные функции распределения микрополя и его временных производных в случае, когда микрополе временно определяется индивидуальной и коллективной составляющей. Этот вопрос был подробно рассмотрен в [67, 138]. В частности, был проанализирован вывод выражения для второго момента первой производной суммарного микрополя

$$\left\langle \frac{\dot{\mathbf{F}}^2}{F^2} \right\rangle_{\mathbf{F}}, \quad (134)$$

который играет определяющую роль при рассмотрении временной эволюции флуктуирующего микрополя (ионной динамики) на малых по сравнению с $\omega_{pi}^{-1} \gg (N_i^{1/3} v_{Ti})^{-1}$ (или $R_{Di} N_i^{1/3} \gg 1$) временных масштабах [67]. Принципиальный результат [67] состоял в том, что асимптотика этого момента при малых значениях суммарного приведённого поля не меняется по сравнению с результатами Чандрасекара и фон Неймана (см. [16, 18, 19, 67, 138]) в случае трёхмерного изотропного распределения коллективных полей и при учёте дебаевской

экранировки электронами и ион-ионных корреляций в индивидуальной составляющей. Тем самым было показано, что результат Грима (в цитируемых статьях которого [139–141] слово в слово был повторён вывод результатов [138] за исключением неправильного вывода о конечности второго момента (134) в пределе малых значений суммарного микрополя), Тсакириса и Грима, Кобла и Грима [139–141] о конечности значения этого момента в пределе малых значений суммарного микрополя некорректен, и является следствием непоследовательного выполнения процедур усреднения и нарушения условия аддитивности в [139–141].

Как графически выглядят эти ошибочные результаты [139–141] (конечность второго момента (134) в пределе малых значений суммарного микрополя) показано на рис. 15 из [140]. Следует отметить, что приведённые на этом рисунке результаты, отвечающие якобы учёту дебаевской

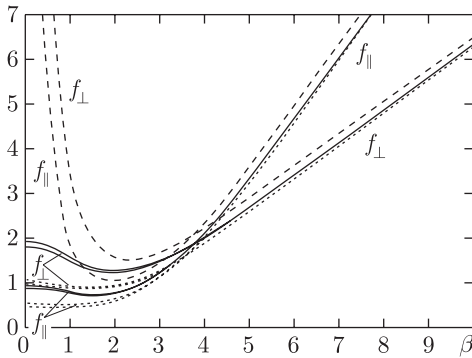


Рис. 15. Значения приведённых продольного $f_{\parallel} = \langle \dot{F}_{\parallel}^2 / F^2 \rangle_F (r_0/v)^2$ и поперечного $f_{\perp} = \langle \dot{F}_{\perp}^2 / F^2 \rangle_F \times (r_0/v)^2$ второго моментов согласно [140, 141]. Штриховые кривые отвечают результатам Чандрасекара и фон Неймана [18, 19] для фиксированных значений скорости пробной частицы. Сплошные и пунктирные кривые представляют соответствующие ошибочные результаты [140, 141], без учёта и с учётом дебаевского экранирования, соответственно, конечные при малых β . Эти данные приближённо учитывают также влияние доплеровского уширения (см. [140]). По оси абсцисс отложены значения суммарного приведённого поля. В области малых β первая верхняя пара сплошных кривых описывает f_{\perp} , при этом кривая, идущая выше, соответствует? согласно [140, 141]? $N = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $T = 14\,800 \text{ К}$, а нижняя — $N = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $T = 12\,700 \text{ К}$. Нижняя пара сплошных кривых описывает f_{\parallel} для тех же значений параметров. Между этими двумя парами сплошных кривых располагается пара близких пунктирных кривых, описывающая для указанных двух наборов параметров результаты для f_{\perp} , которые по утверждению авторов [140] соответствуют учёту дебаевского экранирования. Нижняя пара пунктирных кривых аналогичным образом описывает результаты для f_{\parallel}

экранировки, к сожалению, также получены в результате достаточно необоснованной процедуры и ненадёжны (см. ниже [142, 67]).

Из этого анализа следует также, что по мере продвижения в область неидеальности плазмы коллективная составляющая становится более быстрой, чем индивидуальная составляющая, а при $\Gamma \sim 1$ характерные масштабы их временного изменения — одного порядка.

В заключение следует упомянуть, что впервые попытку обобщения результатов Чандрасекара и фон Неймана для первых и вторых моментов первой производной микрополя [18, 19] с учётом эффектов дебаевской экранировки, но без учёта ион-ионных корреляций, в середине 70-х годов предприняли Хей и Грим [142]. Использованный подход основывался на разложении по параметру a и в этом отношении был сходен с подходом Маргенау, который пытался разложением по параметру R_C/R_0 (R_C — кулоновский радиус, R_0 — среднее межчастичное расстояние) учесть влияние ион-ионного отталкивания для функций распределения [143]. К сожалению такого типа разложения для функций распределения микрополя плохо работают даже для установления асимптотических пределов и фактически для функций в целом неприменимы, в силу отсутствия реального малого параметра разложения. Родственным к этим подходам является метод разложения характеристической функции (или термодинамических потенциалов) по фурье-переменной в отсутствие всякого параметра малости, к которому довольно часто прибегают в теории жидкостей, где он фигурирует под термином « λ »-разложения [7]. Сходные математические проблемы возникают и в методе коллективных переменных Бома и Пайнса [24]. Развитие работ по теории микрополя показало, что использование такого рода разложений некорректно [67].

V.2.10. О функции распределения микрополя с учётом динамической экранировки электронами. Как уже отмечалось, построение функции распределения и её свойства зависят от тех временных масштабов, на которых производится усреднение по ансамблю [21].

Применение функции распределения микрополя, например, в теории уширения спектральных линий выдвигает довольно жёсткие требования. В области малых отстроек от центра линии эффективные времена усреднения велики, и экранирование электронами ионов можно считать статическим. Однако, по мере продвижения в крыльях линий эффективные времена становятся короче, и статическая экранировка не успевает сформироваться [21]. Поэтому необходимы подходы, в которых бы это изменение экранировки адекватно учитывалось при построении функций распреде-

ления микрополей. В какой-то мере можно говорить о недостаточности термодинамического подхода для этого круга задач, поскольку в термодинамике не может одновременно существовать нескольких процедур усреднения.

Одним из путей к этому может служить представление элементарного электрического поля отдельного полевого иона через диэлектрическую проницаемость плазмы [3–5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\phi}(\mathbf{r}; t) = & \frac{Ze}{2\pi^3 i} \int \left\{ \frac{\mathbf{k}}{k^2 \varepsilon_1(k, \omega)} + \frac{\mathbf{v} - [\mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{v})/k^2]}{\omega [\varepsilon_1(k, \omega) - (k^2 c^2/\omega^2)]} \right\} \times \\ & \times \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] d^3 k. \quad (135) \end{aligned}$$

Исследование этого выражения показало, что степень экранировки потенциала полевой частицы в бесстолкновительной плазме является сложной функцией величины её скорости и расстояния до точки, где фиксируется её электрическое поле, а также угла между направлением скорости и радиусом вектором точки наблюдения [102–104]. При этом степень экранировки потенциала уменьшается с ростом величин скорости и модуля радиус-вектора. Тем самым обычная дебаевская экранировка поля ионов оказывается возможной только для покоящихся частиц [3–5, 102–104].

Однако, непосредственное использование этого выражения для вывода мгновенной функции распределения низкочастотной составляющей плазменного микрополя затруднительно, поскольку это поле зависит от времени и содержит не электростатическое слагаемое — второй член в фигурных скобках, описывающий поперечное электрическое поле. Кроме того, возникает вопрос о том — какие же эффекты взаимодействия заложены в диэлектрическую проницаемость. В настоящее время методы учёта эффектов неидеальности плазмы (электрон-электронных или ион-ионных корреляций) в диэлектрической проницаемости всё ещё не разработаны, и она вычисляется в предположении свободных прямолинейных траекторий частиц. Ещё одно общее возражение проистекает из того факта, что по своей сути понятие диэлектрической проницаемости относится к макроскопическому методу описания, т. е. справедливо на пространственных масштабах $L \gg r_{De,i}$ и тем самым не способно в принципе описывать процессы на меньших масштабах, на которых собственно и вводится понятие микрополя.

Тем не менее возможна формальная подстановка этого выражения в характеристическую функцию. Так как понятия и тем более методы вычисления функций корреляций, зависящих от времени, не разработаны, речь может идти о вычислении функции микрополя только не взаимодействующих

квaziчастиц, но при этом как известно воспроизводится дебаевское экранирование электрического поля [3–5]. Для выделения низкочастотной составляющей при этом необходимо представить диэлектрическую проницаемость как сумму вкладов от электронов и ионов, и затем выделить вклад полюсов ионного слагаемого. Поскольку динамическая экранировка зависит как от направления скорости частицы по отношению к направлению её радиуса вектора на пробную частицу, так и величины этой скорости [3–5, 102–104], то это значительно усложняет не только сами вычисления, но и интерпретацию результатов.

Попытки реализации этого подхода, во-первых, основаны на отбрасывании не электростатических членов в выражении для электрического поля через диэлектрическую проницаемость [68–69]. В работе Эккера и Шумахера [68] показано, что вклад от не электростатических членов обращается в нуль на временном масштабе $t_{\min} \gg \gg 1/\omega_{pi}$, который на самом деле превышает характерный временной масштаб формирования функции распределения мгновенной низкочастотной составляющей плазменного микрополя, $1/\omega_{pi} \gg 1/(v_{Ti} N_i^{1/3}) \gg t_{\phi} \gg 1/\omega_{pe}$, по крайней мере в идеальной и слабо неидеальной плазме. По утверждению авторов это равносильно условию $N_i r_{De}^3 \gg 1$, что уже не позволяет обоснованно рассматривать область параметров с $a \sim 1$. Кроме того, из предыдущих разделов очевидно, что функция, соответствующая временным масштабам $\tau_{\phi} \gg 1/(v_{Ti} N_i^{1/3})$ уже не способна описывать мгновенное распределение индивидуальной составляющей ионного микрополя.

Одним из основных своих результатов авторы полагают демонстрацию факторизации полной функции распределения на два независимых распределения для высокочастотной и низкочастотной составляющих микрополя. В предположении прямолинейных траекторий сначала делается подстановка $\omega = \mathbf{k}\mathbf{v}_{0i}$, соответствующая основному вкладу, который даёт функция $\varepsilon_1^{-1}(\mathbf{k}; \omega)$, а затем замена переменных $\mathbf{r}_{0i} + \mathbf{v}_{0i}t = \mathbf{r}$, которая устраняет явную зависимость от времени [53] и означает переход в собственную систему координат данной частицы. Далее вводится аналогично Хуперу [23] и затем АРЕХ [31–35] подгоночный параметр ξ в значение дебаевского радиуса экранировки поля отдельного статически экранированного иона и предполагается, что основной член в разложении натурального логарифма характеристической функции описывает распределение микрополя в виде статически экранированного, по приближению Дебая поля ионов $\mathbf{E}^0(\mathbf{r}; \xi)$. Второй член разложения выбирается в виде

$$iq[\mathbf{E}_{\phi}(\mathbf{r}; \mathbf{v}) - \mathbf{E}^0(\mathbf{r}; \xi)] \exp[-iq\mathbf{E}^0(\mathbf{r}; \xi)],$$

что и определяет некую поправочную функцию по аналогии с методом Баранже–Мозера. Но при этом поправочная функция не содержит в подынтегральном выражении никаких корреляционных функций, в отличие от подхода Баранже–Мозера. Значение фиттирующего параметра ξ находилось из условия наилучшей сходимости вычислений и оказалось равным $\sqrt{3/2}$. Результирующее распределение сместилось относительно распределения Баранже–Мозера в сторону малых значений поля, но не достигает распределения Эккера–Мюллера, которое локализуется ещё ближе к оси ординат.

Другой результат, использующий это представление, выведен с помощью применения одной из версий формализма функций Грина [69]. Функция распределения [69] зависит не только от значений приведённого поля, но и от величины отстройки от центра линии применительно к задачам уширения спектральных линий [1, 2]. В этой работе второе не электростатическое слагаемое в выражении для поля одиночного заряда через диэлектрическую проницаемость плазмы опускалось без какого-либо обсуждения [69]. К сожалению, вывод результатов этой статьи не совсем понятен и не получил подтверждения в других работах.

В целом результаты этого направления пока не получили дальнейшего развития и не доведены до формы, необходимой для практических расчётов, и, более того, существуют определённые сомнения относительно области их применимости.

Вопросы масштабов временного и пространственного установления дебаевской экранировки в плазме [102–104] вновь явились предметом детальных аналитических и численных исследований в недавних весьма поучительных работах Трофимовича и Крайнова [70]. Но, к сожалению, до сих пор неясно как эти результаты могут быть использованы в теории функций распределения. Тем не менее очевидно, что они имеют отношение к обсуждаемому ниже методу симуляции временного поведения микрополя с помощью моделирования по траекториям.

V.2.11. Асимптотические разложения функций распределения микрополя.

V.2.11.1. Ближайший сосед. Как уже отмечалось фактически все функции распределения и связанные с ними универсальные функции имеют универсальный вид асимптотики при больших и малых значениях приведённого поля, но в то же время процедура вывода этих асимптотик из общих выражений, как правило, является довольно сложной и трудоёмкой.

В случае не очень больших параметров неидеальности, при больших значениях приведённого поля, асимптотика должна приближаться к распределению ближайшего соседа (NN), и в случае

ионов одного сорта с зарядом Z справедливы следующие соотношения [44–53, 62, 67]:

$$W_{NN}(\beta) = \frac{15}{4(2\pi)^{1/2} Z^2} \frac{y^5 g(y)}{1 + ay + a^2 y^2/2} \times \exp \left[ay - \frac{1}{Z} \frac{15}{2\sqrt{2}\pi} \int_0^y x^2 g(x) dx \right], \quad (136)$$

$$B_{NN,D}(\beta) = \frac{3}{ZW_N(\beta)} \frac{y^2 (1 + ay + a^2 y^2/3) g(y)}{1 + ay + a^2 y^2/2} \times \exp \left[-\frac{1}{Z} \frac{15}{2\sqrt{2}\pi} \int_0^y x^2 g(x) dx \right] \simeq \frac{4(2\pi)^{1/2} Z}{5y^3} \left(1 + ay + \frac{a^2 y^2}{3} \right) \exp(-ay), \quad (137)$$

$$B_{NN,DO}(\beta) = C_\infty + \frac{1}{2ZW_N(\beta)} \times \frac{a^2 y^4 g(y)}{1 + ay + a^2 y^2/2} \exp \left[-\frac{1}{Z} \frac{15}{2\sqrt{2}\pi} \int_0^y x^2 g(x) dx \right] \simeq C_\infty + \frac{2(2\pi)^{1/2} a^2 Z \exp(-ay)}{15y}, \quad (138)$$

где величина y выражена в единицах r_0 и определяется уравнением

$$\beta = Z \frac{\exp(-ay)}{y^2} (1 + ay), \quad (139)$$

а C_∞ определяется из другого соотношения (см. [48–53]). Когда ay достаточно мало, $\beta \simeq Z/y^2$, то

$$B_{NN,D}(\beta) \simeq \frac{4\sqrt{2}\pi}{5} \frac{\beta^{3/2}}{Z^{1/2}}, \quad (140)$$

$$B_{NN,DO}(\beta) - C_\infty \simeq \frac{2(2\pi)^{1/2} a^2}{15} (Z\beta)^{1/2} \exp \left[-a(Z/\beta)^{1/2} \right]. \quad (141)$$

V.3. Методы описания флуктуирующих во времени микрополей

Как уже не раз отмечалось, формализм термодинамики не всегда оказывается полностью адекватным в задачах, в которых существенна динамика временной эволюции дипольного взаимодействия и собственно плазменных микрополей. Особенно это оказывается критичным для достаточ-

но больших эффективных временных масштабов эволюции. Однако и в этих случаях были разработаны статистические методы моделирования, включающие как правило два этапа:

1) статистическое моделирование временной динамики системы,

2) статистическое усреднение по выборкам из результатов такого моделирования. Системы, которые требуют такого подхода для своего описания, принято называть системами с «частичной потерей памяти» [6], когда несмотря на стохастический характер процесса результат частично зависит от предыстории эволюционной динамики системы.

V.3.1. Разложение функции корреляции при малых значениях эффективных времён. В ряде задач и подходов оказывается достаточным проследить только самый начальный этап временной эволюции микрополя. Тогда можно использовать разложение оператора эволюции состояний по времени, и свести решение проблемы к поиску различных моментов от функции совокупного распределения микрополя по временным производным микрополя в момент начала эволюции ($t = 0$) [16, 18, 19], [45–47, 63–67]. Первыми это использовали Чандрасекар и фон Нейман [18, 19], В.И. Коган [63]. Этот метод может быть применён и для характеристики эволюции собственно микрополевых распределений [18, 19], [63–67, 82–83].

V.3.2. Метод модельного микрополя (МММ). Метод модельного микрополя известен тем, что даёт замкнутое аналитическое выражение для оператора эволюции спектра $U(t)$ [71–75], [119], сводя временную задачу к усреднению статических операторов эволюции $U_{\text{ст}}(t)$ по статическим распределениям микрополя:

$$\langle U(\omega) \rangle_{\text{МММ}} = \langle U_{\text{ст}}(\omega + i\nu) \rangle + \langle \nu U_{\text{ст}}(\omega + i\nu) \rangle \times \\ \times \langle \nu I - \nu^2 U_{\text{ст}}(\omega + i\nu) \rangle^{-1} \langle \nu U_{\text{ст}}(\omega + i\nu) \rangle, \quad (142)$$

где ν — обозначает $\nu(\mathbf{F})$ (частота скачков в МММ кенгуру-процессе), $U_{\text{ст}}(\omega + i\nu)$ — результат преобразования Лапласа при $z = -i\omega + \nu$ статического оператора эволюции, $\langle \dots \rangle$ — обозначает усреднение по статической функции распределения микрополя $W(F)$, I — единичный оператор. Это выражение справедливо, если оператор эволюции является функцией только разности начального и конечного моментов времени. Поэтому МММ применимо только в случае отсутствия явной зависи-

мости от времени в $U(t)$. При выводе этого общего результата существенно предположение, что микрополе меняется во времени скачками и только по амплитуде, при этом частота скачков $\nu(F)$ зависит от значения F в данный момент времени. Такой характер изменения получил название кенгуру-процесса [71–75], [119]. Для замыкания процедуры необходимо знать $\nu(F)$.

Наиболее распространённый способ замыкания системы уравнений в МММ и определения $\nu(F)$ основывается на приравнивании коррелятора микрополя $C(t)$ среднему квадрату электрического поля, взятому с весом статической функции распределения микрополей $W(F)$ и экспоненциальным затуханием во времени со скоростью $\nu(F)$ [71–75]:

$$C(t) = \langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(0) \rangle = \int_0^\infty W(F) F^2 \exp[-\nu(F)t] dF. \quad (143)$$

Эта важная корреляционная функция рассматривалась во многих работах: в отсутствие дебаевской экранировки неявно — Коэнном, Спитцером и Рутли [105], Коганом [106], в общем виде на основе кинетической теории плазмы — Розенблютом и Ростокером [107], Тайлором [108], с учётом дебаевского экранировки — Льюисом [109]. Эта корреляционная функция может быть выражена через интеграл от структурного фактора плазмы $S(k, \omega)$ [4, 6–9] и имеет прямое отношение к задачам столкновительного переноса и определения проводимости плазмы¹⁾.

Итак, в МММ в левую часть (143) подставлено известное аналитическое выражение, полученное в [73] для классической плазмы в предположении прямолинейных траекторий и статической дебаевской экранировки в нейтральной точке:

$$C(t) = \frac{4\pi N e^2}{D} \left\langle \left(\frac{D}{vt} - \frac{1}{2} \right) \exp\left(-\frac{vt}{D}\right) \right\rangle_v, \quad (144)$$

где $\langle \dots \rangle_v$ обозначает усреднение по скоростям левых частиц, и

$$C(t) = \frac{4\pi N e^2}{t} \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle_v \times \\ \times \left[1 + x^2 - \sqrt{\pi} x \left(x^2 + \frac{3}{2} \right) \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \right], \quad (145)$$

¹⁾ В недавней работе Гордиенко [110] была предпринята попытка пересмотра этих очевидных канонических результатов, согласно которым коррелятор микрополя эффективно «бинаризуется» в процессе усреднения [106]. В [110] делается утверждение о существовании небинарного множественного вклада в коррелятор микрополя. Однако, аргументация и вывод результатов опирается на ряд довольно сильных, неоправданных и трудно проверяемых предположений статистического и математического характера, что не позволяет считать эти результаты [110] корректными.

$$\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-s^2) ds, \quad (146)$$

$$x \equiv \frac{\omega_p t}{\sqrt{2}}, \quad \left\langle \frac{1}{v} \right\rangle_v = \sqrt{\frac{2m}{\pi k_B T}}.$$

Часто с этим результатом необоснованно связывают работу Розенблюта и Ростокера [107].

В МММ используется модель μ -иона (или иона приведённой массы, соответствующей массам возмущающей и пробной частиц). Результат для $C(t)$ применяется в равной степени и для электронов и для ионов, поэтому значения дебаевского радиуса, плотности, скорости и приведённой массы пары полевой и пробной частиц, D , N , v , m , соответственно, не конкретизируются.

Учёт искривления траекторий в случае вычисления $\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}(0) \rangle$ в заряженной точке проводился численно в [75]. Однако это является недостаточным, особенно, для сильно неидеальной плазмы.

В случае применения методов [71–75, 105–110] для ионов они обладают одним существенным дефектом в задании $\nu(F)$. Дело в том, что коррелятор полей на пробной заряженной частице можно выразить через коррелятор ускорений, интеграл от которого по времени должен обращаться в нуль [7–8]. В то же время аналитический результат для такого коррелятора неизвестен, поэтому часто и используют коррелятор в нейтральной точке, который этому условию не удовлетворяет.

Для случая заряженной пробной частицы Бекером, Дафти и Иглесиасом была предложена кинетическая модель [76], аналогичная применяемой в теории жидкости [7–11] и основанная на использовании постоянной частоты изменения поля, не зависящей от его величины $\nu(F) = \text{const}$, но в которой специальным подбором параметров, основанном на введении зависимости от частотной расстройки $\Delta\omega$ и связи с коэффициентом диффузии, можно удовлетворить условию обращения в нуль интеграла по времени от $\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}(0) \rangle$ в заряженной точке [76]. В то же время эта модель содержит значительное число других предположений, которые не позволяют однозначно отдать предпочтение тому или иному методу для описания электрического поля на пробном ионе.

Для вычисления этого коррелятора используются также методы молекулярной динамики [66, 77, 82–85], но в этом случае каждый конкретный расчёт соответствует фиксированным параметрам плазмы, и скейлинг затруднён. Развитию модели, в частности, и для описания этого коррелятора в неидеальной плазме, основанной на методах теории жидкости в совокупности с методами молекулярной динамики, посвящена серия работ Дафти, Талэна, Стама с соавторами [66, 77]. В этих работах содержится некая критика МММ, в случае

использования этого метода для описания флуктуаций микрополя на пробном ионе. Это тем не менее представляется довольно странным, так как МММ может включать любое замыкание в смысле вычисления $\nu(F)$.

На рис. 16 приведён пример результатов [77] для малых значений электронного параметра

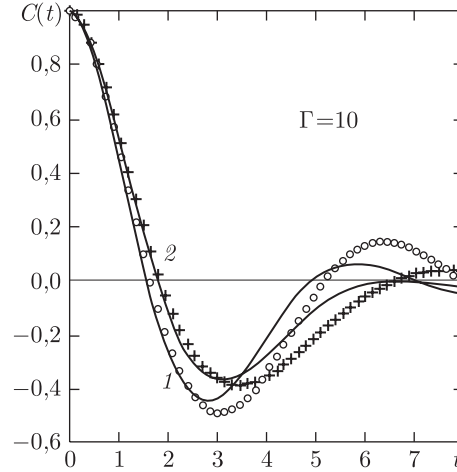


Рис. 16. Корреляционная функция $C(t)$ микрополя согласно модели [77] в заряженной точке для $\Gamma = 10$: 1 — кулоновский закон взаимодействия, 2 — с учётом дебаевской экранировки для $k = r_{De}/R_i = 1$. Точки — результаты расчётов методом молекулярной динамики

неидеальности, когда $R_{De} = R_i$, а R_i — радиус ионной сферы в модели однокомпонентной плазмы. Следует обратить внимание, что параметр экранировки k в этой модели не является жёстко связанным с параметром неидеальности Γ , который в этом примере равен 10. Как видно из рисунка, знакопеременность $C(t)$ обеспечивает выполнение условия обращения в нуль: $\int_0^{\infty} C(t) dt = 0$.

Были также сделаны попытки получить выражение для коррелятора полей в нейтральной точке с помощью метода кластерного разложения [78] (см. также [66]), однако, применение этих результатов, собственно в МММ, привело к появлению странных, не физических следствий [79].

В этой связи следует с осторожностью относиться к прогрессу в построении $\nu(F)$ и $C(t)$, поскольку незначительные особенности в функциональном поведении этой величины могут привести к непредвиденным и не физическим особенностям в спектре. Это является отражением того факта, что по сути здесь возникает ситуация типа так называемой «некорректно поставленной обратной задачи».

К этому методу идеологически примыкает получивший в последнее время значительное разви-

тие «метод флуктуирующей частоты» (Frequency Fluctuation Model) [80]. Однако его принципиальным отличием является то, что эта модель ещё более, чем МММ, представляет собой метод описания спектров во флуктуирующем микрополе, а не метод описания характеристик микрополя как такового. Фактически он основывается на предположении независимости частоты флуктуаций от текущего значения напряжённости электрического микрополя, и в целом постановка статистической задачи более соответствует резольвенте Кубо (см. [72, 119]). С другой стороны появляется возможность моделирования этой частоты с помощью методов теории жидкости, в результате применения которых она становится функцией частотной отстройки [76, 80]. Предел малых и больших частот при этом оказывается возможно выразить через «фундаментальные» параметры. Именно эти методы используются в работах [66, 76, 80]. Уже упоминалось, что одно время использовалась также $\nu(F)$, получаемая в процессе специальных вычислений для соответствующих параметров методом молекулярной динамики, что до сих пор является довольно трудоёмкой процедурой.

V.3.3. Метод молекулярной динамики (MD). Метод молекулярной динамики для классической плазмы состоит в одновременном решении уравнений движения для конечного числа частиц \mathcal{N} в конечной ячейке и позволяет определять эволюции во времени суммарного электрического микрополя, действующего на пробную частицу [81–87].

Размер ячейки определяется из тех же соображений, что и в методе Монте-Карло [26–30]. Однако, одновременное моделирование ионов и электронов до последнего времени не удавалось осуществить даже на современных суперкомпьютерах не только из-за большой разницы характерных временных масштабов, но и из-за сложности разумного учёта эффектов притяжения между частицами разноимённых знаков.

Как правило используют квазичастицы с дебаевской экранировкой плазменными электронами. Численный расчёт можно проводить, например, в кубической ячейке с периодическими граничными условиями, или упругим, или изотропным рассеянием на её границах [86, 87]. При использовании в расчётах ансамблей из 50 и 120 частиц, точность результатов составляет $\sim 10\%$. Траектории частиц в системе рассчитываются на временах, много больше времён корреляции $\tau_c \sim r_0/v_i$, где $r_0 \sim (N_e/Z)^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами, v_i — их средняя скорость относительно покоящегося излучателя. При интегрировании контролируется сохранение полной энергии системы. Проводятся также тестовые расчёты на воспроизведение результатов статических функций распре-

деления [82–84], и на их основе вводятся дополнительные вспомогательные алгоритмы для ускорения сходимости [82–85]. Используются и другие методы для ускорения сходимости и уменьшения флуктуаций в результатах вычислений применительно к конкретной математической формулировке той или иной физической задачи.

Большинство проведённых расчётов методом молекулярной динамики выполнены в рамках модели μ -иона. Тем не менее возможно и раздельное моделирование движения пробной частицы. Окончательный результат получают путём усреднения по большому числу «историй» временной эволюции. При описании больших эффективных временных интервалов MD даёт довольно большие флуктуации, которые, например, не позволяют воспроизвести ударный предел в уширении ионами [81–87].

Метод молекулярной динамики был использован для исследования закономерностей во временной эволюции микрополя [83, 84, 111, 112] и характерных временных и пространственных масштабов установления экранировки при получении мгновенных функций распределения микрополей [111, 112] (сравните с [70, 102–104]). При этом, однако, в [111, 112] частицы с отрицательным зарядом имели ту же массу, что и положительные ионы, что не позволяет, вообще говоря, воспроизвести реальную плазменную экранировку ионов электронами. В серии работ этих авторов обращено внимание на эффект конечности числа частиц в эффективной сфере взаимодействия, который не позволяет формально перейти к термодинамическому пределу

$$N = \lim_{\substack{\mathcal{N} \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \frac{\mathcal{N}}{V}, \quad (147)$$

являющемуся ключевым условием при проведении термодинамических усреднений. Здесь \mathcal{N} — полное число частиц, V — полный объём, N — концентрация частиц. Проявление конечности числа частиц можно проследить по результатам моделирования [111], приведённым на рис. 17.

Представляется, что, в частности, подавление этого влияния достигается использованием достаточно большого числа прослеженных временных эволюций микрополя (конфигураций) при выполнении статистического усреднения и подавления разброса результатов [81–87].

Из результатов моделирования [111, 112], приведённых на рис. 18, следует, что кулоновское взаимодействие частиц несколько сдвигает максимум распределения в сторону малых полей относительно случая идеальной плазмы. Но этот сдвиг

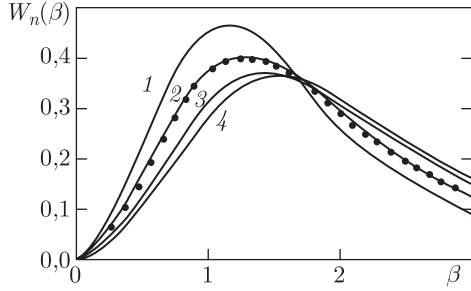


Рис. 17. Распределение статического ионного микрополя [111], создаваемого конечным числом \mathcal{N} невзаимодействующих частиц, находящихся в кубе: 1 — $\mathcal{N} = 4$; 2 — $\mathcal{N} = 27$; 3 — $\mathcal{N} = 1000$; 4 — распределение Хольцмарка; точки — распределение микрополя для 27 частиц, находящихся в сфере

существенно меньше того, который возникает в предположении дебаевской экранировки микрополя [111, 112]. Иначе говоря [111, 112], распределение мгновенных микрополей не совпадает с дебаевским полем, являющимся очевидно результатом усреднения по большому промежутку времени. При этом распределение суммарного поля испытывает более существенный сдвиг [111, 112], чем распределение ионного поля, поскольку корреляция одноимённых зарядов менее существенна, чем разноимённых.

Одновременно в цитируемых работах [111, 112] рассматривался вопрос о применимости статической дебаевской экранировки к моделированию

электрических полей полевых частиц. Как и предполагалось из интуитивных представлений, дебаевская экранировка устанавливается за достаточно большие промежутки времени по сравнению с характерными временными масштабами изменения полей плазменных электронов. Поэтому распределение мгновенных микрополей оказывается более близко к распределению Хольцмарка [111, 112], нежели Эккера–Мюллера. Однако в настоящем обзоре основное внимание уделялось низкочастотной ионной компоненте плазменного микрополя и для неё изложенные в предыдущих разделах результаты остаются в силе.

На момент завершения написания настоящего обзора появились публикации об успешном *одно-временном* моделировании методом MD воздействующих на излучатель плазменных электрических полей электронов и ионов с учётом корреляций между ними [113–114]. Центральным моментом, который позволяет осуществить такое моделирование, является замена кулоновского потенциала на малых масштабах либо конечным потенциалом либо потенциалом «непроницаемой сферы». Пока результаты этих достаточно детальных и интересных исследований (см. [113–114]) относятся только к рассмотрению эволюции микрополя плазменных электронов, одновременно с эволюцией ионного поля, при выключенном и включённом взаимодействии с ионами.

В силу своей сложности метод MD требует довольно много машинного времени, поэтому более простой подход моделирования по траектории

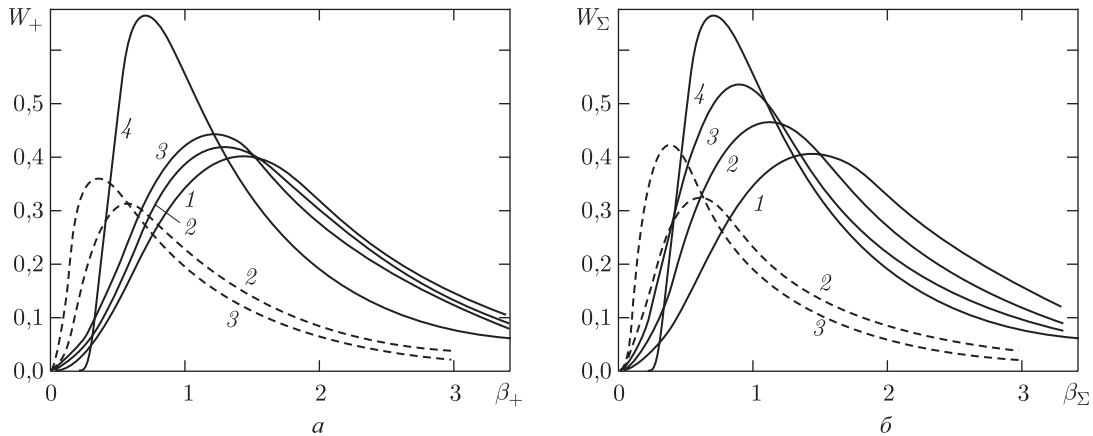


Рис. 18. Распределение статического микрополя [111], создаваемого положительными зарядами (а) и зарядами обоих знаков (б). Плотность зарядов одного знака $N = \mathcal{N}/R^3 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\mathcal{N} = 27$, $R = 0,03 \text{ мкм}$); полное число частиц $2\mathcal{N}$ ($2\mathcal{N} = 54$); $\beta_+ = F_+/F_{+,0}$, $\beta_\Sigma = F_\Sigma/F_{\Sigma,0}$, $F_{+,0} = (4\pi N/3)^{2/3}e$, $F_{\Sigma,0} = 2^{2/3}F_{+,0}$. Кривые: 1 — $T \rightarrow \infty$ — модифицированное Хольцмарковское распределение, учитывающее конечность числа частиц в моделировании; 2 — $T = 1 \text{ эВ}$ (параметр идеальности $d \equiv (r_c/R_0)^3 = 0,006$); 3 — $T = 0,5 \text{ эВ}$ ($d = 0,05$); 4 — $W(\beta) = (3/2)\beta^{-5/2} \exp[-\beta^{-3/2}]$ — распределение поля, определяемого ближайшим соседом. Пунктирные кривые дают распределение микрополя при гипотетической дебаевской экранировке. Сплошные кривые нормированы

$$\text{условием } \int d\beta W(\beta) = 1, \text{ пунктирные — } \int d\beta W(\beta) = 1/2$$

ям оказывается часто более приемлимым, поскольку является более экономным в смысле расхода компьютерных ресурсов, при достижении той же точности расчётов, при использовании по крайней мере моделей квазичастиц.

V.3.4. Метод моделирования по траекториям. Метод моделирования по траекториям применительно к описанию временной эволюции микрополя развивался в работах Карденоса и Гигососа [115], Хегерфельда и Кэстинга [116], Гигососа и Гонсалеса [117], Кэстинга [118].

Метод моделирования по прямолинейным или гиперболическим траекториям также использует конечное число частиц \mathcal{N} в сферической ячейке конечного радиуса R [115], который определяется заданной плотностью плазмы. Характеристики траектории и локализация места входа частицы разыгрываются случайным образом [115], а скорость частиц разыгрывается с помощью распределения Максвелла [115]. Интервал скоростей при этом разделён на \mathcal{N} одинаковых областей, имеющих равную вероятность появления. Для сохранения свойств изотропности ориентация плоскости столкновения распределена по углам равномерно, а область прицельных параметров b разделена на \mathcal{N} одинаковых областей, имеющих равную вероятность выпадения, в которых прицельный параметр генерируется с помощью распределения

$$P(b) db = \frac{3}{R^3} b \sqrt{R^2 - b^2} db. \quad (148)$$

Траектория столкновения описывается в приближении модели μ -иона. После того как частица покидает ячейку, вместо неё случайным образом впрыскивается другая частица для сохранения постоянного числа частиц в ячейке [115]. При этом модуль импульса частицы, покидающей ячейку, приписывается новой частице для выполнения закона сохранения энергии системы. Кроме того, прицельный параметр новой частицы должен соответствовать той же области прицельных параметров, которой принадлежал прицельный параметр частицы, покинувшей ячейку.

Одновременно прослеживается эволюция суммарного электрического поля всех частиц, создаваемого в месте локализации пробной частицы. Окончательный результат определяется усреднением по набору сгенерированных временных историй, число которых для достижения приемлемой точности ниже 10 % может достигать до 20 000. Для уменьшения числа этих «историй» проводится усреднение по начальным конфигурациям со специальной дискретизацией, состоящей в требовании воспроизведения таким усреднением статистических функций распределения микрополя.

Этот метод позволяет проводить одновременно моделирование электрического поля ионов и электронов [117], но поле ионов аппроксимируется в

рамках приближения Дебая, для приближённого учёта электрон-ионных корреляций. Кэстингу удалось также, усложнив методику, выйти за рамки модели μ -иона и ввести моделирование движения пробной частицы [118].

V.4. Статистическая термодинамика плазмы с учётом микрополя

Поскольку микрополе отражает существенность дипольных членов в потенциале взаимодействия частиц в плазме, то это оказывает своё влияние и на традиционные термодинамические характеристики плазмы.

V.4.1. Флуктуационное микрополе. Из теории флуктуаций в плазме следует целый ряд интересных и полезных общих соотношений для корреляционных функций плотности токов, плотности электрических зарядов, напряжённостей электрических и магнитных полей [3–5, 120], но в то же время в рамках этой теории не удаётся вывести функции распределения микрополей.

Для интересующего нас случая электрических полей в самых общих предположениях из теории флуктуаций в плазме можно получить следующие выражения для фурье-компонент корреляционных функций флуктуационных электрических полей в изотропной плазме $\langle E_j E_i \rangle_{\mathbf{k}, \omega}$ [4]:

$$\langle E_j E_i \rangle_{\mathbf{k}, \omega} = 8\pi \frac{\hbar}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{T}\right] - 1} \times \\ \times \left\{ \frac{k_i k_j}{k^2} \frac{\text{Im}\varepsilon_1}{|\varepsilon_1|^2} + \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) \frac{\text{Im}\varepsilon_t}{|\varepsilon_t - \eta|^2} \right\}, \quad (149)$$

где l, t индексы отвечают продольному и поперечному электрическим полям соответственно; $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ — диэлектрическая проницаемость; $\eta = kc/\omega$ — показатель преломления волны с частотой ω и волновым вектором \mathbf{k} в изотропном случае. К настоящему времени функция диэлектрической проницаемости известна только для идеальной плазмы. Хотя для случая неидеальной плазмы и были разработаны в недавнее время ряд модельных представлений для функции диэлектрической проницаемости, в целом эта проблема не является достаточно изученной в первую очередь ввиду многообразия физических условий реализующихся в неидеальной плазме [3–11, 121–129].

В случае неизотермической идеальной изотропной классической плазмы, $T \gg \hbar\omega$, это выражение для $\langle E_j E_i \rangle_{\mathbf{k}, \omega}$ может быть преобразовано для

максвелловских функций распределения электронов и ионов по скоростям к виду [4]

$$\begin{aligned} \langle E_j E_i \rangle_{\mathbf{k}, \omega} = & \\ = \frac{32\pi^2}{\omega} \left\{ \frac{k_i k_j}{k^2} \frac{1}{|\varepsilon_1|^2} (T_e \text{Im} \chi_1^e + T_i \text{Im} \chi_1^i) + \right. & \\ \left. + \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) \frac{1}{|\varepsilon_t - \eta^2|^2} (T_e \text{Im} \chi_t^e + T_i \text{Im} \chi_t^i) \right\}, & \end{aligned} \quad (150)$$

где $T_{i,e}$ — ионная и электронная температуры; $\chi^{e,i}(\omega, \mathbf{k})$ — электронная и ионная электрическая восприимчивости плазмы соответственно.

Диэлектрическая проницаемость идеальной бесстолкновительной плазмы определяется выражениями (сравните с [4])

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(k, \omega) = 1 + \frac{1}{r_{De}^2 k^2} \{ 1 - \varphi(z) + t[1 - \pi(\mu z)] + & \\ + i\sqrt{\pi} z (\exp[-z^2] + t\mu \exp[-\mu^2 z^2]) \}, & \end{aligned} \quad (151)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_t(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \left\{ \varphi(z) + \frac{t}{\mu} \varphi(\mu z) - \right. & \\ \left. - i\sqrt{\pi} z (\exp[-z^2] + \frac{t}{\mu} \exp[-\mu^2 z^2]) \right\}, & \end{aligned} \quad (152)$$

$$\varphi(z) = 2z \exp[-z^2] \int_0^z dz \exp[z^2], \quad (153)$$

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m}},$$

$$z = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{kv_e}, \quad t = \frac{T_e}{T_i}, \quad \mu^2 = \frac{M}{m} \frac{T_e}{T_i}, \quad (154)$$

$$v_e^2 = \frac{3T_e}{m}, \quad r_{De}^2 = \frac{T_e}{4\pi e^2 n_e}.$$

Выражения для $\chi^{e,i}(\omega, \mathbf{k})$ в случае идеальной бесстолкновительной плазмы имеют вид (сравните с [4])

$$\chi_1^e(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{4\pi r_{De}^2 k^2} \{ 1 - \varphi(z) + i\sqrt{\pi} z \exp(-z^2) \}, \quad (155)$$

$$\begin{aligned} \chi_1^i(\omega, \mathbf{k}) = \frac{t}{4\pi r_{De}^2 k^2} \times & \\ \times \{ 1 - \varphi(\mu z) + i\sqrt{\pi} \mu z \exp(-\mu^2 z^2) \}, & \end{aligned} \quad (156)$$

$$\chi_t^e(\omega, \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \{ \varphi(z) - i\sqrt{\pi} z \exp(-z^2) \}, \quad (157)$$

$$\chi_t^i(\omega, \mathbf{k}) = -\frac{t}{4\pi\mu} \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \{ \varphi(\mu z) - i\sqrt{\pi} z \exp(-\mu^2 z^2) \}. \quad (158)$$

Как известно, все эти выражения можно воспроизвести также, исходя и представления об элементарных токах, обусловленных не взаимодействующими между собой заряженными частицами плазмы, хаотически двигающимися по прямолинейным траекториям [3]. Обобщения этих формул и их асимптотики при учёте столкновений частиц в кинетическом подходе при описании флуктуаций можно найти в [5].

Несмотря на отсутствие взаимодействия эти частицы, тем не менее, создают дебаевскую экранировку электрического поля в плазме. Действительно, интегрируя по частотам выражение для корреляционной функции микрополей в простейшем случае $T_i = T_e$ и сворачивая его по индексам $i = j$, после обратного преобразования Фурье получаем выражение [4]

$$\langle E^2 \rangle_{\mathbf{r}} = 8\pi T \left\{ \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{8\pi r_{De}^2} \frac{\exp(-r/r_{De})}{r} \right\}. \quad (159)$$

Первое слагаемое в $\langle E^2 \rangle_{\mathbf{r}}$ содержит расходимость в нуле и истолковывается как отсутствие пространственных корреляций [5], интеграл же от $\langle E^2 \rangle_{\mathbf{r}}$ по объёму конечен и равен, будучи поделён на 8π , энергосодержанию W на одну бесструктурную частицу

$$W = \oint_V \frac{1}{8\pi} \langle E^2 \rangle_{\mathbf{r}} d^3 r = \frac{3}{2} T. \quad (160)$$

Этот результат опять поднимает вопрос — о пропорциях вкладов в полученную плотность энергосодержания плазмы $\langle E^2 \rangle_{\mathbf{r}}$ плазменными коллективными колебаниями, коими и формируется диэлектрическая проницаемость плазмы, и электрическими полями индивидуальных частиц плазмы, которые быстро спадают на масштабах больших дебаевского радиуса.

Поскольку диэлектрическая проницаемость плазмы как бы макроскопическая характеристика, то и коллективные поля имеют макроскопическую природу. Это означает, что характерный пространственный масштаб их изменения по крайней мере для идеальной плазмы много больше радиуса Дебая. На меньших масштабах эти поля быстро затухают и, тем самым, не дают существенного вклада в индивидуальную составляющую микрополя, масштаб изменения которой меньше радиуса Дебая для идеальной плазмы.

Поскольку весь вывод этих результатов базировался на представлениях о коллективных собственных плазменных колебаниях, то казалось бы можно утверждать, что здесь нет вклада индивидуальной составляющей электрического поля, ко-

торая в принципе имеет не термодинамическую природу. Но с другой стороны, эти результаты следуют просто из представлений о прямолинейных траекториях частиц с максвелловской функцией распределения по скоростям, и с этой точки зрения должны были бы отвечать индивидуальной составляющей плазменного микрополя. Однако, оба эти утверждения, основывающиеся на интегральном результате, не являются вполне корректными, так как вся энергия черпается из одного фиксированного источника — $(3/2)NT$.

На самом деле, чтобы сделать заключение о соотношении плотностей энергии коллективных и индивидуальных составляющих микрополя, в $\langle E^2 \rangle_r$ необходимо исследовать вклады от резонансных областей при интегрировании $\langle E_j E_i \rangle_{k, \omega}$ в пространстве (ω, k) , которые собственно и ответственны за коллективные колебания плазмы. Отдельные примеры такого исследования можно найти в руководствах по физике плазмы¹⁾.

Тем не менее, всё же определённая трудность с представлением о разделении индивидуальных и коллективных переменных для Гамильтониана кулоновских частиц даже при выключенном взаимодействии между ними существует.

V.4.2. Заселённости уровней и статистические суммы. Понижение потенциала ионизации и конечное число квантовых уровней. Одной из известных проблем в термодинамике газа и плазмы является расходимость статистических сумм для связанных состояний не полностью ионизованных атомов и ионов при любых конечных температурах [6], [9].

Однако, во внешнем электрическом поле верхние возбуждённые состояния атомов ионизуются за счёт искажения потенциала и ненулевой вероятности просачивания под барьером — так называемый туннельный эффект [119]. В плазме роль такого внешнего электрического поля, опустошающего верхние уровни, играет микрополе. Этот эффект приводит к конечному числу реально существующих возбуждённых уровней и обеспечивает сходимость статистических сумм. Другим физическим следствием этого является понижение потенциала ионизации, что влияет на соотношение равновесных концентраций атомов и ионов, и тем самым на степень ионизации плазмы [119, 121–129].

Указанные эффекты оказываются очень важными для уравнения состояния плазмы. Одними из первых на влияние микрополя на уравнение состояния плазмы [126–129] обратили внимание Хаммер, Михалас и Деппен [126, 127]. В последних работах была показана чувствительность толкования

сейсмологических данных Солнца к выбору функции распределения микрополя [127] и проведено сравнение результатов применения распределений Хупера, АРЕХ и Хольтсмарка.

Не все вопросы в этой сложной проблеме полностью ясны и активно дискутируются до сих пор (см., например, [128, 129], [131, 132]).

V.4.3. Влияние микрополя на скоростные коэффициенты и баланс заселённости. Влияние микрополя на вероятность элементарных процессов в плазме приводит к изменению скоростных коэффициентов [119], [132], входящих в уравнения баланса населённости атомных уровней. Это влияние известно для процессов возбуждения и ионизации (за счёт понижения потенциала ионизации), перезарядки, фотоионизации, автоионизации и диэлектронной рекомбинации и т. д. (за счёт изменения структуры термов) [119]. Электрическое поле оказывает влияние также на процессы поглощения и положение границы континуума, тормозное излучение и другие процессы, что может в свою очередь определять термодинамические характеристики плазмы, и, в частности, уравнение состояния. Но эта тема в силу своей обширности, сложности и многообразия нуждается в специальном анализе и лежит за рамками настоящей работы (см., например, [119–129], [131, 132]).

V.5. Обсуждение

1. Следует отметить, что сходимость рядов кластерного разложения для плазменного микрополя Баранже–Мозера, Хупера и т. д. нельзя считать строго доказанной. Фактически эти методы основаны на практической сходимости членов первого и второго порядка по плотности для логарифма характеристической функции. Следующие после второго члены кластерного разложения, соответствующие более высоким порядкам по плотности, трудно строго оценить ввиду отсутствия надёжных данных о функциях корреляции третьего и более высокого порядков. Тем не менее, результаты этих работ физически наглядны и не противоречат существующим экспериментальным данным.

2. Выше не были затронуты многочисленные работы, в которых кластерное разложение строится на основе диаграммной техники. В ряде этих работ сделаны попытки перенормировки электрон-ионного взаимодействия, особенно в области заметной неидеальности плазмы.

Однако, ввиду дальнедействующего характера взаимодействия кулоновского потенциала в плазме сходимость знаменитой цепочки Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (BBGKY) [5–11] в

¹⁾ Кролл Н., Трайвеллис А. Основы физики плазмы. — М.: Мир, 1975. — 525 с.; Ишимару С. Основные принципы физики плазмы. — М.: Атомиздат, 1975. — 268 с.

этом случае не является строго доказанной [10, 11, 130] по крайней мере в рамках классических представлений о точечных частицах. Сходимость цепочки ВВГКУ в плазме возможна только при модификации кулоновского потенциала на малых расстояниях с помощью введения сильного отталкивания или псевдопотенциалов разного вида [6–11, 130] и, в частности, для частиц конечных размеров.

С другой стороны, как известно, для воспроизведения статического дебаевского потенциала достаточно суммирования только кольцевых диаграмм [6–11, 130]. При этом в литературе, посвящённой получению кластерного разложения характеристической функции плазменного микрополя диаграммными методами, до настоящего времени результаты работ зависят от того, какой тип диаграмм удаётся просуммировать или вычислить частично. Предметный анализ этого круга вопросов представляет собой сложную задачу и выходит за рамки настоящего рассмотрения.

3. Интересно, что необходимость рассмотрения концепции мгновенных функций распределения, которая отражена в настоящем обзоре, вообще говоря, также дискутируется. Например, утверждается, что пробная частица является всего лишь микроскопом детектирующим равновесное состояние среды, которое уже давно успело установиться до процесса измерения. Поэтому с этой точки зрения для выполнения усреднений казалось бы достаточно методов традиционной термодинамики. В то же время процесс установления равновесия пробной частицы со средой и его динамика представляют собой отдельную проблему, которая имеет как термодинамические, так и статистические аспекты.

4. Необходимо признать, что довольно сложная теория совокупных функций распределения до сих пор имеет ряд нерешённых вопросов, связанных, например, с истолкованием сдвигов распределений компонент тензора микрополя [18, 19, 27, 57, 58], которые возникают и при численном моделировании методом Монте-Карло. Этот результат возникает уже для газа кулоновских частиц и, казалось бы, противоречит исходным условиям об изотропности плазмы [57, 58]. При этом эти результаты зависят от порядка проведения интегрирования в соответствующих многократных интегралах. Пока всё это не получило ясного объяснения.

Следует отметить, что в термодинамике плазмы существуют также и многие другие интересные проблемы так или иначе связанные с представлением о микрополе, которые, к сожалению, в настоящем обзоре не удалось отразить. Например, представление о среднем ионе [128], так называемое NNN распределение [131] — распределение микрополей, создаваемых третьей частицей, особенности

распределения микрополей в пылевой плазме [133] и т. д.

В заключение автор выражает искреннюю признательность А.Н. Старостину за предложение написания настоящего обзора, обсуждения и советы в процессе определения его плана и содержания, а также Г.В. Шолину, В.С. Лисице, В.И. Когану, М.Д. Гизбургу, Н.Р. Griem, D.E. Kelleher, J. Hey, J. Seidel, D. Voslamber, Nguyen Hoe, R. Stamm, B. Talin, C. Stehlé, D. Gilles, V. Kesting, M.M. Gombert, E. Oks, G. Kalman, Ch. Hooper, J. Dufty, D. Boercker, C.A. Iglesias, F.J. Rogers, R.W. Lee, M. Zoppi, J.L. Lebowitz, D.P. Kilcrease, M.W.C. Dharma-wardana, B. Jancovici, F. Perrot, M. Gigasos, M. Gonzalez, С.И. Яковленко и А.А. Книжнику, с которыми в разное время на протяжении последних трёх десятилетий обсуждались затронутые вопросы.

Список литературы

1. *Griem H.R.* Spectral Line Broadening by Plasmas. — N.Y.: Academic Press, 1974.
2. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963.
3. *Шафранов В.Д.* Вопросы теории плазмы. Т. 3. — М.: Госатомиздат, 1963. С. 3–140.
4. *Rostoker N.* // Nuclear Fusion. 1960. V. 1. P. 101; А.Г. Ситенко Электромагнитные флуктуации в плазме. — Харьков: ХГУ, 1965. — 184 с.
5. *Электродинамика плазмы* // Под. ред. А.И. Ахиезера. — М.: Наука, 1974. — 719 с.
6. *Исизара А.* Статистическая физика. — М.: Мир, 1973. — 471 с.
7. *Hansen J.-P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. — N.Y.: Academic Press, 1976.
8. *Baus M., Hansen J.-P.* // Physics Reports. 1980. V. 59. P. 1.
9. *Martin Ph.A.* // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 1075.
10. *Шмидт А.Б.* Статистическая термодинамика классической плазмы. — М.: Энергоиздат, 1991. — 120 с.
11. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids. — Bristol, Philadelphia, N.Y.: Adam Hilger, 1992.
12. *Oks E.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 6. P. R2480.
13. *Dufty J. W.* Spectral Line Shapes / Ed. by B. Wende, W. de Grüyter. — Berlin, 1981. V. 1. P. 41.
14. *Hooper C.F.* Spectral Line Shapes / Ed. by R. J. Exton. — Hampton: Deepak Publ, 1987. V. 4. P. 161.
15. *Dufty J. W.* Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by F.J. Rogers. Plenum Publ. Corp. 1987. P. 493.
16. *Лисица В.С., Коган В.И., Шолин Г.В.* Вопросы теории плазмы. Т. 13 / Под. ред. Б.Б. Кадомцева. — М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 205–261, § 2.
17. *Holtmark J.* // Ann. Physik. 1919. V. 58. P. 577.
18. *Chandrasekhar S., von Neuman J.* // Ap. J. 1942. V. 95. P. 489; 1943. V. 97. P. 1.

19. *Chandrasekhar S.* // *Rev. Mod. Phys.* 1943. V. 15. P. 1.
20. *Ecker G., Müller K. G.* // *Z. Physik.* 1958. V. 153. P. 317.
21. *Baranger M., Mozer B.* // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. P. 521; 1960. V. 118. P. 626.
22. *Pfennig H., Trefftz E.* // *Z. für Naturforsch.* **21a**, 697 (1966).
23. *Hooper C. F.* // *Phys. Rev. A.* 1966. V. 149. P. 77; *ibid.* 1968. V. 165. P. 215; *ibid.* 1968. V. 169. P. 193.
24. *Bohm D., Pines D.* // *Phys. Rev.* 1952. V. 85. P. 338; *ibid.* 1953. V. 92. P. 609.
25. *Broyles A. A.* // *Phys. Rev. A.* 1955. V. 100. P. 1181; *Z. Physik.* 1958. V. 151. P. 167.
26. *Tighe R. J., Hooper C. F.* // *Phys. Rev. A.* 1977. V. 15. P. 1773.
27. *Gilles D., Angelie A.* // *Ann. Phys. (Paris).* 1986. V. 11. P. 157.
28. *Angelie A., Gilles D.* *Ann. de Phys. Coll.* 1986. V. 3. P. 11.
29. *Gilles D.* Calcul de la repartition statistique du microchamp électrique dans les plasmas, Internal CEA-Report (1997).
30. *Potekhin A. Y., Chabrier G., Gilles D.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. P. 036412.
31. *Iglesias C. A., Lebowitz J. L., MacGowan D.* // *Phys. Rev. A.* 1983. V. 28. P. 1667.
32. *Iglesias C. A., Lebowitz J. L.* // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 30. P. 2001.
33. *Iglesias C. A., DeWitt H. E., Lebowitz J. L. et al.* // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. P. 1698.
34. *Iglesias C. A., Rogers F. J., Shepherd R. et al.* // *J.Q.S.R.T.* 2000. V. 65. P. 303.
35. *Dufty J. W., Boercker D. B., Iglesias C. A.* // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. P. 1681.
36. *Mayer H.* Los Alamos Scientific Laboratory Report No. LA-647, 1947.
37. *Perrot F., Dharma-wardana M. W. C.* // *Phys. Rev. A.* 1986. V. 33. P. 3303.
38. *Perrot F., Dharma-wardana M. W. C.* // *Phys. Rev. A.* 1990. V. 41. P. 3281.
39. *Ecker G., Fisher K. G.* // *Z. Naturforsch.* 1971. V. 26. P. 1360.
40. *Spatschek K.-H.* // *Physics of Fluids* 1974. V. 17. P. 969.
41. *Oks E. A., Sholin G. V.* // *ЖТФ* 1976. V. 46. P. 254.
42. *Klein H. H., Krall N. A.* // *Phys. Rev. A.* 1973. V. 8. P. 881.
43. *Окс Е.А.* Спектроскопия плазмы с квазимонохроматическими электрическими полями. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 238 с.
44. *Demura A. V., Sholin G. V.* // *J.Q.S.R.T.* 1975. V. 15. P. 881.
45. *Демура А.В.* Дисс. канд. физ.-мат. наук. — М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1976. — 176 с.
46. *Демура А.В.* Теория распределения ионного микрополя и его пространственных и временных производных в плазме сложного ионизационного состава. — Препринт ИАЭ-4632/6. — М.: ЦНИИатоминформ, 1988. — 17 с. ©
47. *Demura A. V.* Abstracts of Contributed Papers ICSLS-9. — Torun: Nicolas Copernicus University Press, 1988. P. A39.
48. *Demura A. V., Stehlé C.* *Spectral Line Shapes.* V. 8 / ed. A. D. May, J. R. Drummond, E. Oks. — N. Y.: AIP, 1995. P. 177–208.
49. *Demura A. V., Gilles D., Stehlé C.* // *J.Q.S.R.T.* 1995. V. 54. P. 123.
50. *Stehlé C., Gilles D., Demura A. V.* // *Eur. Phys. J. D.* 2000. V. 12. P. 2228.
51. *Demura A. V., Gilles D., Stehlé C.* *Spectral Line Shapes V. 11* / Ed. by J. Seidel, AIP Conference Proceedings **V. 559**. — N. Y.: AIP, 2001. P. 99.
52. *Demura A. V., Stehlé C.* // *ibid.* P. 111.
53. *Demura A. V., Gilles D., Stehlé C.* *Strongly Coupled Coulomb Systems* / Ed. by G. J. Kalman, J. M. Rommel, K. Blagoev, Plenum Press. — N. Y., 1998. P. 377–380.
54. *Joyce R. F., Woltz L. A., Hooper C. F.* // *Phys. Rev. A.* 1987. V. 35. P. 2228.
55. *Halenka J.* // *Z. für Physik D.* 1990. V. 16. P. 1.
56. *Kilcrease D. P., Mancini R. C., Hooper C. F.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. P. 3901.
57. *Müller K. G.* // *J.Q.S.R.T.* 1965. V. 5. P. 403.
58. *Миллианчук В.С.* Дисс... докт. физ.-мат. наук. — Львов: Львовский государственный университет, 1956.
59. *Kilcrease D. P., Murillo M. S., Collins L. A.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 65. P. 6289; *J.Q.S.R.T.* 1997. V. 58. P. 677.
60. *Kilcrease D. P., Murillo M. S.* // *J.Q.S.R.T.* 2000. V. 65. P. 343.
61. *Iglesias C. A., Hooper C. F.* // *Phys. Rev. A.* 1982. V. 25. P. 1632.
62. *Held B., Deutsch C., Gombert M.-M.* // *Phys. Rev. A.* 1984. V. 29. P. 880; *Held B., Pignolet P.* // *J. Physique.* 1987. V. 48. P. 367.
63. *Козан В.И.* Физика плазмы и проблема управляемого термоядерного синтеза. Т. IV / Под ред. М.А. Леонтовича. АН СССР. 1958. С. 258–304.
64. *Alastuey A., Lebowitz J. L., Levesque D.* // *Phys. Rev. A.* 1991. V. 43. P. 2673.
65. *Dufty J., Zogaib L.* // *Phys. Rev. A.* 1991. V. 44. P. 2612; *ibid.* 1993. V. 47. P. 2958.
66. *Berkovsky M., Dufty J., Calisti A. et al.* *Phys. Rev. A* 1995. V. 51. P. 4917.
67. *Demura A. V.* // *ЖЭТФ.* 1996. V. 110. P. 114–136; *Demura A. V.* // *ICPIG-19. Contr. Papers.* Beograd. 1990. V. 2. P. 352–353.
68. *Ecker G. H., Schumacher A.* // *Zeitschrift für Naturforschung.* 1975. V. 30a. P. 413.
69. *Паргаманик Л.Э., Гинзбург М.Д.* // *Укр. физ. журнал.* 1977. Т. 22. С. 938–943.
70. *Трофимович Е.Е., Крайнов В.П.* // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 102. С. 71; *ibid.* 1993. Т. 104. С. 3971.
71. *Frisch U., Brissaud A.* // *J.Q.S.R.T.* 1971. V. 11. P. 1753; *ibid.* P. 1767.

72. *Frisch U., Brissaud A.* // J. Math. Phys. 1974. V. 15. P. 524.
73. *Brissaud A., Goldbach C., Leorat J. et al.* // J. Phys. B. 1976. V. 9. P. 1129; *ibid.* P. 1147.
74. *Seidel J.* // Z. für Naturforsch. 1977. V. 32a. 1207; *ibid.* 1979. V. 34a. P. 1385.
75. *Stehlé C.* // Astron. and Astrophysics. 1994. V. 292. P. 699.
76. *Boercker D.B., Iglesias C.A., Dufty J.W.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 2254.
77. *Berkovsky M., Dufty J., Calisti A. et al.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. P. 4087.
78. *Sorge S., Günter S., Röpke G.* // J. Phys. B. 1996. V. 32. P. 675.
79. *Könes A., Günter S., Röpke G.* // J. Phys. B. 1999. V. 29. P. 6091.
80. *Calisti A., Ferri S., Mossé C., Talin B.* Spectral Line Shapes. V. 12 / Ed. by C. Back. AIP Conference Proceedings. — N.Y.: AIP, 2002. V. 645. P. 247–251.
81. *Stamm R., Voslamber D.* // J.Q.S.R.T. 1979. V. 22. P. 599.
82. *Smith E.W., Stamm R., Cooper J.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 454.
83. *Stamm R., Smith E.W., Talin B.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 2039.
84. *Pollock E.L., Weisheit W.C.* Spectral Line Shapes. V. 3 / Ed. by F. Rostas, W. de Grüyter. — N.Y., 1985. P. 181.
85. *Stamm R., Talin B., Pollock E.L., Iglesias C.A.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 4144.
86. *Ануфриенко А.В., Булышев А.Е., Годунов А.Л. и др.* // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 106.
87. *Булышев А.Е., Демур А.В., Лисица В.С. и др.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 212.
88. *Brush S.G., Sahlin H.L., Teller E.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 2102.
89. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1977. — 229 с.
90. *Aciofi P.H.* // Journal of Molecular Structure. 1997. V. 394. P. 75.
91. *Камилов И.К., Муртазов А.К., Алиев Х.К.* // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. С. 773.
92. *Ewald P.P.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1921. V. 64. P. 253; *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. — N.Y.: Wiley, 1986. Appendix B.
93. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
94. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
95. *Perrot F., Dharma-wardana M.W.C.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 2619.
96. *Perrot F., Dharma-wardana M.W.C.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 970.
97. *Chihara J.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 1347.
98. *Massacrier G.* // J.Q.S.R.T. 1994. V. 51. P. 221.
99. *Singh R., Deb B.M.* // Physics Reports. 1999. V. 311. P. 47.
100. *Kohn W.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 1253.
101. *Rojers F.J.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 868.
102. *Власов А.А.* Теория многих частиц. — М.: Гостехиздат, 1950. — 357 с.
103. *Власов А.А.* Статистические функции распределения. — М.: Наука, 1966. — 307 с.
104. *Власов А.А.* Нелокальная статистическая механика. — М.: Наука, 1978. — 284 с.
105. *Cohen R.S., Spitzer L., McR Routly P.* // Phys. Rev. A. 1950. V. 80. P. 230.
106. *Kozan B.И.* // ДАН СССР. 1960. Т. 135. С. 1374.
107. *Rosenbluth M., Rostoker N.* // Phys. of Fluids. 1962. V. 3. P. 1; *ibid.* 1962. V. 5. P. 778.
108. *Taylor J.B.* // Phys. of Fluids. 1962. V. 3. P. 792.
109. *Lewis M.* // Phys. Rev. A. 1962. V. 162. P. 501.
110. *Гордиенко В.И.* // Физика плазмы. 2000. Т. 26. С. 556.
111. *Майоров С.А., Ткачёв А.Н., Яковленко С.И.* // ДАН СССР. 1988. Т. 290, № 1. С. 106–109.
112. *Майоров С.А., Ткачёв А.Н., Яковленко С.И.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 4. С. 354–359.
113. *Talin B., Callisti A., Dufty J.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. P. 056 406.
114. *Talin B., Dufour E., Calisti A. et al* // J. of Physics A. 2003. V. 36. P. 6049.
115. *Gigosos M.A., Cardenoso V.* // J. of Physics B. 1987. V. 20. P. 6006; *ibid* 1996. V. 29. P. 4795.
116. *Hegerfeld G.C., Kesting V.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. P. 1488.
117. *Barbés A., Gigosos M.A., González M.A.* // J.Q.S.R.T. 2001. V. 68. P. 679.
118. *Kesting V.* Spectral Line Shapes. V. 7 / Ed. by R. Stamm, B. Talin. — N.Y.: Science Nova Publ., 1993. P. 103.
119. *Буреева Л.А., Лисица В.С.* Возмущённый атом. — М.: ИЗДАТ, 1997. — 464 с.
120. *Левин М.Л., Рытов С.М.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. — М.: Наука, 1967. — 307 с.
121. *Биберман Л.М., Воробьёв В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982.
122. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* // ТВТ. 1970. Т. 8. С. 413–436.
123. *Воробьёв В.С., Ликальтер А.А.* Химия плазмы. Вып. 15. / Под. ред. Б.М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 163–208.
124. *Фортон В.Е., Якубов И.Т.* Неидеальная плазма. — М.: Энергоатомиздат, 1994. *Кудрин Л.П.* Статистическая физика плазмы. — М.: Атомиздат, 1974.
125. *Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д.* Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле. — М.: Наука, 1979. — 282 с.
126. *Hummer D.G., Mihalas D.* // Astrophys. J. 1988. V. 331. P. 794; *Mihalas D., Däppen W., Hummer D.G.* // *ibid.* 1988. V. 331. P. 815; *Däppen W., Mihalas D., Hummer D.G., Mihalas B.W.* // *ibid.* 1988. V. 332. P. 261.
127. *Nayfonov A., Däppen W., Hummer D.G., Mihalas D.* // Astrophys. J. 1999. V. 526. P. 451.

128. *Fisher D. V., Maron Y.* // Eur. Phys. J. D. 2002. V. 18. P. 93.
129. *Ebeling W., Hilbert S.* // Eur. Phys. J. D. 2002. V. 20. P. 93.
130. *Гуров К. П.* Основания кинетической теории. — М.: Мир, 1966. — 351 с.
131. *Fisher D. V., Maron Y.* // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 14. P. 349.
132. *Mi-Young Song, Young-Dae Jung* // J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 2119.
133. Dusty Plasmas. Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing / Ed. by A. Bouchoule. — N.Y.: John Wiley & Sons, 1999. — 408 p.
134. *Peach G.* // Advances in Physics. 1981. V. 30. P. 367.
135. *Lado F., Dufty J. W.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 2333.
136. *Hansen J. P.* // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 3096.
137. *Rogers F., Young D. A., DeWitt H. E., Ross M.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 2990.
138. *Демура А. В., Луцица В. С., Шолун Г. В.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 400.
139. *Griem H. R.* // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 606.
140. *Tsakiris G. D., Griem H. R.* // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. P. 1199.
141. *Cauble R., Griem H. R.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. P. 3187.
142. *Hey J. D., Griem H. R.* // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. P. 169; *Hey J. D.* // Trans. Roy. Soc. S. Afr. 1976. V. 42, Pt 1. P. 81.
143. *Margenau H., Lewis M.* // Rev. Mod. Phys. 1983. V. 31. P. 56.

© А. В. Демура

Раздел VI

КЛАСТЕРЫ В ПЛОТНЫХ ПАРАХ И ПЛАЗМЕ

Введение

Плотный пар, в отличие от слабонеидеального газа, часто имеет резко аномальные свойства. Плотная плазма также имеет свойства, не характерные для слабонеидеальной плазмы. Свойства таких систем в ряде случаев определяются наличием кластеров, содержащих несколько десятков молекул. Температура системы — выше температуры плавления соответствующего вещества, поэтому кластеры находятся в состоянии, характеризующемся интенсивным тепловым движением составляющих их молекул. Для описания кластеров за основу обычно принимается модель жидкой капли, приписывающая кластеру такие характеристики макроскопического вещества, как плотность вещества и поверхностное натяжение. Однако для кластеров, содержащих несколько десятков атомов, модель жидкой капли становится неприменимой и не описывает целый ряд экспериментально наблюдаемых явлений. В рамках общепринятых методов расчёта характеристики кластера представляются в виде разложения в ряд по степеням его обратного радиуса. Однако первые члены разложения, как правило, неудовлетворительно описывают кластер, а соответствующие ряды сходятся медленно. Физическая причина неприменимости модели жидкой капли заключается в том, что малый кластер при достаточно высокой температуре является системой связанных между собой цепей молекул и поэтому принципиально отличается от жидкой капли. На это, в частности указывают данные численных экспериментов. Надёжные модели, адекватно описывающие свойства малых кластеров, в настоящее время отсутствуют.

Важнейшее место в изучении кластеров занимает численное моделирование. Однако стандартная методика численных экспериментов (микромеханический ансамбль) не соответствует условиям реальных экспериментов, в которых исследуются кластеры в пересыщенном паре с постоянными температурой и давлением, и не позволяет определить важнейшие характеристики кластера, в частности, его критический размер.

В связи с этим представляется актуальной разработка принципиально новых моделей малых кластеров, применимых для описания свойств кластерных паров в равновесных и неравновесных условиях, а также методик численного моделирования эволюции кластера в паре.

В данном обзоре рассмотрены модели, описывающие такие состояния кластеров, в которых они не могут быть уподоблены жидким каплям, и построение на основе этих моделей теории плотных паров, свойства которых определяются присутствием кластеров.

VI.1. Неидеальные кластерные системы

В данной главе рассмотрены сильно неидеальные системы, содержащие спонтанно возникающие молекулярные комплексы — кластеры. К ним относится неидеальная плазма паров металлов, плотные пересыщенные пары, парогазовые облака, возникающие при воздействии лазерного излучения на аэрозоль, и др. Наличие кластеров обуславливает неидеальность системы и оказывает существенное влияние на её термодинамические, электрофизические и оптические свойства, проявляющееся в виде их резких аномалий. В обзоре рассмотрены некоторые свойства кластеров и методы их моделирования. Анализируется явление аномальной электропроводности плазмы плотных паров цезия, обсуждаются оптические свойства паров цезия и ртути вблизи линии насыщения в окрестности критической области.

Известно, что плотная плазма является, как правило, неидеальной. Неидеальность может возникать не только вследствие сильного кулоновского взаимодействия заряженных компонентов плазмы. Возможна ситуация, когда кулоновская неидеальность оказывает на свойства плазмы незначительное влияние, в то время как взаимодействия заряд-нейтрал и нейтрал-нейтрал сильны и определяют эти свойства. При этом в плазме образуются кластеры и кластерные ионы — агрегации, содержащие от двух до нескольких сотен атомов или молекул (более крупные образования принято

называть малыми частицами). Плазму, неидеальность которой определяется наличием в ней кластеров, будем называть неидеальной кластерной плазмой. Существенно, что кластеры и кластерные ионы могут присутствовать в плотной плазме в состоянии термодинамического равновесия, образуясь в результате случайных столкновений частиц плазмы. Этим кластеры принципиально отличаются от малых частиц конденсированной фазы, само существование которых в системе предполагает её неравновесность. Как правило, кластеризация происходит в плотных парах вблизи линии сосуществования пар–жидкость при температурах порядка критической. Однако эффекты «кластерной» неидеальности, проявляющиеся в виде резких аномалий термодинамических, электрофизических и оптических свойств плазмы, могут быть заметными и в других областях параметров состояния, например, при более низких температурах.

Особое место занимает плазма паров щелочных металлов. Это обусловлено тем, что особенности, связанные с наличием кластеров и кластерных ионов, ярко проявляются в этой системе уже при умеренных температурах и плотностях. Как следствие, её изучению посвящено наибольшее число как теоретических, так и экспериментальных работ. Например, в плазме паров цезия вблизи линии насыщения концентрация электронов определяется ионизацией кластеров, а не атомов, что приводит к возникновению аномально повышенной электропроводности плазмы; наличие кластеров определяет также и аномалию её оптических свойств.

Исследования кластерной плазмы неразрывно связаны с проблемой моделирования свойств самих кластеров, что является самостоятельной задачей физической химии. Вместе с тем, специфика условий, возникающих в кластерной плазме, сложность расчётов, а также необходимость моделировать кластеры в широком диапазоне их размеров и для различных веществ делают нецелесообразным, а в ряде случаев и невозможным, применение квантово-химических методов расчёта *ab initio*. В то же время полуфеноменологические модели, в которых свойства кластеров так или иначе связываются со свойствами макроскопических капель либо вводятся подгоночные параметры, являются универсальными и эффективными. Это делает их особенно привлекательными для исследований кластерной плазмы.

Всякая область исследований, находящаяся на стыке различных дисциплин (в данном случае — физики плазмы и физики кластеров), характеризуется многообразием задач и необходимостью привлечения большого количества информации. Поэтому данный обзор имеет целью проиллюстрировать лишь некоторые, наиболее яркие, особенности рассматриваемой системы. В нём крат-

ко освещены данные экспериментальных исследований кластеров металлов, в первую очередь щелочных (п. VI.1.1), обсуждены полуфеноменологические модели кластеров (п. VI.1.2). В качестве примера рассмотрены свойства плотных паров цезия вблизи линии насыщения: приведены данные по экспериментальному исследованию его электропроводности (п. VI.1.3); обсуждены модельные расчёты его уравнения состояния, уравнения ионизационного равновесия и электропроводности (п. VI.1.4). В п. VI.1.5 проанализированы данные по оптическим свойствам паров цезия.

VI.1.1. Экспериментальные данные о кластерах металлов. В настоящее время накоплено огромное количество информации о свойствах кластеров, объём которой лавинообразно растёт. Подробную библиографию можно найти в монографиях и обзорах [1–8]. Как уже указывалось во введении, наиболее привлекательными с точки зрения описания кластерной плазмы являются полуфеноменологические или макроскопические подходы. Поэтому ограничимся здесь анализом лишь малой части данных с точки зрения макроскопических представлений о кластерах. В связи с этим возникает вопрос о том, начиная с какого размера уже можно считать кластер макроскопической частицей. Большинство авторов полагает, что критерием является непрерывность изменения свойств кластера при увеличении в нём числа атомов. Однако в тех случаях, когда усреднённое описание свойств кластеров является достаточным, макроскопический подход даёт неожиданно хорошие результаты, даже если этот критерий не выполняется. В рамках макроскопического описания кластер характеризуется свойствами соответствующего вещества (плотность, теплота испарения, работа выхода, давление насыщения, коэффициент поверхностного натяжения, и др.).

Наиболее часто применяемым методом получения кластеров является сверхзвуковое истечение пара из сопла. Пар, выходящий из печи, содержащей жидкий металл, смешивается с газом-носителем (обычно это гелий или аргон) и поступает в сопло, в котором формируется сверхзвуковая струя, расширяющаяся в вакуум. Резкое охлаждение пара приводит к конденсации и образованию кластеров, пучок которых коллимируется системой диафрагм. Для получения кластерных ионов этот пучок подвергается воздействию ультрафиолетового излучения или электронного пучка, после чего кластерный пучок попадает в масс-спектрометр. Таким способом производятся измерения как потенциалов ионизации кластеров, так и спектров поглощения. Существуют и другие методы, например, бомбардировка металлической поверхности пучком быстрых ионов [9] (при этом

происходит вырывание кластеров из металла), а также облучение металлической поверхности мощным лазерным импульсом, приводящим к охлаждению расширяющегося испарённого вещества и образованию кластеров при конденсации.

Методом конденсации в сопле в работе [10] исследовались кластеры натрия, свинца, железа, никеля, алюминия. В [11] измерены потенциалы ионизации кластеров натрия, содержащих до 22 000 атомов. Результаты измерений представлены на рис. 1. Отметим два обстоятельства. Во-

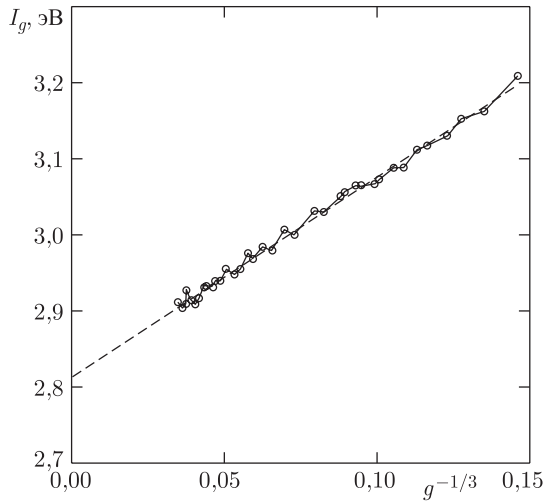


Рис. 1. Потенциалы ионизации кластеров натрия. Точки и сплошная кривая — эксперимент [11], пунктир — расчёт по формуле (1)

первых, вплоть до максимального размера кластеров наблюдается модуляция потенциалов ионизации с амплитудой порядка 0,02 эВ без видимой тенденции к понижению амплитуды. Максимумы потенциалов ионизации соответствуют числам атомов в замкнутых икосаэдрических и кубоктаэдрических оболочках атомов. Более мелкомасштабные модуляции наблюдались в ряде работ [12–14]. В [14] при анализе масс-спектра кластеров натрия «магические» числа атомов, при которых наблюдались аномалии интенсивности, обнаружены вплоть до 22 000 атомов в кластере. Для кластеров, содержащих менее 1500 атомов, они объяснялись заполнением электронных оболочек, для больших кластеров — атомных.

Во-вторых, усреднённая размерная зависимость потенциала ионизации I_g от числа атомов в кластере g хорошо описывается выражением [1, 15]

$$I_g = W_0 + \frac{ae^2}{R_g}, \quad (1)$$

где для натрия $W_0 = 2,75$ эВ — работа выхода электрона из поверхности металла, $a = 0,39$, $R_g =$

$= g^{1/3}r_c$ — размер кластера, $r_c = (3/4\pi n_1)^{1/3}$ — радиус атомной ячейки в металле, n_1 — концентрация атомов в металле. Выражение (1) соответствует электростатической модели заряженной металлической частицы (макроскопической капли). В зависимости от способа подсчёта работы I_g , необходимой для удаления электрона из капли на бесконечность, для коэффициента a получаются значения 1/2 или 3/8 [15]. Приведённое выше значение для кластеров натрия весьма близко к 3/8. В настоящее время в литературе не существует единого мнения по этому вопросу; для различных кластеров a может принимать различные значения. Ясно, однако, что совпадение a с одним из приведённых выше значений свидетельствует о хорошей применимости электростатической модели вплоть до очень малых размеров. Потенциалы ионизации других щелочных металлов известны только для самых лёгких кластеров с $g < 10$ [15–17], однако все они описываются усреднённой зависимостью (1). Для цезия, например, $a = 1/2$.

Интересной отличительной особенностью кластеров ртути является то, что димер представляет собой слабо связанную молекулу с вандер-ваальсовым типом связи (энергия связи 0,043 эВ [18]). Поэтому приобретение кластерами макроскопических свойств связано с постепенным переходом диэлектрик–металл при увеличении их размеров. Такой переход наблюдался в [19, 20] при масс-спектрометрическом измерении порогов однофотонной ионизации кластеров ртути I_g , полученных при расширении пара в сверхзвуковом сопле (рис. 2), в интервале $2 \leq g \leq 109$. При

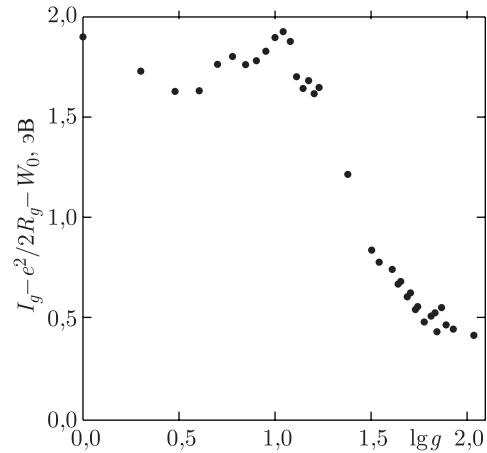


Рис. 2. Отклонение значений потенциалов ионизации кластеров ртути от формулы (1). Точки — эксперимент [19, 20]

$2 \leq g < 20$, I_g изменяется довольно медленно. В диапазоне $20 \leq g \leq 70$ происходит резкое уменьшение потенциала ионизации. Далее, вплоть

до $g = 109$, I_g асимптотически приближается к значениям, определяемым (1) с работой выхода металлической ртути $W_0 = 4,49$ эВ и $a = 1/2$. Оказывается, что макроскопический подход для кластеров в металлическом состоянии применим и в этом случае.

Рассмотрим другую энергетическую характеристику кластеров — энергию сродства к электрону A_g . Согласно электростатической модели [1, 15]

$$A_g = W_0 + \frac{(a-1)e^2}{R_g}. \quad (2)$$

На рис. 3 показаны энергии сродства для кластеров меди, измеренные в [21]. Видно, что зависимость (2) с $a = 1/2$ хорошо описывает эксперимент. Она удовлетворительно описывает также и данные для кластеров натрия [10, 22].

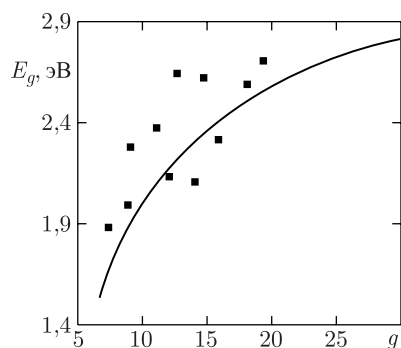


Рис. 3. Энергии сродства для кластеров меди. Точки — эксперимент [21], кривая — расчёт по формуле (2)

Другой важной энергетической характеристикой является энергия отрыва атома от кластера (энергия диссоциации кластера D_g). Экспериментальные и расчётные данные о величине D_g собраны в [23, 24] и сопоставлены с теплотой испарения атома q в табл. 1. Видно, что энергии диссоциации не сильно отличаются от теплоты испарения, особенно для кластерных ионов. По-видимому, следует ожидать, что для более тяжёлых кластеров различие будет ещё меньше, что даёт основания для использования капельной модели Френкеля (см. п. VI.1.2).

Таблица 1. Энергии диссоциации кластеров щелочных металлов и теплоты испарения, эВ [23,24]

	D_2	D_2^+	D_3^+	q
Li	1,03	1,28	1,37	1,69
Na	0,73	1,02	1,12	1,13
K	0,514	0,84	0,95	0,87
Rb	0,49	0,77	0,88	0,78
Cs	0,45	0,66	0,79	0,74

Есть основания полагать, что среднее расстояние между атомами в кластере не сильно отличается от расстояния в бесконечном образце. Так, методами рентгеновской и γ -спектроскопии установлено, что с ростом размера кластеров никеля и меди среднее расстояние быстро увеличивается и уже при $g = 10$ мало отличается от значения, характерного для бесконечного образца [25, 26].

Отметим, что результаты измерения поляризуемости кластеров натрия α_g незначительно превышают поляризуемость R_g^3 идеально проводящей сферы соответствующего радиуса R_g [27], что также свидетельствует в пользу применимости макроскопического подхода.

Большой интерес в последнее время привлекают исследования оптического поглощения в кластерах. Расчёты с использованием полуфеноменологической модели желе [28, 29] показывают, что для малых кластеров натрия ($g \sim 10$) спектр оптического поглощения состоит из коллективных колебательных возбуждений электронов типа плазмона в поле положительно заряженного желе, что подтверждается экспериментами [30, 31]. Как показано в [32], оптические свойства малых кластеров воспроизводятся макроскопической теорией Ми [33], хотя и не всегда точно.

Таким образом, использование макроскопических подходов оправдано для кластеров, содержащих десятки атомов, практически всегда, когда не требуется высокой точности.

VI.1.2. Полуфеноменологические модели кластеров. В отличие от методов расчёта *ab initio* в рамках полуфеноменологических моделей те или иные свойства кластера отождествляются со свойствами макроскопической частицы, а также вводится ряд дополнительных предположений, имеющих характер гипотез. Примером является уже рассмотренное выше моделирование размерной зависимости потенциала ионизации.

Одной из наиболее простых и эффективных является классическая капельная модель Френкеля [34]. Согласно этой модели, все энергетические характеристики нейтрального кластера отличаются от характеристик жидкости только на величину поверхностной энергии $4\pi\gamma_0 R_g^2$, где γ_0 — коэффициент поверхностного натяжения; влияние кривизны поверхности не учитывается. Тогда при образовании кластера из g атомов пара потенциал Гиббса для системы пар–кластер изменяется на величину

$$\Delta\Phi_g = g(\varphi_1 - \varphi_A) + 4\pi\gamma_0 R_g^2 = 4\pi\gamma_0 R_g^2 - gT \ln S, \quad (3)$$

где φ_1 и φ_A — потенциалы Гиббса на атом для жидкой фазы и газа, $S = p_1/p_{1s}$ — пересыщение, p_1 — парциальное давление атомов, индекс s обозначает линию насыщения, температура измеряется в энергетических единицах. При образовании поло-

жительного кластерного иона необходимо дополнительно учесть энергию взаимодействия атомов с зарядом иона, равную $I_g - I_1$ (I_1 — потенциал ионизации атома). Тогда изменение потенциала Гиббса для кластерного иона $\Delta\Phi_g^+ = \Delta\Phi_g + I_g - I_1$. Фактически, последнее выражение означает независимость внутренних статсумм кластера от его заряда. Используя (3), можно записать распределения кластеров (кластерных ионов) по размерам, нормируя их на концентрацию атомов (простых ионов):

$$n_g = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_g}{T}\right) = n_1 S^{g-1} \exp\left(-\frac{4\pi\gamma_0 R_g^2}{T}\right), \quad (4)$$

$$n_g^+ = n_1^+ \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_g^+}{T}\right) = n_1^+ S^{g-1} \exp\left[-\frac{I_g - I_1 + 4\pi\gamma_0 R_g^2}{T}\right], \quad (5)$$

где n_g (n_g^+) — концентрации кластеров (кластерных ионов), содержащих g атомов. Можно показать, что для кластеров и кластерных ионов, при $g = 2$ и 3 , из формул (4), (5) следуют значения констант равновесия, не слишком сильно отличающиеся от вычисленных с помощью расчётов *ab initio* и спектроскопических данных.

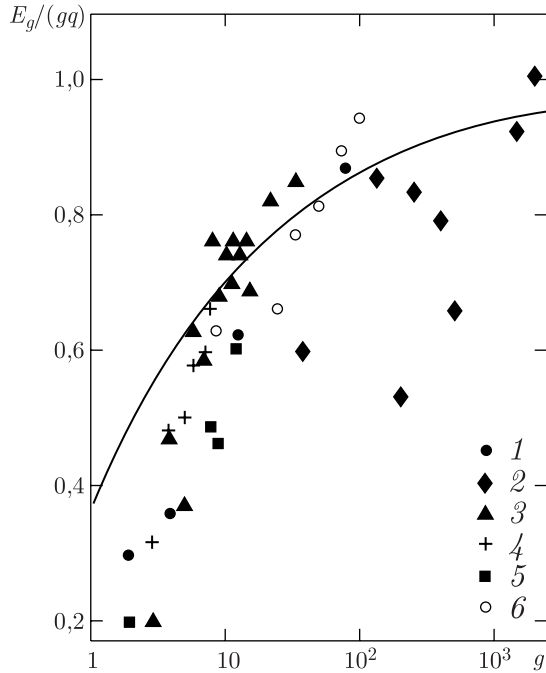


Рис. 4. Зависимость энергии связи кластеров от размера кластера. Кривая — формула (6), точки — результаты расчётов другими методами [35]: 1 — Cu, 2 — Fe, 3–6 — Li

Энергия связи кластера в капельной модели определяется теплотой испарения и поверхностной энергией:

$$E_g = gq - 4\pi\gamma_0 R_g^2. \quad (6)$$

В [35] она сравнивается с результатами расчётов, выполненными методами квантовой химии для различных кластеров (рис. 4). Видно, что величина E_g/gq слабо зависит от сорта кластера, и при $g > 10$ капельная модель качественно описывает размерную зависимость энергии связи.

Рассмотрим распределение кластерных ионов по размерам (5). Используя формулу (1) для потенциала ионизации, нетрудно показать, что это распределение имеет максимум при $R_g^* = e^2/16\pi\gamma_0 r_c^3$, соответствующий стабилизации капли электростатическими силами [36]. В работе [37] было отмечено, что число атомов в таких кластерах, $g_* = (R_g^*/r_c)^3$, в плазме паров цезия может быть порядка нескольких десятков, и кластеры способны существенно повысить концентрацию электронов. Несмотря на то, что учёт размерных поправок к поверхностному натяжению и потенциалу ионизации (1) делает распределение более сложным, чем (5), и сильно изменяет количественные соотношения, этот вывод остаётся качественно верным (п. 1.4).

Несмотря на успехи в описании экспериментов, модель Френкеля не позволяет оценить минимальный размер кластера, для которого она ещё применима. Так, она оперирует с поверхностным натяжением плоской поверхности, хотя очевидно, что поверхностное натяжение сильно искривлённой поверхности малого кластера может существенно отличаться от этой величины [38]. Одним из направлений исследований является попытка представления термодинамических характеристик кластера, в частности его поверхностного натяжения, в виде ряда по степеням $1/R_g$ с использованием модели жидкой капли в качестве нулевого приближения. В работах [39–41] поверхностное натяжение искривлённой поверхности капли было вычислено в первом приближении по $1/R_g$: $\gamma = \gamma_0(1 - 2\delta_T/R_g)$, где δ_T — расстояние между эквимолярной поверхностью и поверхностью натяжения, называемое длиной Толмена. Следует отметить, что δ_T не может быть связана с непосредственно измеряемыми термодинамическими величинами; в настоящее время не существует её однозначного определения. Попытки вычисления γ с точностью до второго порядка по $1/R_g$ также не принесли успеха. Как было показано в последующих работах, вычисление квадратичного члена в [39] было проведено некорректно. В работах [42, 43] поверхностное натяжение представлялось в виде $\gamma = \gamma_0(1 + \alpha_1/R_g + \alpha_2/R_g^2)$, где коэффициенты α_1 и α_2 определялись из уравнения со-

стояния пара. Впоследствии оказалось, что такой способ определения γ также некорректен, причём поправки могут радикально изменить результат [44]. Открытым остаётся и вопрос о скорости сходимости ряда по $1/R_g$, что делает проблематичным применение результатов такой «теории возмущений» для кластеров, содержащих небольшое число частиц.

К полуфеноменологическим моделям можно условно отнести также разработанную для исследования металлических кластеров модель желе, с помощью которой были достигнуты значительные успехи в описании энергетических зависимостей. В простейшем варианте этой модели [45, 46] предполагается, что ионная подсистема металлического кластера представляет собой равномерно заряженный положительный шар радиусом $(3g/4\pi n_i)^{1/3}$ (для n_i берётся концентрация атомов в твёрдом металле). Электронные оболочки в поле желе и самосогласованном поле, создаваемом электронами, заполняются в соответствии с принципом Паули, энергии электронов определяются из решения одночастичного уравнения Шрёдингера, в котором потенциальная энергия является суммой кулоновской и обменно-корреляционной энергий. Последняя заимствуется из оболочечной модели для атомов и рассчитывается в модели локальной плотности электронов. Различие в потенциалах желе и атомного ядра обуславливает существенные различия в энергиях и порядке заполнения электронных оболочек. Впоследствии модель желе была усовершенствована допущением возможности деформации ионного остова в соответствии с полным спином электронной подсистемы [47, 48]. В [49] предложено упрощение модели, не приводящее к ухудшению точности расчётов. В рамках данного подхода было получено неплохое согласие с экспериментальными данными о размерной зависимости потенциала ионизации, в частности объяснены «магические» числа в этой зависимости для кластеров натрия ($g = 8, 20, 40, 58, 92$, [50]), а также воспроизведены спектры поглощения [28]. В работе [51] потенциал ионного остова вычислялся усреднением по угловым переменным суммы псевдопотенциалов отдельных ионов, что позволило отказаться от введения параметра n_i и получить хорошее согласие с экспериментом по величинам потенциалов ионизации, энергиям связи атомов и др. для кластеров Cs_g и Cs_gO . Результаты подобных расчётов хорошо согласуются с данными, получаемыми с помощью расчётов «из первых принципов» (напр., [52]).

Другим направлением исследований является моделирование малых частиц методом функционала плотности с последующей экстраполяцией полученных зависимостей до размеров кластеров. Например, в [53] получено градиентное разложение свободной энергии простых металлов. Частица

рассматривалась как кулоновская система электронов и ионов, распределения которых находились вариационным методом. Получена работа выхода электрона как функция температуры, найдены размерные поправки к ней и поверхностному натяжению. Показано, что размерная поправка к работе выхода обусловлена работой электростатических сил изображения, по сравнению с которой другие поправки пренебрежимо малы, т. е. справедливы формулы (1), (2) с $a = 1/2$. В работах [54, 55] путём решения уравнений Эйлера–Лагранжа, а также численного решения уравнений Кона–Шама находились поверхностная энергия, работа выхода и другие характеристики малых металлических частиц. Метод функционала плотности применялся и для моделирования вандер-ваальсовых кластеров [56–58], однако удовлетворительного количественного согласия с экспериментальными данными по скоростям нуклеации получено не было.

VI.1.3. Электропроводность плазмы паров цезия (эксперимент). Как уже отмечалось во введении, присутствие кластеров в плотных парах цезия является причиной возникновения одного из самых ярких явлений, характеризующих неидеальную кластерную плазму, — явления аномальной электропроводности. Начнём с обзора экспериментальных данных. Аномально высокая электропроводность вблизи линии насыщения наблюдается в плазме цезия при температурах от 1000 до 2000 К и давлениях от 1 до 100 бар. Для исследований в этой области параметров состояния наиболее часто применяется статический метод нагрева в печи. Преимуществом метода является однородность получаемой плазмы и возможность контроля её параметров. Недостаток метода связан с трудностью подбора материалов и конструкции установки, способных выдерживать агрессивную среду при высоких температурах. Экспериментальная методика основана на том, что измерительная ячейка, содержащая цезий, нагревается в электрической печи, причём вся установка помещается в камеру под большим давлением инертного газа (детали установки описаны в [15, 59]). Серьёзную проблему представляет выбор такой конструкции ячейки, при котором токи, протекающие не через объём плазмы (токи утечки), минимальны. Эти токи возникают в результате адсорбции атомов цезия на поверхности ячейки. Толщина адсорбированной плёнки растёт при приближении к линии насыщения. При достижении определённой толщины в плёнке происходит переход металл–диэлектрик. Согласно экспериментальным данным [60], это происходит уже при достижении плёнкой двойного атомного размера. В результате резкого повышения электропроводности плёнки её сопротивление может оказаться гораздо меньшим, чем

сопротивление плазмы и шунтировать последнее. В работе [68] эта трудность преодолевалась путём введения дополнительного охранного электрода. Электропроводность паров измерялась в [60–69].

Результаты измерений электропроводности плазмы цезия, выполненные разными авторами, представлены на рис. 5. Значения удельной

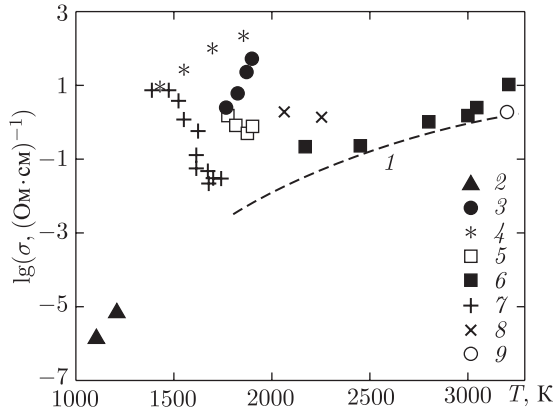


Рис. 5. Электропроводность плазмы паров цезия. Расчёт: 1 — изобара 20 бар [24]; эксперименты: линия насыщения: 2 — [68], 3 — [69], 4 — [61], изобары: 5 — 61 бар [69], 6 — 20 бар [66], 7 — 20 бар [62], 8 — 20 бар [61], 9 — 1,1 бар [67]

электропроводности, полученные в работе [61] в интервале температур от 1400 К до 2000 К на линии насыщения, оказались на 5–6 порядков величины больше, чем следовало из уравнения Саха для идеальной плазмы. На изобаре 20 бар также были получены её высокие значения. Эта работа явилась первым указанием на существование явления аномальной электропроводности. В работе [62] впервые было обнаружено, что электропроводность плазмы цезия при постоянном давлении 20 бар не растёт при увеличении температуры, как это следует из уравнения Саха, а резко падает (рис. 5). Электропроводность плазмы при удалении от линии насыщения изменяется от значения $9(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при $T = 1420$ К (линия насыщения) до $0,03(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при $T = 1700$ К (перегретый пар), т.е. падает в 300 раз. При дальнейшем увеличении температуры вдали от линии насыщения электропроводность растёт, как в идеальной плазме. Значительные трудности, связанные с измерением электропроводности, не позволяют рассчитывать на высокую точность экспериментальных результатов. Об этом свидетельствует также и большой разброс данных на рис. 5. Совершенствование методики измерений позволило в дальнейших исследованиях существенно уточнить значения удельной электропроводности, однако выводы [61, 62] остались качественно верными.

Ограничение на максимально достижимую статическим методом температуру преодолевается в динамическом методе адиабатического сжатия в ударной трубе. Измерения методом адиабатического сжатия проводились в работах [64–67]. Установка представляла собой две сопряжённые адиабатические трубы, в первой из которых сжимался инертный газ, а во второй — пар цезия. Во всех работах, кроме [65], пар сжимался лёгким поршнем, который разгонялся давлением инертного газа. При сжатии пар нагревался до требуемой температуры. Такая конструкция установки минимизировала утечки между поршнем и стенками трубы.

На рис. 5 показаны также результаты измерений методом адиабатического сжатия. Обращает на себя внимание значительный разброс данных, полученных в различных экспериментах. Он возрастает при увеличении плотности, а также при приближении к линии насыщения как со стороны докритических, так и закритических температур. Однако некоторые качественные закономерности подтверждаются всеми авторами. Так, при давлениях меньше 60 бар и закритических температурах измеренные значения удельной электропроводности не более чем на порядок превышают рассчитанные по уравнению Саха. В этой области параметров влияние кластерных ионов на ионизационное равновесие должно быть того же порядка, что и влияние кулоновской неидеальности, т.е. сравнительно невелико.

Особо следует отметить данные, полученные в работах [68, 69]. В [68] измерительная ячейка помещалась в статически нагреваемую адиабатическую трубу. Оказалось, что удельная электропроводность пара цезия, измеренная на линии насыщения при $T = 1100$ и 1200 К лишь в 2–2,5 раза превосходит рассчитанную по уравнению Саха. Неожиданно низкие значения удельной электропроводности на линии насыщения при температурах от 1773 до 1923 К были впоследствии получены также в работе [69]. В ней использовалась традиционная статическая методика, но конструкция ячейки была значительно усовершенствована с целью уменьшения влияния токов утечки. Существенно, что экстраполяция данных [69] в область низких температур неплохо согласуется с данными [68]. Это обстоятельство даёт основание сомневаться в истинности высоких значений электропроводности, полученных в ранних работах при $T \cong 1400$ К. Следует также отметить наблюдавшуюся в [69] слабую зависимость электропроводности от температуры и сильную зависимость от плотности на изотермах в области, удалённой от критической точки, а также падение электропроводности на изобаре 61 бар (рис. 5).

В целом можно отметить тенденцию к уменьшению значений удельной электропроводности, получаемых при совершенствовании методики

измерения (ср. [61] и [66] на изобаре 20 бар, [61] и [69] на линии насыщения). Это неудивительно в связи с более правильным учётом в поздних работах обсуждавшихся выше токов утечки. Экспериментальные данные, полученные в последнее время, гораздо лучше согласуются друг с другом и с теоретическими представлениями.

VI.1.4. Электропроводность плазмы паров цезия (теория). При рассмотрении плазмы паров щелочных металлов в [23] показано, что второй вириальный коэффициент, связанный с взаимодействием ионов с атомами в дискретном спектре, становится немалым при росте плотности или понижении температуры. Это означает, что концентрация кластерных ионов может превысить концентрацию простых ионов. В работе [70] впервые был сделан вывод о том, что учёт в ионизационном равновесии кластерных ионов приводит к существенному увеличению расчётной концентрации электронов и электропроводности. Последующие более корректные вычисления подтвердили этот вывод. Так, в работе [71] плазма паров щелочных металлов рассматривалась как смесь восьми компонентов: одно-, двух- и трёхатомных положительных кластерных ионов, одно- и двухатомных отрицательных ионов, нейтральных атомов и димеров, а также электронов. Уравнение ионизационного равновесия являлось решением системы уравнений химического равновесия и условия квазинейтральности плазмы. Рассчитанные в [71] удельные электропроводности паров цезия на изобаре 1 бар и натрия хорошо согласуются с экспериментами и превышают рассчитанные по уравнению Саха.

В работе [24] состав плазмы моделировался смесью положительных и отрицательных кластерных ионов, простых ионов и электронов. Учитывался вклад всех компонентов в полное давление плазмы. Нейтральные кластеры не рассматривались, что оправдано для умеренных плотностей пара. Решение системы уравнений химического равновесия и квазинейтральности записывалось в виде

$$x_e^2 = \left(\sum_{g=1}^{k^+} K_g^+ x_1^g \right) \left(1 + \sum_{g=1}^{k^-} K_g^- x_1^g \right)^{-1}, \quad (7)$$

где x_e и x_1 — парциальные мольные доли электронов и атомов соответственно, $K_g^\pm = x_e x_g^\pm / x_1^g$ — константы реакций (x_g^\pm — парциальная мольная доля кластерных ионов). Удельная электропроводность паров цезия и лития вычислялась по Фросту [72] при $k^+ = 3$, $k^- = 1$, давлениях от 10^{-3} до 20 бар и температурах от 1000 до 5000 К. Расчётные значения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для пара цезия при давлениях не выше 1 бар, а при более высоких давлениях — в области закритических температур

(рис. 5). Так же как и в [71], они превышают рассчитанные по уравнению Саха. При $T = 1650$ К на изобаре 20 бар параметр $x_3^+ / x_2^+ > 1$. Это означает, что необходимо учитывать более тяжёлые кластерные ионы, и объясняет заниженные значения, даваемые данной моделью при более низких температурах.

Модели [24, 71] применимы в области умеренных плотностей пара, когда его можно считать идеальной смесью лёгких кластеров. В более плотной плазме необходимо учитывать как наличие тяжёлых кластеров, так и неидеальность смеси относительно взаимодействия компонентов плазмы в свободных состояниях. Для описания тяжёлых кластеров предлагались различные полуфеноменологические модели. Так, согласно [73], атомы в кластерном ионе движутся в центральном потенциале, основную часть которого составляет поляризационное притяжение центрального иона; корреляцией атомов пренебрегалось. В [74] кластеры рассматривались как флуктуации плотности пара, которые описывались макроскопически. Показано, что вокруг положительных ионов образуются капельки жидкости с существенно пониженным потенциалом ионизации. В работе [37] впервые предложена капельная модель неидеальной кластерной плазмы для пара цезия. В работе [75] капельная модель получила дальнейшее развитие. Общим результатом для всех перечисленных моделей было резкое повышение концентрации кластерных ионов вблизи линии насыщения, что, в сочетании со сравнительно низкой концентрацией отрицательных ионов, в силу условия квазинейтральности обеспечивало высокие концентрации электронов. Высокие концентрации кластерных ионов являлись следствием их низкого потенциала ионизации.

Для описания размерной зависимости потенциала ионизации в плотной плазме при температурах, близких к критической, необходимо ввести поправку и в зависимость (1). Дело в том, что при таких температурах снижение работы выхода может быть настолько большим (более 1 эВ), что (1) не будет описывать потенциалы ионизации легчайших кластеров, для которых снижение потенциала ионизации связано лишь с кулоновской неидеальностью и должно быть порядка температуры ($\cong 0,2$ эВ). В работе [53] была вычислена температурная зависимость работы выхода. В [76] она была аппроксимирована линейной функцией

$$W(T) = W_0 \frac{T_c - T}{T_c - T_m},$$

где $W_0 = W(T_m)$, T_c и T_m — критическая температура и температура плавления. То, что работа выхода равна нулю в критической точке, обуславливает сильное снижение потенциалов ионизации крупных кластеров в её окрестности, что облегча-

ет их ионизацию и приводит к аномально высоким значениям концентрации электронов и электропроводности.

Существующие теории качественно верно описывают аномально высокие значения электропроводности плотных паров цезия, однако количественного согласия с экспериментом в широком диапазоне параметров состояния достигнуто не было. Для окончательного прояснения ситуации с аномальной электропроводностью необходимо проведение новых экспериментов по её измерению вблизи линии насыщения при $T = 1500$ К, где аномальные свойства плазмы паров цезия должны проявляться наиболее ярко, а теория — давать наиболее точные результаты.

VI.1.5. Аномалии оптических свойств.

Наличие кластеров в плазме металлического пара приводит, как мы видели, к сильному смещению ионизационного равновесия. Неудивительно, что оптические свойства также обнаруживают значительные аномалии в той же области параметров состояния, т.е. вблизи линии насыщения при температуре порядка критической. Исследования оптических свойств паров металлов, в основном ртути и цезия, проводятся в течение уже более двадцати лет. Вместе с тем, обилие элементарных процессов, протекающих в плазме с участием фотонов и кластеров, зачастую затрудняет интерпретацию экспериментальных данных.

Рассмотрим коэффициент оптического поглощения для плазмы паров цезия. В работе [77] исследовалось поглощение в плотном паре цезия на линии насыщения вблизи первого резонансного дублета атома цезия (линий 8521 \AA и 8943 \AA). Излучение ксеноновой газоразрядной лампы проходило через измерительную ячейку, внутри которой находился тонкий слой цезия (10 мкм), и затем через монохроматор, после чего анализировалась амплитуда сигнала. Основным результатом работы явилась аномально низкое значение уширения линии. Полуширина линии оказалась более чем на порядок меньше, чем даёт оценка для слабонеидеальной плазмы, и составила 8, 21 и 48 \AA при $T = 1173, 1473$ и 1773 К соответственно. Предполагая, что уширение, как и в слабонеидеальной системе, обусловлено столкновениями атомов, авторы [77] пришли к выводу о том, что отношение полного числа атомов в единице объёма к концентрации атомов в плазме должно расти при увеличении температуры и при $T = 1773 \text{ К}$ составлять 4–5. Авторы [77] связали этот эффект с образованием заряженных и нейтральных кластеров. Фактор сжимаемости при таких температурах существенно меньше единицы [59], что действительно свидетельствует о повышении роли кластеров при приближении к критической температуре. Однако, учитывая то обстоятельство, что измере-

ния проводились в оптически плотной среде, где профиль линии определяется многими факторами, не учтёнными авторами [77] при обработке результатов эксперимента, вряд ли можно говорить о его однозначной интерпретации.

В работе [78] оценивался коэффициент поглощения света, обусловленный фотоионизацией с возбуждённых состояний кластеров цезия при энергии квантов много меньшей потенциалов ионизации кластеров, а также тормозное поглощение на атомах. Фотоионизационное поглощение пропорционально квадрату концентрации электронов, а тормозное — её первой степени. Поскольку концентрация электронов в плазме цезия аномально высока, высоким должен быть и коэффициент поглощения [78]. Экспериментальные данные в этой области параметров, к сожалению, отсутствуют.

Рассмотрим оптические свойства пара ртути. В экспериментальных исследованиях [79–81] было обнаружено, что при плотностях ниже критической наблюдается экспоненциальный край сплошной полосы поглощения. Коэффициент поглощения также экспоненциально возрастает с плотностью. При этом край поглощения сдвигается на меньшие частоты, закрывая окно прозрачности. При плотностях выше 3 г/см^3 и энергиях кванта менее $1,5 \text{ эВ}$ край поглощения резко сменяется плато, а при плотностях выше критической спектр поглощения постепенно принимает металлический характер.

В работе [82] предложено объяснение этих зависимостей, основанное на представлении о флуктуационных кластерах, существующих в паре ртути. Кластеры рассматривались как случайные скопления атомов в некотором фиксированном объёме, которые не обязательно должны быть связанными состояниями атомов. Предполагалось, что наблюдаемый спектр поглощения возникает в результате сильного уширения и сдвига резонансной линии атома ртути в таких кластерах. Превращение линии в полосу с гауссовой плотностью состояний происходит за счёт резонансного диполь-дипольного взаимодействия атомов. В модели вводились три «подгоночных» параметра: объём флуктуационного кластера, сдвиг резонансного уровня и дисперсия, характеризующая его уширение. С помощью подбора их значений удалось описать край поглощения при различных плотностях. В работе [83] представления [82] получили дальнейшее развитие. В [83] резонансное поглощение трактуется как переход между двумя зонами, соответствующими основному и резонансно-возбуждённому состояниям флуктуационного кластера (эксимерной молекуле). Эти представления позволили оценить параметры [82]. В частности, объём кластера определяется объёмом классически доступной области для резонансно-возбуждённого элек-

трона. Полученные в [83] оценки согласуются со значениями параметров, подобранными в [82]. Тем не менее, возникновение плато коэффициента поглощения при докритических плотностях не объясняет ни одна из моделей.

VI.2. Структурный переход в малых газоподобных кластерах

В данной главе описывается модель виртуальных цепей для кластеров, содержащих небольшое число атомов, при сравнительно высоких температурах. Такие кластеры находятся в особом состоянии, которое принципиально невозможно описывать в терминах модели жидкой капли. В данной главе эти состояния исследуются для особого случая короткодействующего потенциала межатомного взаимодействия, однако полученные здесь соотношения могут быть обобщены (гл. 3) и в дальнейшем применены для описания различных явлений, происходящих в плотных кластерных парах.

Рассматриваемая модель является альтернативой модели макроскопической капли; в ней предполагается, что число связей между атомами минимально. Показано, что при достаточно высоких температурах такая структура, представляющая собой систему самопроизвольно возникающих цепей атомов (виртуальных цепей), имеет большой статвес. Поэтому она реализуется с большей вероятностью, чем компактная структура, подобная жидкой капле, с большой энергией связи, но малым статвесом. Аналитические оценки параметров перехода от компактной к газоподобной структуре, проведённые для короткодействующего потенциала межатомного взаимодействия, подтверждаются результатами численного моделирования кластеров методом молекулярной динамики, в которых исследованы их энергетические и структурные характеристики. Переход от компактной к газоподобной структуре имеет место для кластеров, содержащих менее 10 атомов, в температурном интервале вблизи 0,4 глубины потенциала межатомного взаимодействия. Записаны интерполяционные формулы для термодинамических функций кластера между предельными случаями малого (газоподобного) и большого (компактного) кластера. Интерполяционная формула для средней потенциальной энергии хорошо описывает результаты численного моделирования в широком диапазоне размеров кластеров [84, 85].

Как известно, трудности классической теории нуклеации [34, 86] связаны с плохой применимостью лежащей в её основе модели макроскопической капли для описания свойств кластеров, состоящих из небольшого числа молекул. В классической теории ставится задача о кинетике перехода пар-жидкость, т. е. предполагается, что тем-

пература — выше температуры плавления. Такие температуры оказываются высокими для содержащихся в паре кластеров, которые характеризуются сильным возбуждением как одночастичных, так и коллективных степеней свободы движения составляющих кластер молекул. Как показывает численное моделирование, кластеры не похожи на капли, они представляют собой бесформенные скопления, подобные плотному газу [87], причём данный эффект тем сильнее, чем меньше размер кластера (число содержащихся в нём молекул). По аналогии с флуктуационными кластерами в плотном газе, такие состояния называют газоподобными, поскольку кластер невозможно охарактеризовать определёнными объёмом и плотностью; отсутствует также характерная для жидкостей ближняя упорядоченность.

Неудивительно, что попытки усовершенствования модели макроскопической капли (напр., [41, 43, 88]), использующие её в качестве нулевого приближения для последующего вычисления малых поправок по степеням обратного радиуса капли и направленные на расширение области её применимости в сторону малых радиусов, оказываются малоэффективными. Для описания состояний кластеров при относительно высоких температурах необходима модель, представляющая собой не основанную на применении методов теории возмущений альтернативу модели макроскопической капли.

В данной главе рассматривается простейший для анализа случай кластеров, состоящих из атомов, потенциал взаимодействия которых является аддитивным короткодействующим. В такой системе атом взаимодействует только со своими ближайшими соседями, и можно говорить о связи между двумя атомами, если потенциал их взаимодействия не равен нулю. Известно, что координационное число при плавлении твёрдого тела уменьшается незначительно. Поэтому модель макроскопической капли можно считать предельным случаем максимального числа связей в системе. Другим предельным случаем, а следовательно, и альтернативой модели макроскопической капли является модель системы с минимальным числом связей. Для кластера, содержащего g атомов, это число равно $g - 1$; топологически такая система эквивалентна множеству связанных цепей. В частном случае кластер представляет собой единственную цепь. Однако, в отличие от полимерной макромолекулы порядок следования атомов в цепи не фиксирован, он меняется в процессе движения атомов. Рассматриваемые цепи можно назвать виртуальными цепями, а предлагаемую модель, в которой кластер в каждый момент времени представляется в виде множества цепей, — моделью виртуальных цепей.

Поясним причину возникновения описанной структуры. В выражение для статсуммы кластера входит фактор $\exp(-U_g/k_B T)$, где U_g — потенциальная энергия кластера, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. При низких температурах экспоненциальный фактор весьма резко зависит от конфигурации атомов, возбуждения маловероятны, и кластер находится в состоянии с U_g , близкой к потенциальной энергии основного состояния и статистическим весом порядка единицы. При увеличении температуры различие в вероятностях реализаций тех или иных конфигураций уменьшается. При этом наибольшую вероятность имеют такие состояния, в которых U_g выше, однако больше объём, доступный для движения атомов, по координатам которых происходит интегрирование в статсумме, т. е. наблюдаются состояния с большим статвесом (газоподобные состояния). Их статвес больше, чем отношение экспоненциальных факторов, соответствующих основному и газоподобному состояниям. Таким образом, вследствие конкуренции между состояниями с большой энергией связи, но малым статвесом и состояниями с малой энергией связи и большим статвесом, при повышении температуры в кластере происходит переход от компактной к газоподобной структуре. Для этого разность энергий компактного и газоподобного состояний должна быть не слишком велика, что возможно лишь для кластеров с $g < 10$, поскольку вследствие конечного размера число связей на атом в них существенно меньше, чем в сплошной жидкости. Рассматривая структурный переход, необходимо также предположить, что его температура ниже максимальной, при которой ещё возможно существование кластеров. Данное явление аналогично переходу от слабоионизованной к полностью ионизованной плазме: благодаря большой величине статсуммы свободного электрона переход происходит при температурах заметно ниже потенциала ионизации атома.

Для кластеров, содержащих малое число атомов, можно получить аналитическую оценку, связывающую размер кластера и температуру его перехода из компактного в газоподобное состояние. Гораздо более подробную информацию о состоянии кластера в широком диапазоне его размеров даёт численное моделирование методом молекулярной динамики. Для этого необходима реалистическая модель физической системы. В данном разделе использована методика численного эксперимента (ансамбль с постоянными температурой и давлением, (p, T) -ансамбль). Для моделирования такого ансамбля использовалась сферическая ячейка; атомы, достигающие её поверхности, удалялись из системы, одновременно поверхность являлась источником новых атомов пара, движущихся внутрь ячейки. Процедура генерации строилась таким образом, чтобы обеспечить необхо-

димые значения средней кинетической энергии и числа атомов пара в ячейке, а также максвелловское распределение атомов пара по скоростям. Эта процедура подробно обсуждается в [89, 90]; в частности, там продемонстрирована возможность измерения критического радиуса кластера. Моделировалась эволюция кластера, помещённого в ячейку с пересыщенным паром. При этом исследовалась потенциальная энергия кластера, а также производился анализ пространственной конфигурации составляющих его атомов путём представления кластера в виде совокупности простых цепей. Это позволяет выделить три области размеров: малые (газоподобные) кластеры, в которых преимущественно реализуется конфигурация типа единичной виртуальной цепи, большие кластеры с каплеподобной структурой и кластеры с переходными свойствами.

Оказывается, что можно записать простую интерполяционную формулу для таких важных термодинамических функций кластера, как химический потенциал и внутренняя энергия, которая в пределе малых размеров переходит в модель виртуальных цепей, а для больших размеров — в модель макроскопической капли. А именно размерную зависимость термодинамических функций можно представить в виде линейной функции чисел атомов внутри и на поверхности кластера. Для нахождения этих чисел необходимо дополнить модель виртуальных цепей представлениями о структуре кластера промежуточного размера, согласно которым он представляет собой ядро внутренних атомов, окружённое слоем поверхностных атомов. При этом важным параметром является отношение квадратов средних расстояний между атомами в ядре и на поверхности Ω . Если $g \leq z$ (z — число ближайших соседей в жидкости), то кластер целиком состоит из поверхностных атомов; при $g \rightarrow \infty$ число поверхностных атомов пропорционально площади поверхности кластера, как и в модели макроскопической капли. Численное моделирование подтверждает хорошую применимость данного способа интерполяции при промежуточных размерах кластеров для оценки их потенциальной энергии.

В п. VI.2.1 рассмотрены предельные случаи компактного кластера и виртуальной цепи и оцениваются их статсуммы и температура структурного перехода, в п. VI.2.2 предложена интерполяционная формула между случаями газоподобных и компактных кластеров для потенциальной энергии и химического потенциала. В п. VI.2.3 обсуждается методика численного эксперимента, в п. VI.2.4 — его результаты.

VI.2.1. Статсумма малого газоподобного кластера. Рассмотрим изолированный кластер, состоящий из небольшого числа атомов, которые

взаимодействуют посредством парного аддитивного потенциала $u(r)$. Оценим статсумму кластера в предельных случаях низких и высоких температур. Для этого удобно ввести модельный короткодействующий потенциал в соответствии со следующим определением:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < a - r_0, \\ \frac{M\omega_0^2}{4} (r - a)^2 - D_0, & a - r_0 \leq r \leq a + r_0, \\ 0, & r > a + r_0, \end{cases} \quad (8)$$

где M — масса атома, $\omega_0 = (2/r_0)\sqrt{D_0/M}$ — частота колебаний димера, D_0 — глубина ямы. Потенциал (8) является осцилляторным в той области, где он отрицателен, и финитным (рис. 6); предполагается, что параметры длины a и r_0 удовлетворяют неравенству $a/r_0 \gg 1$.

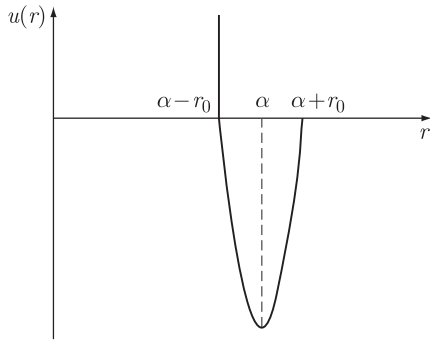


Рис. 6. Модельный короткодействующий потенциал

Обычно считается, что кластер — это система атомов, каждый из которых имеет по крайней мере одного соседа, принадлежащего тому же кластеру и расположенного на расстоянии, не превышающем некоторой величины, т. е. что кластер является односвязным множеством. Будем следовать этому определению. Для выбранного потенциала (8), очевидно, максимальное расстояние до ближайшего соседа следует выбрать равным $a + r_0$.

В случае низких температур кластер имеет структуру, соответствующую плотной упаковке атомов. Считая движение атомов классическим, что справедливо для аргонподобной системы даже при достаточно низких температурах, оценим статсумму кластера при $g \geq 3$ с помощью модели эйнштейновского кристалла [91]:

$$Z_p^{(g)} = \frac{V}{\lambda^3} Z_r^{(g)} Z_v^{(g)} \exp\left(\frac{D_g}{k_B T}\right),$$

$$Z_r^{(g)} = C_r(g) \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3, \quad Z_v^{(g)} = C_v(g) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_0}\right)^{3g-6}, \quad (9)$$

где V — объём; $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/Mk_B T}$ — тепловая длина волн; $Z_r^{(g)}$ и $Z_v^{(g)}$ — вращательная и коле-

бательная статсуммы соответственно; k_B — постоянная Больцмана; D_g — энергия основного состояния кластера; $C_r(g)$ и $C_v(g)$ — численные множители, определяемые структурой плотной упаковки (например, для структур правильного треугольника и тетраэдра имеем $C_r(3) = C_r(4) = 2\pi^2/3$, $C_v(3) = (4/3)\sqrt{2/3}$, $C_v(4) = \sqrt{2}$ соответственно).

Рассмотрим другой предельный случай (высокие температуры). Вначале введём несколько определений. Будем говорить, что между двумя атомами имеется связь, если потенциал их взаимодействия не равен нулю. Назовём виртуальной цепью любое подмножество атомов, которые могут быть занумерованы так, что каждый i -й атом, кроме первого и последнего, окажется связанным только с $(i-1)$ -м и $(i+1)$ -м атомами, принадлежащими данной цепи. Первый атом связан только со вторым в данной цепи, а последний — с предпоследним. Каждый из атомов может быть связан также и с другими атомами, не принадлежащими данной цепи. По определению, кольцевая конфигурация виртуальной цепью не является. Назовём данный атом точкой ветвления, если он связан не только с атомами своей цепи, но, по крайней мере, ещё с одним атомом, принадлежащим другой цепи.

Введённые определения имеют прямое отношение к структуре кластера с минимальным числом связей. Рассмотрим процедуру его построения. В соответствии с принятым выше определением, кластер является односвязным множеством. Поэтому при добавлении каждого последующего атома число связей увеличивается на единицу. Поскольку в димере имеется лишь одна связь, кластер, содержащий g атомов, имеет $g-1$ связь. Тример с двумя связями является примером простейшей виртуальной цепи с двумя свободными концами без точек ветвления. Добавляя атом к одному из концов тримера, удлиним цепь, а помещая четвёртый атом вблизи его центрального атома, создадим точку ветвления. В последнем случае возникнет ещё одна виртуальная цепь. Таким образом, при построении кластера с минимальным числом связей, атом, добавляемый к свободному концу виртуальной цепи, не увеличивает числа цепей. При добавлении атома не к последнему в цепи возникает новая цепь, а также точка ветвления, если её не было в этом месте. Очевидно, разность между числами свободных концов и точек ветвления равна двум, а между числами цепей и точек ветвления — единице. Следовательно, кластер с минимальным числом связей представляет собой множество виртуальных цепей, соединённых между собой одной связью в точках ветвления; все цепи, кроме одной, имеют один свободный конец. Существует, вообще говоря, множество способов разбиения кластера на виртуальные цепи, что связано с неоднозначностью выбора продолжения це-

пи при переходе через точку ветвления. Однако для оценки статсуммы кластера единственность не требуется, поскольку различные варианты разбиения соответствуют физически неразличимым конфигурациям.

Предположим, что кластер проводит лишь незначительное время в состояниях с числом связей, превосходящим минимальное, и такими состояниями можно пренебречь, т.е. в каждый момент времени кластер является множеством виртуальных цепей. Подчеркнём, что, в отличие от полимерной молекулы, порядок следования и число атомов в виртуальных цепях непостоянны; они изменяются в процессе движения атомов, что является следствием аддитивности межатомного потенциала. Изменяется также и число цепей. Именно поэтому речь идёт не о реальных, а о виртуальных цепях.

Сделанное выше допущение накладывает геометрические ограничения на область фазового пространства, в которой могут находиться атомы кластера. Так, если число связей минимально, кластер не может содержать точки ветвления с большим числом связей. Действительно, при достаточно высоких температурах наиболее представительными оказываются конфигурации с единственной виртуальной цепью (п. VI.2.4). Ниже будем предполагать, что вкладом в статсумму состояний с числом связей, превосходящим $g-1$, можно пренебречь.

Занумеруем все атомы кластера следующим образом. Выберем виртуальную цепь с двумя свободными концами (кластер содержит, по крайней мере, два свободных конца и является связным, поэтому такая цепь всегда существует) и занумеруем входящие в неё атомы, начиная с одного свободного конца до другого, числами $1, 2, \dots, n_1$. Затем выберем одну из точек ветвления первой цепи и присвоим атому второй цепи, имеющему связь с этой точкой, номер $n_1 + 1$. Продолжим нумерацию до достижения свободного конца второй цепи, который получит номер $n_1 + n_2$. Далее, выберем другую точку ветвления и занумеруем атомы и т.д. до тех пор, пока не будут занумерованы все g атомов кластера. В результате получим N виртуальных цепей с n_j атомами в j -й цепи, $\sum_{j=1}^N n_j = g$.

В приближении виртуальных цепей потенциальную энергию кластера можно представить в виде

$$U_c = \sum_{i=1}^{n_1-1} u(r_{i+1,i}) + u(r_{n_1+1,n_1}) + \sum_{i=n_1+1}^{n_1+n_2-1} u(r_{i+1,i}) + \dots + \sum_{i=g-n_N+1}^{g-1} u(r_{i+1,i}), \quad (10)$$

где $r_{i+1,i} = |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|$ — длина связи.

Для вычисления полной статсуммы кластера в приближении виртуальных цепей

$$Z_c^{(g)} = \lambda^{-3g} \int \dots \int' \exp \left[-\frac{U_c}{k_B T} \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_g, \quad (11)$$

где штрих у интеграла означает, что интегрирование производится по области, в которой реализуются лишь физически различные состояния, произведём замену переменных:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= \mathbf{r}_1, \\ \mathbf{q}_2 &= \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{q}_{n_1+1} &= \mathbf{r}_{n_1+1} - \mathbf{r}_{b_1}, \\ \mathbf{q}_{n_1+2} &= \mathbf{r}_{n_1+2} - \mathbf{r}_{n_1+1}, \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{q}_g &= \mathbf{r}_g - \mathbf{r}_{g-1}, \end{aligned} \quad (12)$$

где \mathbf{r}_{b_1} — радиус-вектор первой точки ветвления. Обратное преобразование имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{q}_1, \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{r}_{n_1+1} &= \mathbf{r}_{b_1} + \mathbf{q}_{n_1+1}, \\ \mathbf{r}_{n_1+2} &= \mathbf{r}_{b_1} + \mathbf{q}_{n_1+1} + \mathbf{q}_{n_1+2}, \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{r}_g &= \mathbf{r}_{b_{N-1}} + \mathbf{q}_{g-n_N+1} + \dots + \mathbf{q}_g. \end{aligned} \quad (13)$$

Из (13) видно, что якобиан этого преобразования представляет собой определитель треугольной матрицы, все диагональные элементы которой равны единице, поэтому якобиан также равен единице.

Статсумма (11) с потенциальной энергией в виде (10) факторизуется с помощью замены переменных (12) и выражается через статсумму димера $Z_c^{(2)}$:

$$\begin{aligned} Z_c^{(g)} &= \frac{V}{\lambda^{3g}} \int \dots \int' \prod_{i=1}^{g-1} \exp \left[-\frac{u(q_i)}{k_B T} \right] d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_{g-1} = \\ &= \frac{V}{\lambda^{3g}} \left\{ \int' \exp \left[-\frac{u(q_1)}{k_B T} \right] d\mathbf{q}_1 \right\}^{g-1} = \frac{V}{\lambda^3} \left[Z_c^{(2)} \right]^{g-1}, \end{aligned} \quad (14)$$

где V — объём. В частном случае отсутствия точек ветвления, соотношение (14) соответствует статсумме макромолекулы в стандартной гауссовой модели полимерной цепи [92]. Из (14) следует, что средняя потенциальная энергия кластера

$$U_g = \langle U_c \rangle = (g-1)U_2, \quad (15)$$

где U_2 — средняя потенциальная энергия димера при той же температуре.

Соотношения (9) и (14) определяют отношение вероятностей реализации структур с минимальным P_{\min} и максимальным P_{\max} числом связей:

$$\begin{aligned} \frac{P_{\min}}{P_{\max}} &= \frac{[Z_c^{(2)}]^{g-1}}{Z_r^{(g)} Z_v^{(g)}} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{k_B T}\right) = \\ &= \frac{\pi^{g-1}}{C_r C_v} \left(\frac{a}{r_0}\right)^{2g-5} \left(\frac{2D_0}{\pi k_B T}\right)^{g-2,5} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (16)$$

где $\Delta E_g = D_g - (g-1)D_0$, и использована оценка $Z_c^{(2)} \cong Z_r^{(2)} Z_v^{(2)} = \pi(a/\lambda)^2(k_B T/\hbar\omega_0)$.

Поскольку $a \gg r_0$, предэкспоненциальный фактор в правой части уравнения (16) велик. Однако при низких температурах экспонента мала, и $P_{\min} < P_{\max}$. При понижении температуры экспонента резко уменьшается, и последнее неравенство превращается в $P_{\min} > P_{\max}$. Предположим, что $P_{\min} = P_{\max}$, т.е. при некотором $T = T_0$ правая часть уравнения (16) равна единице (величину T_0 назовём характерной температурой перехода). Тогда из (16) следует трансцендентное уравнение относительно T_0 :

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{r_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{2D_0}{\pi k_B T_0} + (2g-5)^{-1} \ln \frac{\pi^{g-1}}{C_r C_v} = \\ = \frac{\Delta E_g}{(2g-5)k_B T_0}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для типичных значений параметров второй и третий члены в левой части уравнения (17) — порядка единицы, а первый член значительно больше единицы в силу определения короткодействующего потенциала. Зависимость ΔE_g от размера кластера обусловлена размерной зависимостью числа ближайших соседей в кластере: чем больше кластер, тем больше это число. Так, для макроскопического кристалла с короткодействующим взаимодействием атомов $D_g = 6D_0$ [5], следовательно, $\Delta E_g/(2g-5) \rightarrow 2,5D_0$ при $g \rightarrow \infty$. Тогда нетрудно убедиться, что для достаточно большого кластера при $a/r_0 \sim 10$ и температурах ниже критической $P_{\min}/P_{\max} < 1$, т.е. большой кластер имеет компактную структуру капли. Однако для очень маленьких кластеров разность энергий ΔE_g мала. Так, для $g = 3$ и 4 максимальное число связей, соответственно, равно трём и шести. Добавление одного атома к кластеру увеличивает число связей на три до тех пор, пока $g = 8$. Следовательно, $D_g = 3g - 6$ при $3 \leq g \leq 8$, $\Delta E_g/(2g-5) = D_0$, и решение уравнения (17) существует. Действительно, (17) можно представить в виде

$$\frac{1}{T_0^*} \exp\left(-\frac{2}{T_0^*}\right) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{C_r C_v}{\pi}\right)^{\frac{g-1}{g-2,5}} \left(\frac{r_0}{a}\right)^2, \quad (18)$$

где $T_0^* = k_B T_0/D_0$.

Рассмотрим малые колебания в случае, когда атомы взаимодействуют посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$v(r) = D_0 \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right]. \quad (19)$$

Разложив потенциал (19) в ряд по параметру $|r - a|/a \ll 1$, запишем его в форме (8):

$$v(r) = -D_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 v}{dr^2} (r - a)^2. \quad (20)$$

Полагая в (20) $v(a + r_0) = 0$, найдём, что $a/r_0 = 6$. Тогда из (18) следует, что $k_B T_0 \cong 0,434D_0$; это составляет менее 2/3 температуры плавления аргонподобной системы. При $g = 4$ температура перехода также определяется уравнением (18) с численным фактором в правой части $(\pi/9)^{1/6}$. Для тетрамера $k_B T_0 \cong 0,416D_0$, что близко к температуре перехода для тримера. Чем больше параметр a/r_0 , тем меньше температура T_0^* .

Предэкспоненциальный фактор $(1/T^*)^{g-2,5} \times (a/r_0)^{2g-5}$ ($T^* = k_B T/D_0$) в правой части (16) можно интерпретировать следующим образом. Поскольку для потенциала (8) амплитуда колебаний атомов порядка $r_0 \sqrt{T^*}$, а среднее межатомное расстояние порядка a , доступный объём для атомов в кластере с $g-1$ связями пропорционален $(a^2 r_0 \sqrt{T^*})^{g-1}$.

Следовательно $Z_c^{(g)} \propto a^{2g-2} r_0^{g-1} (T^*)^{0,5g-0,5}$. Для кластера со структурой плотной упаковки $Z_r^{(g)} \propto a^3$, $Z_v^{(g)} \propto r_0^{3g-6} (T^*)^{1,5g-3}$, поскольку система g атомов имеет 3 вращательных и $3g-6$ колебательных степеней свободы. Тогда

$$\frac{Z_c^{(g)}}{Z_r^{(g)} Z_v^{(g)}} \propto \left(\frac{1}{\sqrt{T^*}} \frac{a}{r_0} \right)^{2g-5},$$

и P_{\min}/P_{\max} превышает единицу тогда, когда доступный объём для цепной структуры много больше, чем для структуры плотной упаковки, т.е. первая становится термодинамически более выгодной, чем вторая, при достаточно высоких температурах.

Рассмотрим легчайшие кластеры в переходной температурной области. Число связей в кластере изменяется случайным образом от $g-1$ до $3g-6$, и можно сказать, что, в среднем, кластер находится в суперпозиционном состоянии. Точное вычисление вероятности $P_k^{(g)}$ обнаружить g -атомный кластер в состоянии с k связями сопряжено с большими трудностями. Однако форму этой зависимости можно определить с помощью простых качественных соображений. Разрыв связи понижает энергию связи на величину D_0 , а доступный объём

ём возрастает в $ar_0^2/(r_0^3\sqrt{T^*}) = a/(r_0\sqrt{T^*})$ раз. Следовательно

$$\frac{P_k^{(g)}}{P_{k-1}^{(g)}} = \frac{B_k^{(g)}}{B_{k-1}^{(g)}} \frac{r_0}{a} \sqrt{T^*} e^{1/T^*},$$

где $B_k^{(g)}$ — некоторый геометрический фактор. Кроме того, отношение

$$\frac{P_{g-1}^{(g)}}{P_{3g-6}^{(g)}} = \frac{P_{\min}}{P_{\max}}$$

должно удовлетворять равенству (16). Эти два условия удовлетворяются, если P_k имеет вид $P_k^{(g)} = B_k^{(g)} \eta^{3g-6-k}$, где

$$\eta^2 = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{C_r C_v} \right)^{\frac{g-1}{g-2,5}} \left(\frac{a}{r_0} \right)^2 \frac{1}{T^*} e^{-2/T^*}.$$

Из (18) следует, что

$$\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{C_r C_v} \right)^{\frac{g-1}{g-2,5}} \left(\frac{a}{r_0} \right)^2 = T_0^* \exp\left(\frac{2}{T_0^*}\right),$$

и, следовательно, $\eta(T^*)$ можно представить в виде

$$\eta(T^*) = \sqrt{\frac{T_0^*}{T^*}} \exp\left(\frac{1}{T_0^*} - \frac{1}{T^*}\right). \quad (21)$$

Записывая разложения средних потенциальных энергий при низких температурах,

$$U_2 \cong D_0(T^* - 1)$$

и

$$U_g \cong (3g - 6)D_0(T^* - 1) \quad (2 < g < 9),$$

найдем, что при $T^* \ll 1$ величина $U_g/(g-1)U_2$ не зависит от температуры и определяется только числом связей $k = 3g - 6$. При высоких температурах

$$\frac{U_g}{(g-1)U_2} = 1 \quad (k = g-1).$$

Предположим, что эта величина не зависит от температуры также и для всех промежуточных значений k , и что все коэффициенты $B_k^{(g)}$ не зависят от k . Тогда, в силу условия нормировки $\sum_{k=g-1}^{3g-6} P_k^{(g)} = 1$, запишем среднюю потенциальную энергию малого кластера в виде [93]

$$\frac{U_g}{(g-1)U_2} = \frac{\sum_{k=0}^{2g-5} (3g-6-k)\eta^k}{(g-1) \sum_{k=0}^{2g-5} \eta^k}. \quad (22)$$

Вероятности обнаружить тетрамер в состояниях с различными k при $T_0^* \cong 0,416$ показаны на рис. 7. Видно, что состояние с $k = 6$ преобладает при

низких температурах; при высоких — преобладает состояние с $k = 3$. Вероятности всех состояний сравниваются при $T^* = T_0^*$. Зависимость (22) показана на рис. 10 для $g = 5$ и 7. Видно, что рассматриваемый переход происходит в довольно широком температурном интервале.

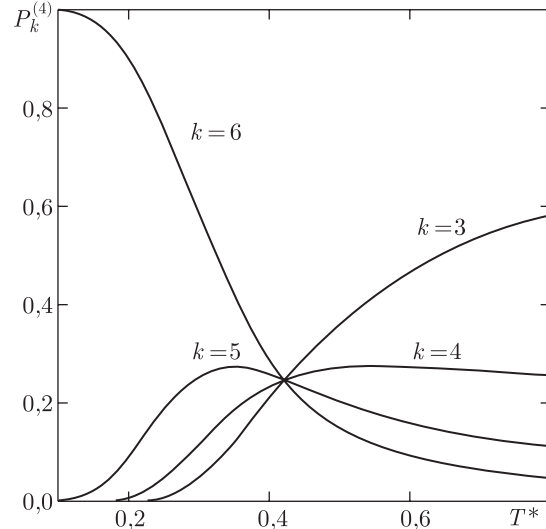


Рис. 7. Вероятности обнаружить тетрамер в состояниях с различным числом связей в зависимости от температуры

VI.2.2. Интерполяционная формула для кластеров произвольного размера. Из (14) следует, что любая термодинамическая функция малого кластера, являющаяся линейным функционалом от $\ln Z_c^{(g)}$, пропорциональна $g-1$. Это обстоятельство даёт возможность построить простую интерполяционную формулу для размерной зависимости любой термодинамической функции, аддитивной для макроскопического вещества, которая в пределе малых g соответствует статсумме (14), а при $g \rightarrow \infty$ — статсумме конденсированной фазы. Продемонстрируем это на двух примерах. Найдём химический потенциал кластера μ_g в паре, который рассматривается как идеальная смесь атомов и кластеров различных размеров. Из (14) следует, что для малых кластеров

$$\begin{aligned} \frac{\mu_g}{k_B T} &= \ln N_g - \ln Z_c^{(g)} = \\ &= \ln(n_g \lambda^3) + (g-1) \ln(K_2 \lambda^3), \end{aligned} \quad (23)$$

где N_g — число кластеров с размером g , $n_g = N_g/V$ — их концентрация, и введено обозначение

$$K_2(T) = \frac{1}{\lambda^3 Z_c^{(2)}} \quad (24)$$

для константы равновесия димера. Заметим, что из закона действующих масс для реакции образования кластера $\mu_g = g\mu_1$ и из (23) следует, что константа равновесия кластера, содержащего g атомов,

$$K_g(T) = K_2^{g-1}(T). \quad (25)$$

В пределе макроскопической капли ($g \rightarrow \infty$)

$$\mu_g = k_B T \ln(n_g \lambda^3) + (g-1)\mu_1, \quad (26)$$

где $\mu_1 = k_B T \ln(n_{1s} \lambda^3)$ — химический потенциал атома жидкости, n_{1s} — концентрация атомов в насыщенном паре. Соотношения (23) и (26) можно объединить линейной интерполяцией:

$$\mu_g = k_B T \ln(n_g \lambda^3) + (g_0 - 1) \times \\ \times [k_B T \ln(K_2 \lambda^3) - \mu_1] + (g-1)\mu_1, \quad (27)$$

где g_0 — число атомов на поверхности кластера, g — полное число атомов. При $g \lesssim 10$ все атомы кластера оказываются поверхностными, $g_0 = g$, и (27) переходит в (23). Справедливость асимптотики (26) следует из того, что $g_0 \propto g^{2/3}$ при $g \rightarrow \infty$.

С помощью закона действующих масс $\mu_g = g\mu_1$ получим распределение кластеров по размерам:

$$n_g = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_g}{k_B T}\right),$$

$$\Delta\Phi_g = (g_0 - 1)k_B T \ln \frac{K_2}{n_{1s}} - (g-1)k_B T \ln S = \\ = (g_0 - 1)k_B T \ln \frac{K_p}{p_{1s}} - (g-1)k_B T \ln S, \quad (28)$$

где $\Delta\Phi_g$ — работа образования кластера, содержащего g атомов, $K_p = K_2 k_B T$, $p_{1s} = n_{1s} k_B T$ — парциальное давление мономеров в насыщенном паре.

Для того чтобы связать g_0 и g , необходимы дополнительные предположения, определяющие геометрию кластера. Примем, что толщина слоя поверхностных атомов λr_1 , где $r_1 = (3/4\pi n_1)^{1/3}$, n_1 — концентрация атомов в сплошной жидкости, не зависит от размера кластера, концентрация атомов в ядре кластера совпадает с n_1 , а в поверхностном слое она равна ηn_1 . Здесь λ и η — численные параметры. Тогда из соображений сферической геометрии следует, что g_0 и g связаны соотношением

$$g_0 = 3\Omega(g - g_0)^{2/3} + 3\Omega\lambda(g - g_0)^{1/3} + \Omega\lambda^2, \quad (29)$$

где $\Omega = \eta\lambda \propto (\bar{r}/\bar{r}_s)^2$, \bar{r} и \bar{r}_s — средние расстояния между атомами в ядре и поверхностном слое соответственно (подробный вывод (29) приведён в п. VI.3.2). Предполагается также, что ядро кластера, содержащего $z+1$ атом, где z — координационное число в жидкости, состоит из одного атома. Это условие задаёт связь между Ω , λ и z :

$\lambda = (z/\Omega - 3/4)^{1/2} - 3/2$. При больших g имеем асимптотику $g_0(g) = 3\Omega g^{2/3}$, где

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_f r_1^2}{k_B T \ln(K_2/n_{1s})}, \quad (30)$$

σ_f — коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности жидкости, и (27) переходит в модель макроскопической капли [34]:

$$\mu_g = k_B T \ln(n_g \lambda^3) + 4\pi\sigma_f R_g^2 + (g-1)\mu_1, \quad (31)$$

где $R_g = r_1 g^{1/3}$ — эквимолярный радиус кластера. Подставляя в (31) вместо σ_f функцию размера

$$\sigma_\mu(g) = \sigma_f \gamma(g), \quad \gamma(g) = \frac{1}{3\Omega g^{2/3}} [g_0(g) - 1], \quad (32)$$

получим (27). Отметим, что вводимое формально эффективное поверхностное натяжение $\sigma_\mu(g)$ не является «истинным» поверхностным натяжением кластера, но близко к нему при больших g . Смысл этой величины выясняется в п. VI.3.2. Далее рассмотрим размерную зависимость средней потенциальной энергии кластера U_g . Аналогично (27) запишем линейную интерполяцию вида

$$U_g = A_1(T)g_0(g) + A_2(T)g + A_3(T). \quad (33)$$

Обозначая потенциальную энергию атома в сплошной жидкости $\bar{u} = \lim_{g \rightarrow \infty} (U_g/g)$, найдём $A_2(T) = \bar{u}$. Функции $A_1(T)$ и $A_3(T)$ определяются с помощью двух дополнительных условий: при $g_0 = g = 2$ правая часть (33) должна быть равна U_2 ; при $g = 1$ она равна нулю. Отсюда $A_1(T) = U_2 - \bar{u}$, $A_3(T) = -U_2$, и (33) можно записать в той же форме, что и (27):

$$U_g = (g_0 - 1)(U_2 - \bar{u}) + (g-1)\bar{u}. \quad (34)$$

При больших g из (29) и (34) следует ещё одно определение Ω (ср. (30)):

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_0 r_1^2}{U_2 - \bar{u}}, \quad \sigma_0 = \sigma_f - T \frac{d\sigma_f}{dT}. \quad (35)$$

С учётом (32) и (35) запишем (34) в форме, характерной для модели макроскопической капли: $U_g = 4\pi\sigma(g)R_g^2 + (g-1)\bar{u}$; $\sigma(g) = \sigma_0\gamma(g)$. Тогда поверхностная энергия $4\pi\sigma(g)R_g^2$ равна разности между потенциальной энергией кластера и энергией взаимодействия составляющих его атомов в сплошной жидкости; при этом

$$\sigma(g) = \frac{1}{(36\pi)^{1/3}} \left(\frac{n_1}{g}\right)^{2/3} [U_g - (g-1)\bar{u}]. \quad (36)$$

Соотношения, подобные (27) и (34), можно записать и для других термодинамических функций кластера. Они являются следствиями предположений о том, что, при $g \leq z$, кластер является системой виртуальных цепей, а также представления

о кластере как о ядре внутренних атомов, окружённом слоем поверхностных. Эти предположения и соотношения, в частности (34) и (29), можно проверить с помощью численного моделирования методом молекулярной динамики.

VI.2.3. Численное моделирование. Целью численного моделирования было изучение усреднённых по ансамблю величин, характеризующих структуру кластера. Для этого выбирался реалистический короткодействующий потенциал межатомного взаимодействия. Потенциал Леннарда-Джонса (19), строго говоря, не является короткодействующим. Действительно, энергии связи на атом в большом кластере значительно различаются для потенциала Леннарда-Джонса и короткодействующего потенциала [5]. Кроме того, в численных экспериментах наблюдалась сильная зависимость давления насыщения и коэффициента поверхностного натяжения от параметра обрезания потенциала r_c даже при немалой его величине (напр., [94]). В данной работе выбрано значение $r_c = 1,6a$, которое больше среднего межатомного расстояния, но меньше удвоенного расстояния. При столь небольшом r_c необходимо обеспечить непрерывность не только самого потенциала, но и его производной (силы), при $r = r_c$. Это достигается при выборе $u(r)$ в виде

$$u(r) = \begin{cases} v(r) + v(2r_c - r) - 2v(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (37)$$

Потенциалы $u(r)$ и $v(r)$ показаны на рис. 8. Видно, что потенциал $u(r)$ значительно, на $0,21D_0$, сдвинут вверх по отношению к $v(r)$. В то же время

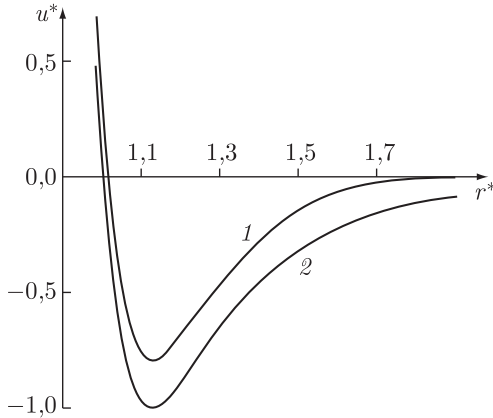


Рис. 8. Потенциал Леннарда-Джонса при значениях параметра обрезания $r_c = 1,6a$ ($1 - u^* = u/D_0$, формула (37)) и $r_c = \infty$ ($2 - u^* = v/D_0$, формула (19)); $r^* = 2^{1/6}r/a$

форма этих потенциалов различается лишь вблизи $r = r_c$. Небольшая величина параметра обре-

зания позволяет использовать тот же критерий, что и в п. VI.2.1: атом считается принадлежащим кластеру, если он имеет по крайней мере одного соседа, расположенного на расстоянии, не превышающем r_c , и относящегося к тому же кластеру.

Для моделирования эволюции кластера в паре с постоянными давлением и температурой использовалась методика (p, T) -ансамбля, состоящая в следующем. Рассматриваемая система представляет собой кластер, помещённый в центр сферической ячейки и окружённый пересыщенным паром. Поверхность ячейки являлась источником атомов, движущихся внутрь ячейки; атомы, достигающие поверхности изнутри, удалялись из системы. Параметры процедуры выбирались таким образом, чтобы поддерживать требуемые средние значения кинетической энергии атомов пара и их числа в ячейке. Для того, чтобы смоделировать пар с постоянными давлением и температурой, достаточно зафиксировать лишь среднее число атомов пара в ячейке N_v , а температуру \bar{T} считать постоянным параметром. Тогда необходимое (максвелловское) распределение атомов пара по скоростям внутри ячейки достигается путём подбора соответствующего граничного условия.

Предположим, что таким условием является генерация на границе потока, равного одностороннему потоку атомов через произвольную поверхность в равновесном газе. При этом будем для простоты предполагать, что плотность пара достаточно мала, так что его можно считать идеальным, $p = k_B \bar{T} n_v$, где k_B — постоянная Больцмана, $n_v = N_v/V$ — концентрация, V — объём ячейки, и пренебречь столкновениями атомов. Тогда одночастичная функция распределения $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ описывается уравнением Больцмана, $\partial f / \partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla f = 0$, с начальным условием $f(0, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = 0$, $|\mathbf{r}| < R$, R — радиус ячейки (начало координат находится в её центре). Граничное условие запишем в виде $f(t, \mathbf{R}, \mathbf{v}) = f_0(v)$, при $v_n < 0$, где $v_n = \mathbf{v} \cdot \mathbf{R} / R$ — нормальная компонента скорости, \mathbf{R} — радиус-вектор точки на поверхности ячейки. Из решения кинетического уравнения

$$f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v}) = \begin{cases} 0, & t < \tau_r, \\ f_0(v), & t \geq \tau_r, \end{cases} \quad (38)$$

где $v\tau_r(\mathbf{r}, \mathbf{v}, R) = \rho + \sqrt{\rho^2 + R^2 - r^2}$, $\rho = \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} / v$, видно, что в ячейке устанавливается распределение Максвелла, если выбрать $f_0(v) = (n_v / \pi^{3/2} u^3) \exp(-v^2 / u^2)$, где $u^2 = 2k_B \bar{T} / M$, M — масса атома, и удалять из системы атомы с $v_n > 0$, пересекающие поверхность. При этом время заполнения ячейки паром $\tau_r \propto R / u$. Следовательно требуется, чтобы поток атомов со скоростями, лежащими в интервалах

$(v_k, v_k + dv_k)$, $k = x, y, z$, сгенерированных на поверхности, был

$$dJ = -v_n f_0(v) dv_x dv_y dv_z. \quad (39)$$

Процесс генерации включал в себя три этапа. Сначала случайным образом с равномерным распределением вероятности выбиралась точка на поверхности и проверялось, имеется ли атом на расстоянии не более чем r_b от этой точки. Если такой атом существовал, точка на поверхности выбиралась заново. Такая проверка учитывала исключённый объём атомов пара. Затем генерировались три компоненты скорости с распределением вероятности $P(v_k) = (1/\pi^{1/2}u) \exp(-v_k^2/u^2)$. Наконец, если при этом оказывалось, что $v_n < 0$, то атом добавлялся к системе с вероятностью $P_n = -4\pi v_n \tau n_v R^2/k_r$. За один шаг по времени τ эта процедура повторялась k_r раз (было принято $k_r = 2$). Очевидно, что генерацию можно считать квазинепрерывной, если τ , n_v и R достаточно малы, так что $P_n \sim 4\pi u \tau n_v R^2/k_r \ll 1$. Нетрудно видеть, что при этом поток атомов

$$dJ = \frac{P(v_x)P(v_y)P(v_z)P_n dv_x dv_y dv_z k_r}{4\pi \tau R^2},$$

совпадает с (39).

Рассмотрим процедуру создания исходного кластера. Поскольку в рассматриваемых условиях внутренняя структура кластера ближе к структуре жидкости, имеет смысл строить исходный кластер из простой кубической решётки, для которой координационное число ближе к устанавливаемому в численном эксперименте, чем для решётки с плотной упаковкой. Кластер строился из оболочек; координаты j -го атома, находящегося в l -й оболочке, удовлетворяли условиям

$$x_j^2 + y_j^2 + z_j^2 = la^2,$$

где x_j/a_c , y_j/a_c и z_j/a_c — целые числа, $a_c = 0,9844a$ — период решётки, $l = 0, 1, \dots$. Оболочки последовательно заполнялись, пока не достигалось желаемое число атомов g в кластере. Для каждого атома генерировались три компоненты скорости с распределением $P(v_k)$. Затем из них вычитались компоненты скорости центра масс, помещённого в центр ячейки. Таким образом, в центр ячейки помещался кластер с нулевой скоростью центра масс.

В процессе моделирования задавались значения средней кинетической энергии атомов пара (температуры \bar{T}) и их среднего числа в ячейке. Температура кластера стабилизировалась введением дополнительной «силы трения» Берендсена [95] для частиц, составляющих кластер. Известно, что при использовании термостата Берендсена происходит перекачка энергии из внутренних в поступательные степени свободы. В (p, T) -ансамбле, однако, этот эффект не имеет места, если

кластер не слишком мал и достаточно интенсивно взаимодействует с атомами пара, выполняющими роль «виртуальных» частиц в методах стохастической динамики (напр., [96]). В численных экспериментах оказывается, что для того, чтобы среднеквадратичная скорость центра масс кластера соответствовала тепловой, кластер должен содержать, как минимум, 20–30 атомов. При $g \lesssim 10$ температура кластера, определённая по полной кинетической энергии его атомов в лабораторной системе, связанной с центром ячейки, больше температуры, определённой в системе центра масс, причём различие может достигать 20–40%. Для компенсации этого эффекта температура определялась в системе центра масс кластера, а его поступательным степеням свободы приписывалась энергия $(3/2)k_B T$. При этом уравнение движения атома в кластере имеет вид

$$\ddot{\mathbf{r}}_j = \frac{a^2}{24D_0\tau_0^2} \sum_{i \neq j} \frac{d\mathbf{u}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} + \frac{1}{\tau_f} \left[\sqrt{\frac{\bar{T}}{T}} - 1 \right] \dot{\mathbf{r}}_j, \quad (40)$$

где $\tau_0 = a\sqrt{M/24D_0}$ — временной масштаб молекулярной динамики; τ_f — время релаксации температуры, которое для атомов, составляющих кластер, принималось равным $0,125\tau_0$ и для атомов пара — равным ∞ ; температура термостата принималась равной \bar{T} ;

$$T = \frac{M}{3k_B(g-1)} \sum_{j=1}^g (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_c)^2, \quad (41)$$

\mathbf{v}_c — скорость центра масс.

Эволюция кластеров исследовалась по описанной выше методике при различных температурах термостата, $T^* = k_B \bar{T}/D_0$, в интервале от 0,01 до 0,71. Радиус сферической ячейки выбирался равным $10a$; при $T^* > 0,42$ среднее число атомов пара в ячейке задавалось равным 40–50. Начальный размер кластеров составлял 460, при $T^* = 0,46$, и 70 — для других температур. В этих условиях размер кластеров уменьшался в результате испарения атомов с их поверхности. Каждая реализация эволюции, в процессе которой число атомов в кластере уменьшалось до 2, многократно повторялась. При $T^* < 0,3$ испарение кластеров было столь незначительным, что методика (p, T) -ансамбля оказалась неприменимой (в течение каждой реализации кластер терял не более 2–3 атомов). Поэтому при низких температурах генерация атомов пара на границе ячейки не производилась; каждая реализация продолжалась до достижения времени $220\tau_0$; регистрация параметров кластера начиналась спустя время $70\tau_0$ после его инициализации. Следующая реализация рассчитывалась для начального размера кластера, на единицу большего предыдущего. При этом начальный размер изменялся от 2 до 70.

Как отмечалось в п. VI.2.1, представление кластера в виде системы виртуальных цепей, вообще говоря, не является единственным. Для анализа топологической структуры кластера в численном эксперименте удобно ввести понятие простой виртуальной цепи. Будем говорить, что подмножество атомов образует простую виртуальную цепь, если существует способ занумеровать их так, что для каждого i -го атома, за исключением первого и последнего, ближайшими соседями окажутся $(i-1)$ -й и $(i+1)$ -й, а первый и последний атомы имеют лишь по одному соседу на расстоянии, не превышающем r_c , причём соседями являются, соответственно, второй и предпоследний атомы. В случае, когда для каждого атома ближайшими соседями являются предыдущий и последующий, т. е. имеется замкнутое кольцо, будем считать первым и последним атомами те, расстояние между которыми является наибольшим. Если j -я виртуальная цепь состоит из n_j атомов, естественно говорить о том, что она содержит $n_j - 1$ связь. Отметим, что введённое выше определение применимо и для потенциала, не обращающегося в нуль ($r_c = \infty$).

Любую пространственную конфигурацию атомов можно представить в виде совокупности простых виртуальных цепей, среди которых могут быть вырожденные, содержащие один атом. Если не существует ни одного атома, от которого второй и третий из ближайших соседей находятся на одинаковом расстоянии, предыдущий и последующий атомы в цепи для данного определяются однозначно. При выполнении этого условия разбиение кластера на простые виртуальные цепи единственно. Поскольку в численном эксперименте вероятность точного совпадения расстояний ничтожно мала, условие единственности можно считать выполненным. Если понятие односвязного множества виртуальных цепей предполагает кластер с $g-1$ связью, то его представление в виде системы не связанных друг с другом простых виртуальных цепей возможно для кластера с любым числом связей. Оба представления эквивалентны, если кластер содержит единственную цепь.

Для представления кластера в виде системы виртуальных цепей удобно ввести следующие параметры: отношение полного числа связей в простых виртуальных цепях к числу невырожденных цепей (среднее число связей в цепи) $N_c(g)$ и доля времени, проводимого кластером в состоянии с единственной простой виртуальной цепью (вероятность этого состояния) P_1 . По аналогии с (10), можно определить потенциальную энергию системы простых виртуальных цепей соотношением

$$U_{sc} = \sum_i u(r_{i+1i}). \quad (42)$$

В (42) учитываются только энергии взаимодействия с двумя ближайшими соседями; взаимодействие концов цепей не учитывается. Важным параметром, характеризующим структуру, является также U_{\min} — сумма $g-1$ наименьших (наибольших по абсолютной величине) энергий парных взаимодействий из их полного числа $g(g-1)/2$. Величины U_{sc} и U_{\min} являются, соответственно, верхней и нижней оценкой для суммарной энергии связей при представлении кластера в виде системы виртуальных цепей. Очевидно, что если кластер состоит из одной цепи, то U_{sc} и U_{\min} близки к полной потенциальной энергии кластера U_g , а величина $\frac{U_g}{(g-1)U_2}$ — к единице.

Проверка линейной интерполяции и других предположений п. VI.2.2 проводилась в широком диапазоне размеров, $2 \leq g \leq 460$. Удобно сравнивать эффективное поверхностное натяжение, определённое непосредственно по U_g (36) и вычисленное по формуле (32). Потенциальная энергия атома в сплошной жидкости в (36) равна

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \lim_{g \rightarrow \infty} \left[\sum_{j=1}^{i_0-1} u(r_{i_0j}) + \sum_{j=i_0+1}^g u(r_{i_0j}) \right], \quad (43)$$

где i_0 — номер «центрального» атома, расположенного наиболее близко к центру масс кластера. Благодаря резкой зависимости выражения под знаком предела от g удовлетворительная точность в определении \bar{u} достигается при не слишком больших размерах кластера. Для определения концентрации атомов в сплошной жидкости табулировалась функция $S(r_0)$ — число атомов внутри сферы радиуса r_0 с центром в центре масс кластера. Тогда $n_1 = \langle 3S/(4\pi r_0^3) \rangle$, где усреднение производится при значении r_0 , соответствующем третьей координационной сфере. Кроме того, определялась радиальная функция распределения для центрального атома

$$G(r) = (4\pi n_1 r^2)^{-1} \frac{dS}{dr}. \quad (44)$$

Все исследуемые параметры усреднялись по ансамблю реализаций. Усреднение производилось следующим образом. Через промежутки времени $\tau_0/2$ регистрировались значения размера кластера и всех исследуемых параметров. Из массива, полученного в результате 300–400 реализаций эволюций кластера при одних и тех же значениях начального размера и температуры, выбирались и усреднялись данные, соответствующие данному размеру.

VI.2.4. Результаты и обсуждение. Типичные конфигурации малых кластеров, не более чем с одной точкой ветвления, наблюдаемые в численном эксперименте, показаны на рис. 9.

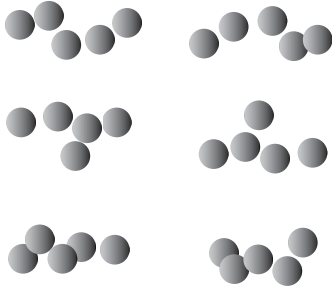


Рис. 9. Конфигурации кластеров со структурой типа виртуальных цепей. Две конфигурации содержат одну точку ветвления, остальные — ни одной

Зависимость средней потенциальной энергии U_g от температуры представлена на рис. 10. Видно, что в температурном интервале $0,2 < T^* < 0,5$ происходит резкое уменьшение отношения

$$\frac{U_g(T)}{(g-1)U_2(T)}.$$

Однако если при $g \gtrsim 10$ это отношение заметно превышает единицу даже при высоких температурах, то при $g \lesssim 10$ оно уменьшается до значений, близких к единице. Таким образом, потенциальная энергия малых кластеров при достаточно высоких температурах соответствует формуле (15), полученной в приближении виртуальных цепей и предполагающей наличие $g-1$ связи в кластере. Данные численного моделирования сравнивались с данными вычислений по формуле (22), где T_0^* можно рассматривать как «подгоночный» параметр. Для $g = 3$ и 4 соответствующие его значения, обеспечивающие наилучшее согласие, равны 0,340 и 0,350. Отношения соответствующих значений $D_0 T_0^*$ к глубине используемого потенциала (37) $0,789 D_0$ равны 0,431 и 0,444. При этом по-

лучаем хорошее согласие между данными численного моделирования и приведёнными выше оценками (0,434 и 0,416). По-видимому, необходимость введения параметра $T_0^*(g)$ является следствием неучёта зависимости $B_k^{(g)}$ от k , а также наличия «хвоста» потенциала (37) отсутствующего в модельном потенциале (8). Для $g = 5$ и 7 значения T_0^* равны, соответственно, 0,380 и 0,445. Из рис. 10 видно, что при $g = 7$ имеется расхождение между результатами расчёта по формуле (22) и данными численного эксперимента. Оно обусловлено тем, что кластер не имеет строго гексагональной структуры, в предположении о которой была получена формула (22). В [93] это явление учитывалось как увеличение эффективного значения D_0 ; при этом правая часть (22) умножалась на численный коэффициент, обеспечивающий правильное значение $U_g(0)$.

Аналогичный структурный переход наблюдался в численном эксперименте [97], где изучались кластеры полярных молекул. Оказалось, что кластеры-цепи преобладают при $g \lesssim 30$, что объясняется вызывающим «полимеризацию» взаимодействием между диполями. Как следует из наших результатов, эффект структурного перехода обусловлен в конечном итоге конкуренцией между энергией и энтропией и должен иметь место для любого типа потенциала взаимодействия. На рис. 11 показана плотность вероятности P_Δ , определяющая вероятность $p_\Delta(\Delta U_g^*) \delta U$ того, что приведённая разность мгновенных значений энергии $g-1$ наиболее сильных связей и энергии кластера $\Delta U_g^* = \Delta U_g / g U_2$ ($\Delta U_g = U_{\min} - U_g$) находится в интервале $(\Delta U_g^*, \Delta U_g^* + \delta U)$. Сравнение распределений вероятностей при различных температурах и размерах кластеров показывает, что для немалого кластера вид распределения качественно не меняется (рис. 11 б). При повышении

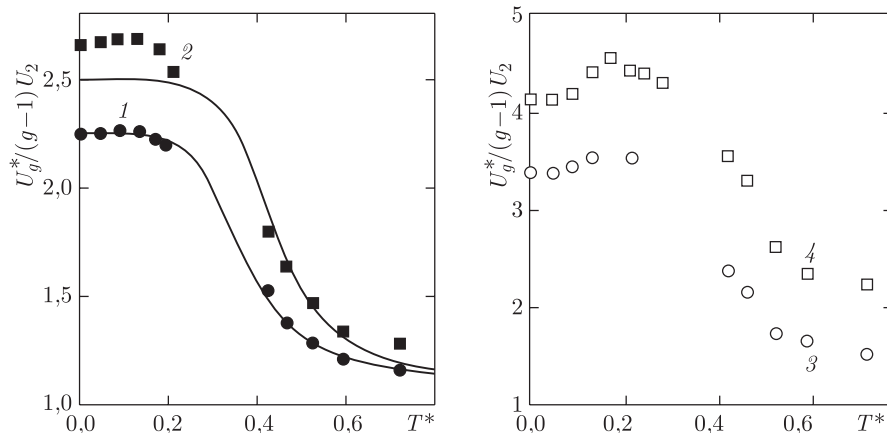


Рис. 10. Температурная зависимость средней потенциальной энергии кластера для различных его размеров. 1 — $g = 5$, 2 — 7, 3 — 14, 4 — 50. Кривая — расчёт по формуле (22)

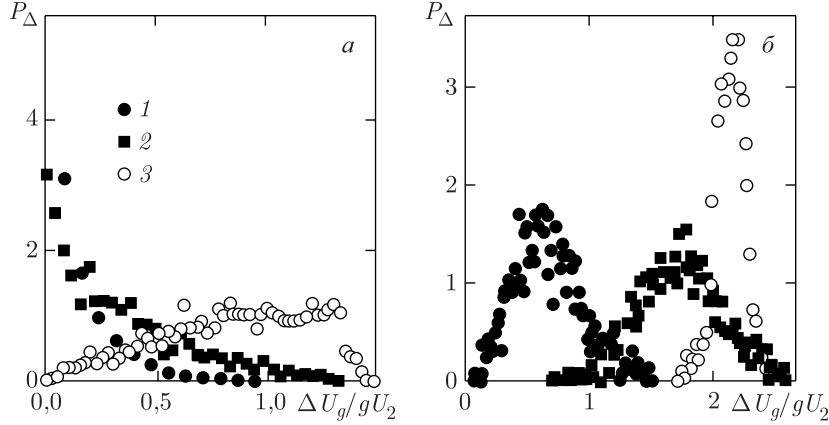


Рис. 11. Распределение вероятностей приведённых разностей мгновенных значений энергии $g - 1$ наиболее сильных связей и энергии кластера при различных температурах: 1 — $T^* = 0,71$, 2 — $0,46$, 3 — $0,29$; а) $g = 7$, б) $g = 50$

температуры максимум распределения смещается в сторону меньших значений, что связано с увеличением амплитуды колебаний атомов; нулевые значения ΔU_g^* крайне маловероятны. Для малого кластера ситуация оказывается иной. При $T > T_0$ происходит резкое качественное изменение вида распределения (рис. 11 а): появляется острый максимум при $\Delta U_g = 0$, т. е. U_g становится близким к суммарной энергии виртуальных цепей. Рис. 11 а иллюстрирует обсуждаемое явление структурного перехода.

На рис. 12 приведены отношения потенциальной энергии, рассчитанной в различных приближениях, к энергии системы виртуальных цепей

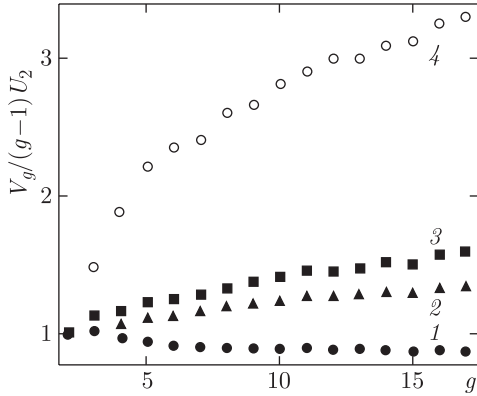


Рис. 12. Размерная зависимость потенциальной энергии кластера, рассчитанной в различных приближениях. 1 — $V_g = U_{sc}$, 2 — U_{min} , 3 — U_g , 4 — U_p ; $T^* = 0,71$

$(g - 1)U_2$ как функции размера кластера. При малых g эти отношения близки к единице (кривые 1–3), а энергия кластера с плотной упаковкой, напротив, сильно отличается от U_g (кривая 4).

Расчёт показывает, что U_g приближается к U_p при $g \sim 10^2$, что связано с переходом к компактной структуре.

Среднее число связей в простых виртуальных цепях N_c при больших g не зависит от размера, а при $g < 20$ резко возрастает при уменьшении g и достигает максимума при $g = 7$, после чего N_c близко к $g - 1$ (рис. 13). Это означает,

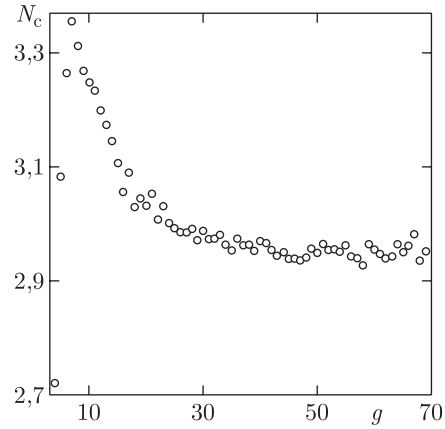


Рис. 13. Среднее число связей в простых виртуальных цепях как функция размера кластера; $T^* = 0,71$

что при малых g высока вероятность состояний с единственной виртуальной цепью. Об этом свидетельствует также рис. 14, на котором показана размерная зависимость этой вероятности. Видно, что при высокой температуре для малых кластеров эти состояния преобладают, а при $g > 9$ они практически отсутствуют. Видно, что значения p_1 для тримера и тетрамера близки, что согласуется с оценками п. VI.2.1.

На рис. 15 представлены результаты вычисления коэффициента σ . Они получены следующим образом. Вначале σ рассчитывался непосредственно по полученным в процессе численного моделирования значениям U_g (формула (36)). Асимптотическое значение $\bar{u} = 3,264D_0$ достигалось уже при $g > 120$; для концентрации атомов в ядре кластера было получено $n_1 = 0,544a^{-3}$. Из рис. 15 видно, что при $g > 400$ практически достигается асимптотическое значение $\sigma_0 = 0,904D_0/a^2$.

Как следует из рис. 14, при $g > 9$ конфигурация с единственной цепью не реализуется, т. е. кластер имеет ядро. Таким образом, следует положить $z = 9$. С использованием указанных значений параметров, коэффициент $\sigma = \gamma\sigma_0$ рассчитывался по формуле (32), причём параметр Ω (35) варьировался для достижения наилучшего описания

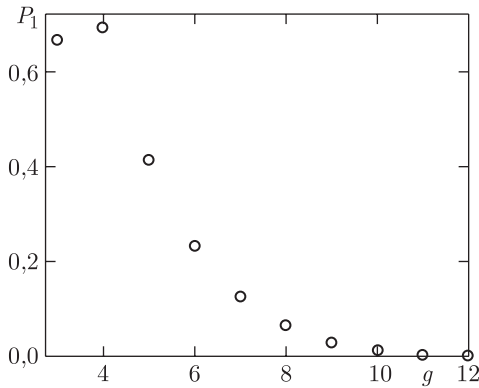


Рис. 14. Вероятность состояния с единственной простой виртуальной цепью как функция размера кластера; $T^* = 0,71$

данных эксперимента. Полученное значение $\Omega = 0,794$ типично для многих веществ и согласуется с термодинамической моделью (п. VI.3.2). Из рис. 15 видно, что кривая хорошо описывает численный эксперимент. Поскольку тождественность соотношений $\sigma = \gamma\sigma_0$ и (36) есть прямое следствие интерполяционной формулы (34), рис. 15 подтверждает её справедливость, а также применимость модельных представлений п. VI.2.2.

На рис. 16 представлена радиальная функция распределения для центрального атома кластера. Отметим следующие особенности размерной зависимости $G(r)$. Для большого кластера ($g = 430$) $G(r)$ имеет тот же вид, что и для сплошной жидкости с максимумами, соответствующими первым трём координационным сферам. При $g = 60$ начинает сказываться размерный эффект: исчезает третий максимум, а высота первых двух уменьшается, причём их положения незначительно смещаются в сторону меньших размеров. При $g < 18$ вместо второго максимума образуется плато, что свидетельствует о быстром ослаблении корреля-

ций. В то же время число атомов в области, соответствующей первой координационной сфере, резко падает. Например, при $g = 6$ оно составляет 2,46. Такую закономерность можно объяснить возникновением виртуальных цепей, в которых каж-

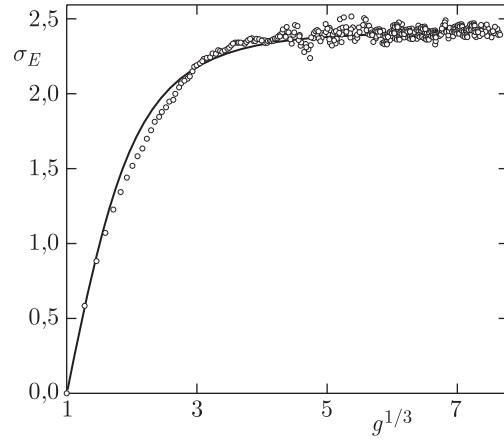


Рис. 15. Размерная зависимость эффективного поверхностного натяжения при $T^* = 0,46$. Кривая — расчёт по формулам (29), (32), точки — значения σ , соответствующие определённой в численном эксперименте потенциальной энергии кластера (формула (36))

дый атом коррелирует лишь с двумя ближайшими соседями. Данное явление аналогично ослаблению корреляций в свободно-сочленённой гауссовой цепи [92]. Представляет интерес сравнение показанных на рис. 16 функций распределения с теми, которые могли бы быть определены в реальном эксперименте.

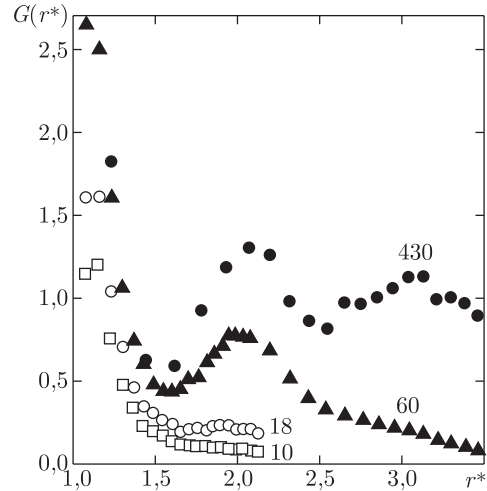


Рис. 16. Радиальная функция распределения для центральных атомов кластеров различных размеров. $T^* = 0,46$; $r^* = 2^{1/6}r/a$; размеры кластеров указаны справа

Таким образом, при высоких температурах можно выделить три диапазона размеров кластеров: $2 \leq g < 10$, $10 \leq g \leq 300$ и $g > 300$. В первом из них кластеры являются системой виртуальных цепей, в третьем они приобретают свойства макроскопических капель, второй диапазон является переходным. Интерполяционные формулы, предложенные в п. VI.2.2, хорошо описывают свойства кластеров в широком диапазоне их размеров. Как показано в гл. VI.3, линейная зависимость химического потенциала кластера от чисел поверхностных и внутренних атомов позволяет объяснить ряд аномалий в скоростях нуклеации, наблюдаемых экспериментально.

Численное моделирование проводилось для «обрезанного» потенциала Леннард–Джонса (37), использованного в качестве короткодействующего. Однако результаты качественно не меняются и при использовании обычного вида этого потенциала (19), хотя структурный переход (температурная зависимость величины $U_g/(g-1)U_2$ на рис. 10) становится менее резким вследствие увеличения доли компактных состояний при высоких температурах по сравнению со случаем «обрезанного» потенциала.

В данной главе рассматривались кластеры, состоящие из атомов, взаимодействующих посредством короткодействующего потенциала, для которого характерно быстрое возрастание энергии связи атома в диапазоне размеров $2 \leq g \leq 13$. Можно предположить, что если ΔE_g в (16) достаточно медленно возрастает с ростом g , конфигурации типа виртуальных цепей могут реализоваться и при $a \sim r_0$. Так, для цезия $D_g/g \rightarrow 1,7D_0$ при $g \rightarrow \infty$ (для короткодействующего потенциала $D_g/g \rightarrow 6D_0$), т. е. рост ΔE_g незначителен. Тогда виртуальные цепи должны возникать и в металлических кластерах. В пользу этого предположения свидетельствует хорошее согласие между уравнением состояния пара цезия, полученным в п. VI.3 на основе соотношения (25), и экспериментальными данными.

VI.3. Теория гомогенной нуклеации с размерной поправкой

Результаты, полученные в предыдущем разделе для аддитивного короткодействующего потенциала, обобщаются здесь на случай кластеров с произвольным взаимодействием молекул. Для этого построена термодинамическая модель кластеров с поправкой на размер. В её основе лежит предположение о том, что химический потенциал кластера является линейной функцией числа молекул на его поверхности и полного числа молекул. Для описания кластеров, содержащих число молекул порядка десяти или менее, модель не

требует привлечения макроскопических характеристик вещества, поэтому она применима в широком диапазоне размеров кластеров. Получено равновесное распределение кластеров по размерам. Из него следуют выражения для уравнения состояния пара умеренной плотности и скорости гомогенной нуклеации. В пределе малых пересыщений пара последнее переходит в выражение, известное в классической теории нуклеации. В случае больших пересыщений предложенная теория даёт результаты, качественно отличающиеся от результатов классической. Рассчитанные скорости нуклеации несколько меньше, чем предсказанные классической теорией для водяного пара, и на много порядков величины больше для пара ртути [98–104], что находится в согласии с экспериментами.

Корректное теоретическое рассмотрение процесса нуклеации возможно только на основе точного расчёта статистических свойств кластеров, являющихся зародышами жидкой фазы. Однако расчёт методами квантовой химии кластеров, содержащих десятки атомов, представляет собой весьма сложную, подчас практически неразрешимую задачу. Поэтому особенную актуальность приобретают полуфеноменологические подходы, в которых неизвестные свойства кластеров моделируются свойствами жидкой фазы или задаются в виде численных параметров. Наиболее простой и эффективной является модель жидкой капли Френкеля [34], в которой малые кластеры рассматриваются как макроскопические капли. Эта модель лежит в основе классической теории нуклеации. Несмотря на то, что классическая теория [34, 86, 105] до сих пор считается наилучшей для описания данных по скорости нуклеации, в экспериментах неоднократно наблюдались отклонения от неё. Упомянем лишь некоторые из них. Для водяного пара предсказанная классической теорией скорость гомогенной нуклеации на 1–2 порядка величины больше, чем измеренная в [106, 107], в то время как для ртути теоретическое значение на 30–35 порядков величины меньше измеренного в [108]. Отношение измеренной скорости нуклеации к классической в гомологическом ряду спиртов изменяется от 10^{-10} для n -метанола до 10^7 для n -гексана, что напоминает кроссовер [109]. Неоднократно предпринимались попытки исправления или даже пересмотра классической теории нуклеации. Особо следует выделить подход, в рамках которого классическая термодинамика модифицируется для описания зародышей жидкой фазы малого размера [110, 111]. В ряде случаев подобные попытки улучшают согласие теории и эксперимента [112–114], иногда совершенно не коррелируют с экспериментом (например, попытка учесть дополнительные степени свободы, приобретаемые каплями в паре [115]), однако ни одна из теорий

не объясняет всего массива экспериментальных данных.

Попытки введения размерных поправок к поверхностному натяжению микрокапли, подобные поправке Толмена [39], приводят в случае достаточно крупных зародышей к сильно завышенным значениям скорости нуклеации. При этом область применимости этих поправок совпадает с областью применимости самой модели жидкой капли, поскольку как понятие поверхностного натяжения, так и поправки к нему, строго говоря, неприменимы для кластеров, содержащих несколько десятков молекул. Таким образом, полуфеноменологический подход, в котором размерные эффекты учитываются корректно, представляется наиболее эффективным.

В данном разделе показано, что точность модельного описания кластеров в области малых размеров может быть существенно повышена по сравнению с классической теорией путём введения двух параметров (константы равновесия димера и координационного числа в жидкости) дополнительно к тем, которые уже имеются в классической теории. В описанной ниже модели предполагается, что поверхностная энергия кластера пропорциональна числу молекул на поверхности кластера, а не площади его поверхности, как в классической теории. Коэффициенты пропорциональности могут быть выражены через микро- и макроскопические параметры с использованием термодинамических соотношений. При этом поверхностное натяжение, очевидно, не имеющее смысла для малых кластеров, возникает только в пределе больших размеров. Тем самым область применимости капельной модели может быть расширена в область малых размеров вплоть до димеров, что позволяет найти равновесное распределение кластеров по размерам и вычислить скорость нуклеации для различных веществ в широком диапазоне параметров состояния. Найденное распределение позволяет попутно получить ряд практически важных результатов: соотношение между поверхностным натяжением, константой равновесия димера и давлением насыщения, размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля, а также уравнение состояния пара умеренной плотности, не содержащее «подгоночных» параметров.

В п. VI.3.1 рассмотрен пар в состоянии равновесия. Сформулирована термодинамическая модель кластеров, получено распределение кластеров по размерам в общей форме. В п. VI.3.2 получены некоторые следствия: связь между константой равновесия димера и коэффициентом поверхностного натяжения, вычислена размерная поправка к поверхностному натяжению. В п. VI.3.3 рассматривается неравновесная система в случаях высокого и низкого пересыщений, вычисляется

скорость стационарной нуклеации. В п. VI.3.4 получено уравнение состояния кластерного пара; в п. VI.3.5 рассмотрена нуклеация с участием заряженных частиц (нуклеация в плазме). В п. VI.3.6 скорости гомогенной нуклеации для паров воды и ртути рассчитаны и сопоставлены с экспериментом; в п. VI.3.7 рассмотрена кинетика образования конденсированной фазы в дозвуковом плазменном потоке, получена функция распределения частиц конденсированной фазы по размерам и оценены заряды частиц.

VI.3.1. Распределение кластеров по размерам. Рассмотрим равновесный пар как идеальную смесь мономеров и кластеров, содержащих различное число молекул. Будем рассматривать температуры выше температуры плавления, однако далёкие от критической, ограничиваясь тем самым рассмотрением пара умеренной плотности.

Состояние молекулы в кластере определяется её координационным числом. Молекулы внутри кластера (внутренние молекулы) имеют приблизительно то же координационное число z , что и в жидкой фазе. Для остальных (поверхностных молекул) координационное число меньше z . Если $g \leq z$, где g — число молекул в кластере, последний состоит только из поверхностных молекул; если $g > z$, то он может быть представлен в виде ядра, окружённого слоем поверхностных молекул. Предположим, что химический потенциал кластера является линейной функцией g и числа поверхностных молекул, то есть, в отличие от [86], поверхностная энергия предполагается пропорциональной числу поверхностных молекул, а не площади поверхности:

$$\begin{aligned}\mu_g &= k_B T \ln p_g + \chi_g(T), \\ \chi_g(T) &= A(T)g_0 + B(T)g + C(T),\end{aligned}\tag{45}$$

где μ_g — химический потенциал кластеров, содержащих g молекул; p_g — парциальное давление этих кластеров при температуре T ; k_B — постоянная Больцмана; g_0 — число поверхностных молекул в кластере, содержащем g молекул; A , B и C — функции температуры, которые необходимо определить. Формула (45) является основным предположением данной модели. Поскольку $g_0 \sim g^{2/3}$ при больших g , первый член в правой части (45) переходит в поверхностную энергию макроскопической капли, а само соотношение (45) — в соответствующее соотношение классической теории нуклеации. Однако если g мало, число молекул на поверхности кластера не пропорционально площади поверхности (g_0 сильно отличается от $g^{2/3}$), и рассматриваемая модель даёт результаты, резко отличающиеся от классической теории.

Функции A , B и C могут быть найдены с использованием термодинамических соображений.

При $g \rightarrow \infty$ на линии насыщения μ_g должно переходить в потенциал Гиббса для жидкости, т. е. $\mu_g/g \rightarrow \mu_1$, где μ_1 — химический потенциал молекулы в жидкости. Следовательно, $B = \mu_1$. Применяя (45) для $g = 1$ и 2 и решая полученные два уравнения относительно A и C , найдём:

$$A = \chi_2 - \chi_1 - \mu_1, \quad C = 2\chi_1 - \chi_2. \quad (46)$$

Используя закон действующих масс $\mu_2 = 2\mu_1$, можно выразить χ_2 через константу равновесия димера $K_p = p_1^2/p_2$:

$$\chi_2 = k_B T \ln K_p + 2\chi_1. \quad (47)$$

Химические потенциалы молекулы в жидкости и насыщенном паре равны:

$$\mu_1 = \mu_{1s} = k_B T \ln p_{1s} + \chi_1, \quad (48)$$

где индекс s означает линию насыщения. Используя соотношения (46)–(48), перепишем (45) в виде

$$\mu_g = k_B T \ln p_g + g\chi_1 + (g_0 - 1)k_B T \ln \frac{K_p}{p_{1s}} + (g - 1)k_B T \ln p_{1s}. \quad (49)$$

Парциальное давление кластеров, содержащих g молекул (или их концентрация $n_g = p_g/k_B T$), может быть найдено из (49) и закона действующих масс для реакции образования кластера $\mu_g = g\mu_1$:

$$n_g = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_g}{k_B T}\right),$$

$$\Delta\Phi_g = (g_0 - 1)k_B T \ln \frac{K_p}{p_{1s}} - (g - 1)k_B T \ln S, \quad (50)$$

где $S = p_1/p_{1s}$ — степень пересыщения. Уравнение (50) представляет собой искомое распределение кластеров по размерам. Оно содержит как макроскопическую (p_{1s}), так и микроскопическую (K_p) характеристики вещества. Распределение по размерам в капельной модели Френкеля [34] содержит член поверхностной энергии $4\pi\sigma_f R^2$, где σ_f — коэффициент поверхностного натяжения для плоской поверхности жидкости, R_g — радиус жидкой капли, вместо первого члена в правой части (50). Распределение (50), напротив, не содержит поверхностного натяжения, не имеющего смысла для малых кластеров.

Заметим, что распределение (50) совпадает с (28). При этом оно получено без использования модели виртуальных цепей, но в предположении о том, что вклад в поверхностную часть термодинамических функций кластера пропорционален числу молекул на его поверхности.

Если $g \leq z$, кластеры состоят только из поверхностных молекул, $g_0 = g$, и из (50) следует, что

$$p_g = p_1 \left(\frac{p_1}{K_p}\right)^{g-1}. \quad (51)$$

Отметим, что уравнение (51) содержит только один микроскопический параметр K_p и поэтому справедливо также и в закритической области.

Полученные соотношения можно обобщить на случай кластерных ионов, если предположить, что внутренняя статсумма кластерного иона не зависит от заряда кластера. В п. VI.4.4 показано, что это предположение можно приближённо считать справедливым для кластеров щелочных металлов. Тогда химический потенциал кластерного иона можно записать в виде

$$\mu_g^+ = k_B T \ln p_g^+ + \chi_g(T) + I_g, \quad (52)$$

где p_g^+ — парциальное давление кластерных ионов, содержащих g молекул, I_g — их потенциал ионизации (ср. (45)). Тогда, используя полученные выше выражения для A , B и C , а также закон действующих масс для реакции образования кластерных ионов, $\mu_g^+ = \mu_1^+ + (g - 1)\mu_1$, найдём их парциальное давление:

$$p_g^+ = p_1^+ \exp\left(\frac{I_1 - I_g - \Delta\Phi_g}{k_B T}\right), \quad (53)$$

где $\Delta\Phi_g$ определяется соотношением (50). В частности, при $g \leq z$ получим вместо (51)

$$p_g^+ = p_1^+ \left(\frac{p_1}{K_p}\right)^{g-1} \exp\left(\frac{I_1 - I_g}{k_B T}\right). \quad (54)$$

Поскольку обычно $I_1 > I_g$, из (54) следует, что концентрация кластерных ионов может превосходить концентрацию простых ионов.

VI.3.2. Размерная поправка к поверхностному натяжению. В дальнейшем необходимо выразить число g_0 как функцию g при $g > z$. Для простоты ограничимся рассмотрением усреднённой (сферической) конфигурации кластера. Действительно, термические возбуждения в жидких кластерах должны быть достаточно сильны для того, чтобы размыть эффект регулярной решётчатой структуры. Поверхностный слой кластера можно охарактеризовать некоторой концентрацией молекул и толщиной. Эти величины, выраженные в единицах концентрации молекул в ядре n_1 и радиуса молекулярной ячейки в жидкости $r_1 = (3/4\pi n_1)^{1/3}$, обозначим η и λ соответственно. Предположим, что n_1 равно концентрации молекул в жидкости. В этих единицах радиус ядра равен $g_1^{1/3}$, $g_1 = g - g_0$,

g_0 определяется объёмом поверхностного слоя: $g_0 = \eta \left[(g_1^{1/3} + \lambda)^3 - g_1 \right]$, или

$$g_0 = 3\omega g_1^{2/3} + 3\omega \lambda g_1^{1/3} + \omega \lambda^2, \quad (55)$$

где $\omega = \eta \lambda$. Уравнение (55) определяет неявную функцию $g_0(g)$. Для больших g справедливо её разложение по степеням $g^{-1/3}$: $g_0(g) = 3\omega g \left[g^{-1/3} + g^{-2/3}(\lambda - 2\omega) + o(g^{-1}) \right]$. Подставляя его в (50), можно представить $\Delta\Phi_g$ в виде

$$\Delta\Phi_g = 4\pi\sigma_f \left(1 - \frac{2\delta}{R_g} \right) R_g^2 - (g-1)k_B T \ln S, \quad (56)$$

$$\sigma_f = \frac{3\omega k_B T}{4\pi r_1^2} \ln \frac{K_p}{p_{1s}}, \quad (57)$$

$$\delta = \left(\omega - \frac{\lambda}{2} \right) r_1, \quad (58)$$

где поверхностное натяжение σ_f соответствует его термодинамическому определению, $R_g = r_1 g^{1/3}$ — эквимольный радиус капли. Очевидно, выражения (56)–(58) имеют смысл только для достаточно больших R_g . Как показано в [116], величина δ равна длине Толмена, делённой на r_1 (безразмерная длина Толмена).

Формулу (57) можно рассматривать как соотношение между поверхностным натяжением, константой равновесия димера и давлением насыщения. Оно содержит параметр ω . Его значение можно грубо оценить следующим образом. Рассмотрим $(z+1)$ -молекулярный кластер ($g_0 = z$, $g_1 = 1$). Из (55) следует, что $\omega = z/(3 + 3\lambda + \lambda^2)$. Предполагая, что поверхностные молекулы образуют монослой с толщиной $n_1^{-1/3}$ ($\lambda = (4\pi/3)^{1/3}$) и принимая значение $z = 8,5$, типичное для многих жидкостей [117], получим $\omega \cong 0,81$. При этом среднее расстояние между молекулами в поверхностном слое $r_0 = \sqrt{2} n_1^{-1/3}$ превышает расстояние между внутренними молекулами ($\cong n_1^{-1/3}$).

Оценим среднее расстояние \bar{r} между атомами в кластере, содержащем 1 внутренний атом и 8 поверхностных, представляя его в виде кубической решётки с одним дополнительным атомом в центре. В таком кластере имеется 12 связей между поверхностными атомами и 8 — между внутренним и поверхностными атомами. Тогда $\bar{r} = (1/20)(12\sqrt{2} + 8)n_1^{-1/3}$. Для кристаллической меди, например, $n_1^{-1/3} = 2,28 \cdot 10^{-8}$ см, и $\bar{r} = 2,84 \cdot 10^{-8}$ см, что близко к измеренному в [118] значению $\bar{r} = 2,53 \cdot 10^{-8}$ см для кластера Cu_9 .

Используя полученные выше оценки ω и λ , получим $\delta \cong 0,004r_1$. Таким образом, для больших g размерная поправка практически обращается в нуль, что объясняет хорошо известный факт: капельная модель Френкеля лучше всего согласуется с экспериментом без учёта каких-либо размерных

поправок [119]. Данный результат является следствием сформулированных выше предположений о толщине слоя поверхностных молекул и величине координационного числа. Хотя для реальных веществ величина δ может быть как положительной, так и отрицательной, размерная поправка для больших кластеров всегда является пренебрежимо малой, поскольку диапазон изменения значений ω и λ невелик.

Полный набор параметров в (56)–(58) (σ_f , K_p , p_{1s} и r_1) известен для многих веществ. Данные [18, 59, 120, 121] позволяют рассчитать значения ω (табл. 2). Эти значения практически не зависят от температуры и не сильно различаются для различных веществ (среднее значение $\bar{\omega} \cong 0,80$). Стандартное отклонение от $\bar{\omega}$ (10%) того же порядка, что и экспериментальная погрешность при измерении σ_f . Следовательно соотношение (57) с $\omega = \bar{\omega}$ можно рассматривать как приближённое универсальное. Оно также задаёт температурную зависимость поверхностного натяжения. Температурные коэффициенты, вычисленные таким образом, согласуются с экспериментом (табл. 2).

Таблица 2. Значения ω и температурные коэффициенты поверхностного натяжения в дин/(см К) для различных веществ при температуре плавления; $(d\sigma_f/dT)_t$ — расчёт, $(d\sigma_f/dT)_e$ — эксперимент

Величина	Li	Na	K	Cs	Rb
ω	0,823	0,920	0,771	0,698	0,801
$-(d\sigma_f/dT)_t$	0,226	0,117	0,095	0,060	0,056
$-(d\sigma_f/dT)_e$	0,147	0,101	0,069	0,049	0,060
Величина	Al	Cu	Hg	Ar	Ne
ω	0,823	0,782	0,783	0,565	0,664
$-(d\sigma_f/dT)_t$	0,333	0,397	0,360	0,197	0,180
$-(d\sigma_f/dT)_e$	0,416	0,397	0,231	0,222	0,321

Соотношение между ω , λ и z можно переписать в виде

$$\lambda = \sqrt{\frac{z}{\omega} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2}. \quad (59)$$

Подставляя в (59) значение z и используя (58), можно оценить безразмерную длину Толмена δ . Для этого необходимо, чтобы координационное число не слишком сильно зависело от плотности жидкости и способа его определения. Слабые же зависимости практически не влияют на результат, поскольку координационное число — наименее чувствительный параметр теории.

Для различных веществ δ может быть как положительной, так и отрицательной. Эта величина качественно определяет вид распределения малых кластеров по размерам. Для иллюстрации эффек-

та размерной поправки удобно формально ввести размерно-зависимый эффективный коэффициент поверхностного натяжения $\sigma_\mu(R_g)$. Заменяя первый (поверхностный) член в правой части (50) на $4\pi\sigma_\mu(R_g)R_g^2$ и используя (57), получим

$$\sigma_\mu(R_g) = \frac{\sigma_f}{3\omega} \left(\frac{r_1}{R_g} \right)^2 \left[g_0 \left(\frac{R_g^3}{r_1^3} \right) - 1 \right] \quad (60)$$

(ср. (32)). Зависимость (60) показана на рис. 17 для воды и ртути. Интересно отметить, что для воды $\delta < 0$ (см. п. VI.3.6). Результаты расчётов по формуле (60) приведены в сравнении с расчётами, выполненными по формуле Толмена [39]: $\sigma_\mu(R_g)/\sigma_f = (1 + 2\delta/R_g)^{-1}$. Видно, что в области малых размеров кластеров, при $\delta > 0$, существует лишь количественное (хотя и существенное) отличие. Для $\delta < 0$ оно становится также и качественным. Несмотря на то, что в пределе больших R_g расчёты по (60) и формуле Толмена совпадают, количественное различие заметно даже для больших кластеров. Это означает, что высшие члены в разложении $\sigma(R_g)$ по степеням $g^{-1/3}$ (или r_1/R_g), которыми обычно пренебрегают, не слишком малы

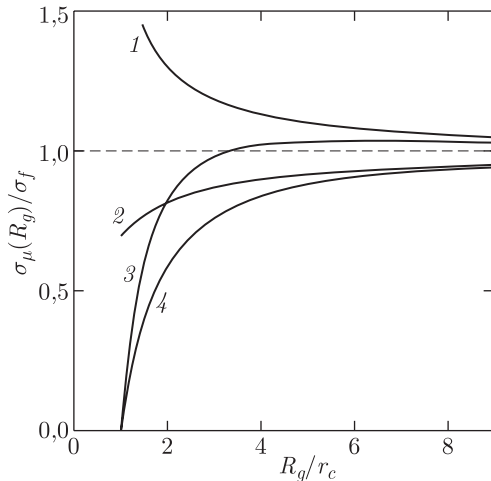


Рис. 17. Поверхностное натяжение для воды ($\delta = -0,232r_1$, кривые 1, 3) и ртути ($\delta = 0,218r_1$, кривые 2, 4), рассчитанные по формуле Толмена (1, 2) и формуле (60) (3, 4)

даже при $g \cong 1000$ ($R_g/r_1 \cong 10$). Для положительных δ размерная поправка всегда уменьшает поверхностное натяжение и является резкой функцией размера при $g < 50$. Для отрицательных δ , напротив, $\sigma(R_g)$ с ростом R_g проходит через максимум, после чего очень медленно уменьшается до значения σ_f . При этом поверхностная энергия слабо отличается от поверхностной энергии макроскопической капли уже при $g \cong 30$. Можно утверждать, что если для какого-либо вещества $\delta \leq 0$,

поверхностное натяжение можно считать размерно-независимым даже для кластеров, содержащих менее ста молекул. Как будет показано ниже, в случае $\delta > 0$ это не так.

Анализ размерных зависимостей свойств кластеров позволяет сделать вывод о существовании специфического перехода, который можно условно назвать «переход молекула-капля». Это значит, что при $1 \leq g \leq z$ кластер является молекулой; его свойства резко отличаются от свойств макроскопической капли. Отрезок $z + 1 \leq g \leq 10^2$ является переходным участком, и при $g > 10^2$ кластер можно приближённо рассматривать как микрокаплю. Данный переход необязательно должен сопровождаться изменением типа химической связи атомов, однако если это происходит, переход имеет особенно ярко выраженный характер.

Данная ситуация имеет место в случае кластеров ртути, для которых среднее расстояние между поверхностными атомами $\sqrt{2}n_1^{-1/3}$ (n_1 — концентрация атомов в тройной точке) больше, чем среднее расстояние между атомами в жидкой фазе в точке перехода металл-диэлектрик. Поэтому переход молекула-капля для этих кластеров должен быть также и переходом металл-диэлектрик, т.е. переходом от ван-дер-ваальсова типа связи к металлическому. Данные соображения согласуются с экспериментом [18–20]. Измеренная размерная зависимость потенциалов ионизации кластеров ртути имеет три характерных участка: ван-дер-ваальсовых молекул ($g \leq 15$), переходных кластеров ($15 < g < 70$) и металлических капель. Повидимому, переходные кластеры ртути представляют собой металлическое ядро, окружённое ван-дер-ваальсовым поверхностным слоем, т.е. типы химической связи в ядре и на поверхности различны.

Применимость рассматриваемой модели для оценок межатомных расстояний в кластерах нуждается в оговорках. Дело в том, что кластеры, исследуемые с помощью экспериментальных установок, могут находиться как в жидком, так и в твёрдом состояниях, в зависимости от конкретной реализации эксперимента. Поэтому необходимо дополнительно предполагать, что имеет место первая ситуация; в противном случае результаты подобных оценок могут рассматриваться лишь как экстраполяция в область низких температур. Повидимому, для ртути эта экстраполяция должна быть удачной: оценки средних межатомных расстояний внутри и на поверхности кластера ртути качественно согласуются с результатами численного моделирования структуры кластеров. В [122] показано, что слой атомов с неметаллическим типом связи и большими межатомными расстояниями существует на поверхности 256-атомного кластера и при $T = 0$.

Соотношение (57) аналогично обсуждавшемуся Френкелем и Ленгмюром [34, 123],

$$\kappa = \frac{4\pi\sigma_f r_1^2}{q} \cong 0,64, \quad (61)$$

где q — теплота испарения молекулы, но справедливо не только при температуре плавления. Существование, что (61) содержит информацию только о металлической связи (q), поэтому для ртути значение параметра $\kappa = 1,86$ оказывается аномально высоким — оно почти втрое выше типичного для металлов. Другими словами, соотношение (61) для ртути не выполняется. Напротив, (57) остаётся справедливым (см. табл. 2), поскольку в нём неявно присутствует информация об обоих типах связи.

VI.3.3. Скорость гомогенной нуклеации.

Полная система уравнений, описывающая кинетику образования новой фазы, впервые была записана в работе Я. Б. Зельдовича [86]. Её точное решение для случая стационарной изотермической гомогенной нуклеации (образования капель в пересыщенном паре при постоянной температуре и концентрации мономеров) имеет вид [124]

$$J = r_1^2 n_1 \frac{\sqrt{\frac{8\pi k_B T}{M}}}{\sum_{g=1}^{\infty} g^{-2/3} n_g^{-1}}, \quad (62)$$

где J — число жизнеспособных зародышей жидкой фазы, образующееся в единице объёма за единицу времени (скорость гомогенной нуклеации), n_1 — концентрация мономеров в паре, n_g — равновесное распределение кластеров по размерам при данной температуре и концентрации мономеров, M — масса молекулы. Предполагается, что элементарными процессами являются конденсация и испарение отдельных молекул; коэффициент конденсации принимается равным единице. Таким образом, задачу о скорости нуклеации можно считать решённой, если известно равновесное распределение кластеров по размерам n_g .

В соответствии с классической теорией нуклеации произведение под знаком суммы в знаменателе (62) имеет резкий максимум, соответствующий максимуму $\Delta\Phi_g$, при некотором размере $g = g_*$, называемом критическим. При $S > 1$ существование такого максимума следует и из формул (50), (55). Следовательно наибольший вклад в сумму в знаменателе (62) вносят кластеры с размерами порядка g_* . Если g_* велико, то для вычисления этой суммы можно применить процедуру [86]: пренебрежём поправкой на кривизну в (56), перейдём от g к непрерывной переменной $R = r_1 g^{1/3}$ и

разложим $\Delta\Phi_g$ вблизи максимума в окрестности критического радиуса

$$R_* = r_1 g_*^{1/3} = \frac{2\sigma_f}{n_1 k_B T \ln S}. \quad (63)$$

Подставляя $\Delta\Phi_g$ в (62) и заменяя суммирование интегрированием, получим

$$J = \frac{J_{cl}}{S}, \quad J_{cl} = \left(\frac{n_1^2}{n_1}\right) \sqrt{\frac{2\sigma_f}{\pi M}} \exp\left(-\frac{4\pi\sigma_f R_*^2}{3k_B T}\right), \quad (64)$$

где J_{cl} — скорость гомогенной нуклеации в классической теории [124]. Результат (64) известен как формула Зельдовича с поправкой Кортни $1/S$ [112]. Несмотря на то, что в [86] рассматривалась не нуклеация, а кавитация в жидкости, а поправка $1/S$ возникла как результат попытки учесть неидеальность пересыщенного пара [112] и поэтому не имеет отношения к распределению кластеров по размерам, считается, что (64) наиболее удачно описывает экспериментальные данные, если пересыщение не слишком велико. Кроме того, без этой поправки формула (64) была бы следствием термодинамически противоречивого распределения n_g . Критический радиус (63) велик, если пересыщение мало, поэтому случай больших g_* одновременно является случаем малых S . Величина J является чрезвычайно резкой функцией σ_f и поэтому весьма чувствительна к размерной поправке.

Рассмотрим противоположный случай малых g_* (больших S). При увеличении S критический размер g_* вначале уменьшается в соответствии с (63). В классической теории $g_* = 0$ при $S = \infty$; только в этом пределе максимум $\Delta\Phi_g$ исчезает. Из (50), однако, следует, что максимум должен исчезать при конечном пересыщении: $S = K_p/p_{1s}$. В этой точке $\Delta\Phi_g = 0$, при $1 \leq g \leq z$ и $\Delta\Phi_g < 0$, для $g > z$. Следовательно минимальное значение g_* равно z . Вблизи этой точки, очевидно, справедливо неравенство $\ln S \gg \Phi_m/k_B T(z-1)$, где Φ_m — максимальное значение $\Delta\Phi_g$. Если при этом S не слишком велико ($S < K_p/p_{1s}$), то можно приближённо положить $g_* = z$. Тогда, используя (57), получим

$$\begin{aligned} \Phi_m &= (z-1)k_B T \left(\ln \frac{K_p}{p_{1s}} - \ln S \right) = \\ &= (z-1)k_B T \left(\frac{4\pi\sigma_f r_1^2}{k_B T \omega} - \ln S \right). \end{aligned} \quad (65)$$

В этом приближении не имеет смысла вычислять предэкспоненциальный фактор точно, достаточно предположить, что в сумму (62) вносят

вклад только критические кластеры с $g = z$. При этом

$$J = Z_0 \exp\left(-\frac{\Phi_m}{k_B T}\right), \quad Z_0 = n_1^2 r_1^2 z^{2/3} \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{M}}. \quad (66)$$

Таким образом, получены формулы для предельных случаев малых (64) и больших S (66). Для промежуточных значений S суммирование в (62) следует проводить численно. Заметим, что если нуклеация происходит при температурах, близких к температуре плавления, различие между полным давлением пара и парциальным давлением мономеров, как правило, пренебрежимо мало, так что $S = p/p_s$, где p — полное давление (см. п. VI.3.4).

VI.3.4. Уравнение состояния кластерного пара. Как было показано выше, размерная поправка к равновесному распределению кластеров по размерам a , следовательно, к скорости гомогенной нуклеации, полностью определяется значениями K_p и z . Если константа равновесия K_p неизвестна из независимых источников, она может быть оценена с помощью данных по уравнению состояния пара. Поэтому представляет интерес построение уравнения состояния пара с использованием полученного распределения.

В принципе уравнение состояния системы можно получить, зная потенциал межмолекулярного взаимодействия. Для газа уравнение состояния, как известно, задаётся вириальным разложением. Однако для газа, содержащего кластеры, сходимость вириального ряда может быть слишком медленной. Более важным является другое обстоятельство: потенциал межмолекулярного взаимодействия редко бывает известен во всём диапазоне межмолекулярного расстояния от 0 до ∞ . Чаще всего имеется информация о термах димера, т.е. потенциал известен лишь в малой окрестности его равновесных состояний. Между тем, существенный вклад в вириальные коэффициенты вносят не только эти окрестности, но и далёкие асимптотики потенциала (притяжение молекул в несвязанных состояниях), а также отталкивательная сердцевина потенциала. Поэтому для построения уравнения состояния необходимо привлекать дополнительные модельные соображения. Одним из возможных предположений является сделанное в п. VI.3.1: пар рассматривается как смесь невзаимодействующих мономеров и кластеров; свободно-свободными притяжением и отталкиванием частиц пара будем пренебрегать. Данное предположение должно выполняться в том случае, когда плотность пара невелика, а концентрация кластеров не слишком мала. Более реалистичным может оказаться другой случай: эффекты свободно-свободного притяжения и отталкивания компенсируют-

ся, т.е. они не малы порознь, но их сумма много меньше эффекта связанных состояний. Как показывают оценки, сделанные в п. VI.4.1, для пара цезия умеренной плотности ситуация именно такова. Можно предполагать, что это достаточно типичный случай.

С учётом сделанного предположения фактор сжимаемости пара записывается в виде

$$Z \equiv \frac{pM}{\rho k_B T} = \frac{\sum_{g=1}^{\infty} n_g}{\sum_{g=1}^{\infty} g n_g}, \quad (67)$$

где ρ — плотность пара. Из распределения (51) следует, что, при $p/K_p \ll 1$, концентрация кластеров очень быстро убывает с ростом g . Поэтому можно считать, что только кластеры с $g \leq z$ вносят существенный вклад в уравнение состояния. В действительности более крупные кластеры могут вносить вклад в уравнение состояния достаточно плотного пара вблизи линии насыщения в околоскритической области. Однако в такой системе уже нельзя полностью пренебречь свободно-свободными взаимодействиями (гл. VI.4.1).

Подставляя распределение (51) в (67) и выполняя суммирование, находим уравнение состояния

$$Z(p, T) = \frac{1}{1 + \frac{p}{K_p(T)}}, \quad (68)$$

или его эквивалентную форму:

$$\rho = \frac{MK_p}{k_B T} \frac{1 - Z}{Z^2}. \quad (69)$$

В уравнениях (68), (69) отсутствует какая-либо информация о макроскопических параметрах жидкости, поэтому они применимы также и в закритической области. Уравнение (68) может быть использовано для нахождения p_1 ; если $p/K_p \ll 1$, то $p \cong p_1$.

При высоких температурах может оказаться полезной поправка к константе равновесия димера на ограниченность числа возбуждённых состояний. При обычном способе расчёта K_p предполагается, что суммирование по колебательным уровням можно распространить до бесконечности [125]. Это возможно только при выполнении условия $D/k_B T \gg 1$, где D — энергия диссоциации димера. Однако кластеры присутствуют в паре и при $D \sim k_B T$. В этом случае предположим для простоты, что в области, где полная энергия димера отрицательна, потенциал можно считать осцилляторным с расстоянием между уровнями $\hbar\omega$. Нулевой уровень предполагаем находящимся вблизи дна потенциальной ямы глубиной D ; самый высо-

кий уровень имеет номер k . Тогда колебательная статсумма равна

$$\Sigma_v = \Sigma_v^{(\infty)} \left[1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}(k+1)} \right], \quad (70)$$

где верхний индекс (∞) означает, что величина берётся при $k = \infty$. Предполагая, что k -й уровень совпадает с границей спектра связанных состояний, т.е. $k + 1 \cong D/\hbar\omega$ при $\hbar\omega/D \ll 1$, а также учитывая неравенства $\hbar\omega/k_B T \ll 1$ и $\exp(-D/k_B T) \ll 1$, которые обычно выполняются в интересующих нас условиях, найдём

$$K_p = K_p^{(\infty)} \left(1 + e^{-\frac{D}{k_B T}} \right). \quad (71)$$

Поправка (71) не учитывает ряд факторов, таких, как ангармонизм, особенно существенный при высоких температурах, ограниченность вращательного спектра и др. Кроме того, в той области параметров состояния, где она становится заметной, возможно, уже нельзя пренебречь вкладом свободно-свободных взаимодействий. Несмотря на это, поправка (71) оказывается удачной и достаточно универсальной (см. ниже).

На рис. 18 и 19 представлены результаты расчёта фактора сжимаемости паров цезия и ртути на изотермах. При этом для вычисления K_p использовались табличные значения [59] (цезий), а также

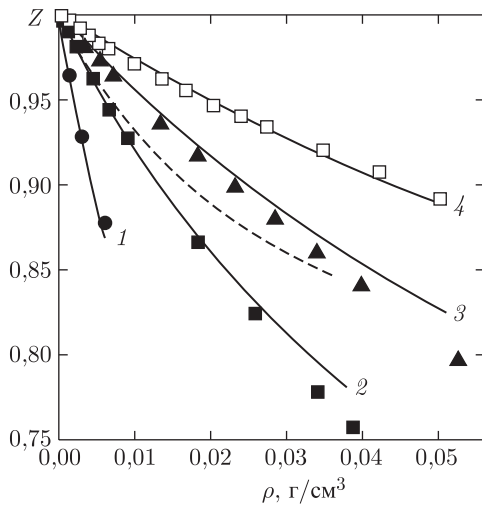


Рис. 18. Фактор сжимаемости пара цезия на изотермах. Кривые — расчёт с использованием (68) и (71), пунктир — двухкомпонентная модель [59] ($T = 1500$ K), точки — экспериментальные данные [59]; 1 — $T = 1100$ K, 2 — 1500, 3 — 1900, 4 — 2500

данные спектроскопических исследований димера ртути [18]. Видно, что двухкомпонентная модель, предполагающая, что пар является идеальной смесью атомов и димеров, даёт для цезия результат

плохо коррелирующий с экспериментом даже при невысоких плотностях. Уравнение состояния (68), учитывающее наличие более крупных кластеров,

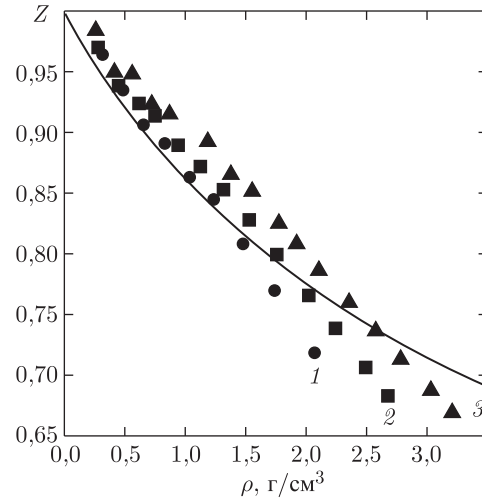


Рис. 19. То же, что на рис. 18, для ртути. Точки — экспериментальные данные [126, 127]: 1 — $T = 1613$ K, 2 — 1713, 3 — 1813

напротив, даёт хорошее согласие с экспериментом для цезия и ртути вплоть до плотностей $0,04$ г/см³ (цезий) и 2 г/см³ (ртуть), несмотря на отсутствие «подгоночных» параметров. При более высоких плотностях становятся существенными свободно-свободные взаимодействия. Согласие теории и эксперимента ухудшается также при приближении к линии насыщения, где концентрация кластеров с $g > z$ не мала. Интересно, что для ртути фактор сжимаемости практически не зависит от температуры при $T = 1500$ – 1900 K. Это — следствие слабой температурной зависимости K_p в этом интервале. Поскольку в условиях, соответствующих рис. 19, $D/k_B T \sim 0,3$, результаты расчётов можно рассматривать лишь как экстраполяционные. Следует также отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает пар ртути, тогда как для цезия оно совершенно неприменимо. Уравнение состояния (68) одинаково хорошо описывает данные как по ртути, так и по цезию, хотя и в ограниченном диапазоне параметров состояния. Заметим также, что модель «мономер + димеры» даёт в условиях рис. 18 и 19 сильно завышенные значения Z .

Рассмотрим вопрос об определении K_p из данных по уравнению состояния. Константа равновесия двухатомной молекулы зависит от температуры следующим образом: $K_p(T) = C_0 \sqrt{T} \times \exp(-D/k_B T)$, где постоянные C_0 и D можно рассматривать как параметры. Их значения должны соответствовать наилучшему описанию экспе-

риментальных данных с помощью уравнения (68). Необходимая точность при этом может быть достигнута, если $Z(p, T)$ заметно отличается от единицы при умеренных плотностях и температурах, меньших энергии диссоциации димера D .

Выше рассматривался случай простейшей стехиометрии вещества. Допустим теперь, что молекула имеет сложный состав. Тогда все полученные выше соотношения остаются в силе при замене атомных величин на молекулярные. В частности, K_p теперь означает константу равновесия «молекулярного димера». Например, для воды «молекулярным димером» является $(H_2O)_2$, и уравнение состояния водяного пара, при $\rho < 0,02$ г/см³, хорошо воспроизводится уравнением (68) при следующих значениях параметров: $C_0 = 1110$ бар/К^{1/2}, $D = 2500$ К (рис. 20). Величина D для димера воды находится в соответствии как с вычисленной методами квантовой химии ($D = 2501 \pm 186$ К, [129]), так и с экспериментально определённой энтальпией его образования (3,7 ккал/моль, [130]). Найденные значения D и C_0 используются в п. VI.3.6 для расчёта скорости нуклеации.

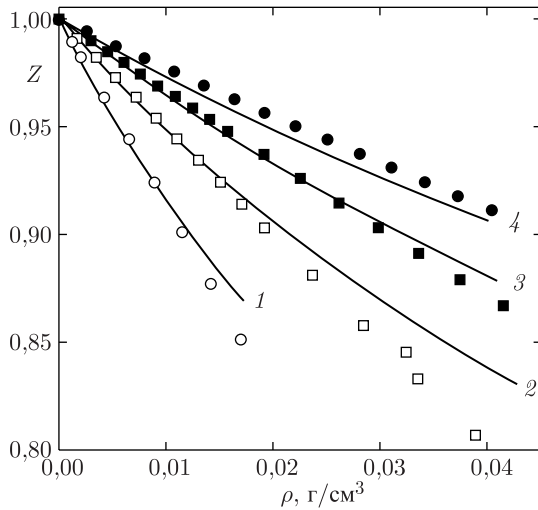


Рис. 20. Фактор сжимаемости водяного пара на изотермах. Кривые — расчёт, точки — экспериментальные данные [128]. 1 — $T = 523$ К, 2 — 623, 3 — 723, 4 — 823

VI.3.5. Скорость конденсации на ионах.

Рассмотрим нуклеацию с участием заряженного компонента плазмы. В предыдущем разделе было получено распределение по размерам положительных кластерных ионов. В плазме присутствуют также отрицательные кластерные ионы. Их равновесное распределение по размерам можно получить аналогично (53), однако, как правило, энергии сродства нейтральных кластеров к электрону невелики. Поэтому концентрация положительных

ионов существенно больше концентрации отрицательных, и последние можно не рассматривать.

В условиях типичных для плазмы характерные времена ионизации и рекомбинации для кластерных ионов значительно меньше времени, характеризующего нуклеацию. Поэтому в уравнениях, описывающих её кинетику, достаточно учесть лишь элементарные процессы с участием ионов. Они записываются в полной аналогии с [86]:

$$\frac{d\tilde{n}_g^+}{dt} = J_{g-1} - J_g, \quad (72)$$

где \tilde{n}_g^+ — неравновесная концентрация однозарядных положительных кластерных ионов, содержащих g молекул; $J_g = \tilde{n}_g^+ \nu_g^+ - \tilde{n}_{g+1}^+ \nu_{g+1}^+$. Для скорости нуклеации получим

$$J^+ = r_1^2 n_1 \frac{\sqrt{\frac{8\pi k_B T}{M}}}{\sum_{g=1}^{\infty} g^{-2/3} (n_g^+)^{-1}}, \quad (73)$$

где n_g^+ — равновесная концентрация кластерных ионов, содержащих g молекул. При малых S с помощью (53) получим

$$J^+ = \frac{n_1^+}{n_1 S} \left(\frac{n_1^2}{n_1} \right) \sqrt{\frac{2\sigma_f}{\pi M}} \times \exp \left[-\frac{4\pi\sigma_f R_+^2}{3k_B T} \left(1 + \frac{8b}{R_+^3} + \frac{6b}{R_+^2 a^+} \right) \right], \quad (74)$$

где критический радиус R_+ несколько меньше, чем для случая нейтральных кластеров:

$$R_+ = R_* - \frac{b}{R_*^2}, \quad b = \frac{e^2}{16\pi\sigma_f}. \quad (75)$$

Если равновесие в плазме нарушается лишь процессом нуклеации, концентрация простых ионов ($g = 1$) задаётся формулой Саха. Предполагая, что основной вклад в уравнение квазинейтральности вносят простые ионы и электроны, запишем $(n_1^+/n_1)^2 = (8\lambda_e^3 n_1)^{-1} \exp(-I_1/k_B T)$, где $\lambda_e = \sqrt{2\pi\hbar^2/(m_e k_B T)}$ — тепловая длина волны де Бройля электрона, m_e — масса электрона. Тогда с помощью (74) и (75) получим

$$\frac{J^+}{J} \cong (8\lambda_e^3 n_1)^{-1/2} \exp \left(-\frac{e^2}{3R_+ k_B T} \right). \quad (76)$$

Нетрудно показать, что J^+/J может превосходить единицу только для сильно разреженного пара. Таким образом, в равновесной гомогенной плазме нуклеация происходит, как правило, с участием только нейтральных кластеров. Если же ионы создаются внешним источником, например, ионизирующим излучением, пучком частиц, разрядом,

концентрация ионов может на много порядков величины превосходить задаваемую формулой Саха. В этих случаях доминирует нуклеация с участием кластерных ионов. В том случае, когда плазма является гетерогенной, и в ней присутствует легкоионизуемый компонент, конденсация на ионах также может доминировать. При этом нуклеация может сопровождаться протеканием химических реакций в конденсированной фазе.

VI.3.6. Результаты расчётов скорости нуклеации. Для расчёта скоростей нуклеации необходимы значения числа ближайших соседей в жидкости z . Возьмём для воды значение 5,5, являющееся предельным значением числа ближайших соседей в больших кластерах, полученным в вычислениях методом молекулярной динамики [131, 132]. Тогда из формул (57)–(59), следует, что $\omega = 0,546$, $\lambda = 1,554$ и $\delta = -0,232r_l$. Для ртути $z = 6$ [117] и $\omega = 0,783$, $\lambda = 1,129$, и $\delta = 0,218r_l$. Таким образом, для воды и ртути δ имеет приблизительно одинаковые по абсолютной величине, но противоположные по знаку значения.

Скорости гомогенной нуклеации рассчитывались для обоих веществ с использованием формул (62), (50) и (55). При этом суммирование в (62) выполнялось численно. Отношения вычисленных скоростей нуклеации к J_{cl} (64) показаны на рис. 21 как функции $\Phi_m(S, T)$ — максимального значения

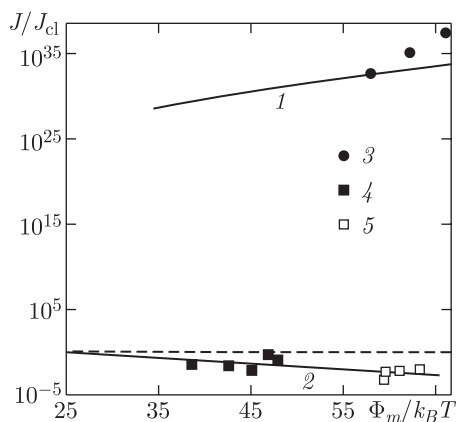


Рис. 21. Скорости гомогенной нуклеации для паров ртути и воды. Расчёты: 1 (ртуть) и 2 (вода). Эксперименты, ртуть: 3 [108] ($T = 312$ K) и вода: 4 [107] ($T = 293$ – 338 K), 5 [106] ($T = 290$ – 320 K). Пунктир — классическая теория

$\Delta\Phi_g$, которое также находилось численно. Вычисления проводились для $T = 293$ K (вода) и $T = 312$ K (ртуть). Результаты для воды практически не зависят от температуры для $T = 293$ – 340 K. Следует отметить, что, хотя зародыши могут иметь размеры одного порядка величины ($g_* = 33$ при $\Phi_m/k_B T = 26$ для воды и $g_* = 23$ при $\Phi_m/k_B T =$

$= 65$ для ртути), отношение J/J_{cl} не сильно отличается от единицы для воды, в то время как для ртути это отношение составляет 30 порядков величины и более. Это обстоятельство является прямым следствием того, что размерная поправка для ртути велика (кривая 4 на рис. 17), и уменьшение $\sigma_\mu(R)$ приводит к резкому увеличению J . Для воды $\sigma_\mu(R)/\sigma_f = 1$ при $g = 36$; при $g \geq 36$ размерная поправка мала (кривая 3), и её эффект не столь заметен. Очевидно, что в этом диапазоне размеров зародышей формула Толмена неприменима для обоих веществ. Результаты вычислений согласуются с экспериментами, выполненными как в диффузионной камере [106, 108], так и в камере Вильсона [107]. Таким образом, смена знака δ является причиной чрезвычайно сильного различия в скоростях нуклеации. Возможно, δ также меняет знак в гомологическом ряду спиртов, что объясняет постепенный рост J/J_{cl} («конденсационный кроссовер») [109].

На рис. 22 показаны результаты расчёта критического пересыщения S_{cr} , при котором $J = 15 \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ как функции температуры для ртути. Кривая 1 представляет результаты

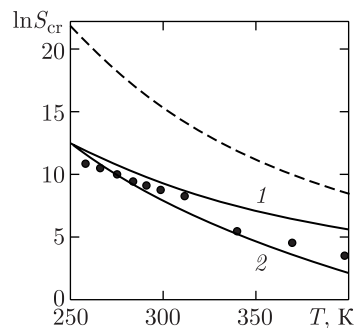


Рис. 22. Критическое пересыщение для пара ртути как функция температуры, рассчитанная численно с использованием (62) (кривая 1) и формул (65), (66) (кривая 2). Пунктир — классическая теория; точки — эксперимент [108]

численного суммирования в (62). Видно, что теория описывает эксперимент [108], причём при $T < 300$ K формулы (65), (66) являются хорошим приближением (кривая 2). Вычисления по классической теории (64) дают значения S_{cr} , превышающие экспериментальные на 2–4 порядка величины (пунктир). Это неудивительно, поскольку, например, при $T = 250$ K критический зародыш содержит всего лишь 17 атомов, что явно недостаточно для того, чтобы его можно было считать макроскопической каплей. Заметим, что столь малые размеры зародышей должны возникать в процессе нуклеации также и некоторых других веществ при температурах порядка температуры плавления. К таким веществам

относятся, например, алюминий и литий. При повышении температуры кривая 1 и пунктирная кривая сближаются. В пределе высоких температур они совпадают, поскольку при этом возрастает критический размер g_* , и (62) переходит в (64).

Из (65) следует, что пересыщение на спинодали, где $\Phi_m = 0$, равно $S_{sp}(T) = K_p(T)/p_{1s}(T)$. Интересно сравнить это уравнение с уравнением спинодали,

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{1}{3}\tilde{\rho}} - \frac{9\tilde{\rho}}{8\tilde{T}}, \quad (77)$$

получаемым из уравнения Ван-дер-Ваальса при условии $(\partial p/\partial \rho)_T = 0$, где $\tilde{\rho} = \rho/\rho_c$, $\tilde{T} = T/T_c$, ρ_c и T_c — критические плотность и температура соответственно. Поскольку $S_{sp} \gg 1$, результат качественно не изменится, если положить $p \cong p_1$.

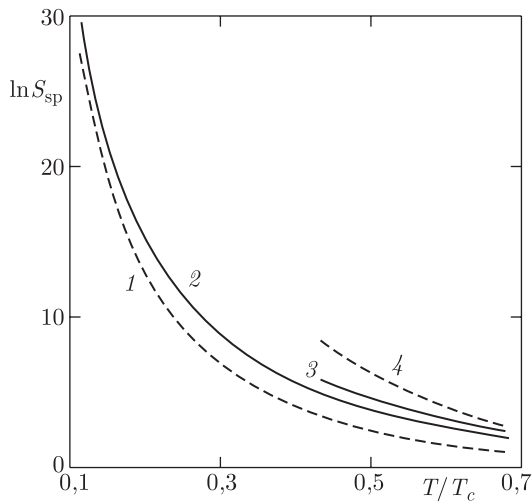


Рис. 23. Пересыщение вдоль спинодали как функция температуры. Уравнение Ван-дер-Ваальса, пунктир: 1 (ртуть) и 4 (вода); формула (65), сплошные кривые: 2 (ртуть) и 3 (вода)

Из рис. 23 видно, что расхождения между спинодалями, определяемыми данной теорией и уравнением Ван-дер-Ваальса, невелики. Следовательно, формулы (65), (66) должны давать разумные результаты даже вблизи области абсолютной неустойчивости пара. Такие пересыщения могут возникать при высоких скоростях охлаждения пара, например, при расширении в сверхзвуковом сопле.

VI.3.7. Взрывная конденсация. Рассмотрим процесс образования конденсированной фазы в условиях, типичных для дозвукового плазменного потока. Пар вначале не насыщен, $\tilde{S} = n_0/n_{1s} < 1$, где n_0 — полное число молекул конденсирующегося вещества в единице объема. Затем в результате либо падения температуры, либо увеличения объема \tilde{S} становится большим единицы (система

переходит через линию насыщения), и концентрация кластеров-зародышей жидкой фазы увеличивается. Однако в силу чрезвычайно резкой зависимости J от \tilde{S} эта концентрация первоначально ничтожно мала. После достижения \tilde{S} некоторого порогового значения J резко увеличивается на десятки порядков величины: происходит конденсационный «взрыв». Число сверхкритических кластеров становится настолько большим, что их рост вызывает снижение пересыщения, $S = n_1/n_{1s}$, за счёт ухода части вещества в конденсированную фазу. В свою очередь, скорость нуклеации J резко снижается; вскоре образование зародышей прекращается. Однако величина S продолжает падать в результате их роста и уменьшается до значений, близких к единице. Далее функция распределения капель по размерам изменяется очень медленно в результате коагуляции, коалесценции, ухода капель на стенки и других процессов.

Проанализируем стадию взрывной конденсации. Впервые эта стадия была рассмотрена в [133] применительно к задаче о расширении пара в пустоту. Поскольку нас интересуют кластеры сверхкритических размеров, $g > g_*$, будем рассматривать только эту область. Для простоты будем пренебрегать зависимостью скорости испарения от размера кластера, что справедливо при $g \gg g_*$. Тогда $\nu_{g-1}^+ \cong \nu_g^+ \cong S\nu_g^- \cong S\nu_{g+1}^-$, и, переходя от дискретных величин к непрерывным, запишем систему уравнений кинетики нуклеации [86] в виде уравнения непрерывности в пространстве радиусов капель в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t}(R, t) + \frac{\partial}{\partial R}[\dot{R}n(R, t)] = 0, \quad (78)$$

с начальным условием $n(R, 0) = 0$ и граничным условием $\dot{R}n(R_*, t) = J(t)$. Здесь $\dot{R} = (r_1/3\tau)(1 - S^{-1})$, $\tau = (\pi M/8k_B T)^{1/2}/\pi n_1 r_1^2$. В силу чрезвычайно резкой зависимости $J(S)$ можно разложить скорость нуклеации J в окрестности максимального значения пересыщения S_m . Тогда с помощью (78) можно показать, что в конце стадии взрывной конденсации функция распределения частиц по размерам имеет вид

$$n(R, \infty) = \frac{n_d}{\sqrt{\pi} R_1} \exp \left[-\frac{(R - R_0)^2}{R_1^2} \right], \quad (79)$$

где $R_0 = r_1(n_0/n_d)^{1/3}$, $R_1 = (r_1/3\tau)(1 - S_m^{-1})$, концентрация частиц $n_d = \sqrt{\pi} J_m \Delta t$, $J_m = J(R_*)$, $R_* = 2\sigma_f/n_1 k_B T \ln S_m$, $S_m = \exp(q\vartheta_m/k_B T)$, q — теплота испарения молекулы, $\Delta t = (C_1 C_2)^{-1/2}$, $C_1 = (J_m T/18\tau^3 C_2 q)^{1/2}$, $C_2 = 32\pi\sigma_f^3/3n_1^2 q^2 T \vartheta_m$.

В [134] получена приближённая оценка для максимального переохлаждения пара ϑ_m :

$$\vartheta_m = \frac{16\pi\sigma_f^3}{3k_B n_1^2 q^2 T} \times \ln^{-1} \frac{1,84 \cdot 10^{-7} (k_B^9 n_1^5 / \sigma_f^9) (\sigma_f / M)^{1/2} n_1 T^9}{\tau^3 (d \ln \tilde{S} / dt)^4}, \quad (80)$$

Как видно из (80), чем выше скорость роста пересыщения \tilde{S} , тем больше максимально достижимое переохлаждение ϑ_m . С ростом ϑ_m увеличивается концентрация частиц, а их средний размер уменьшается.

Средний заряд частиц Z в единицах заряда электрона e можно оценить следующим образом [135]:

$$Z = \frac{R_0}{e^2} \left(\frac{I_1}{2} - W_0 \right), \quad (81)$$

где I_1 — потенциал ионизации молекулы конденсирующегося вещества, W_0 — работа выхода электрона из плоской поверхности жидкой фазы конденсирующегося вещества. Характерный размер частиц, возникающих в плазме в результате объёмной конденсации $R_0 \sim 10^{-6}$ см. При этом $Z \sim 1-10$.

VI.4. Кластеры в плотных парах щелочных металлов

Ниже рассматривается плазма паров щелочных металлов, равновесные и электрофизические свойства которой определяются наличием спонтанно возникающих кластеров, содержащих до сотни атомов. Предложена модифицированная капельная модель, основанная на развитых в предыдущих главах представлениях о переходе молекула-капля, которая позволяет описать наблюдаемые в эксперименте аномально высокие величины электропроводности сильно неидеальной плазмы паров цезия в докритической области, а также её уравнение состояния [101, 136–139].

Характерной особенностью плотных паров является наличие в них спонтанно возникающих комплексов — кластеров. Концентрация кластеров становится значительной вблизи линии насыщения, если параметры состояния приближаются к критическим. Наличие кластеров обуславливает неидеальность пара и оказывает существенное влияние на его термодинамические и электрофизические свойства (уравнение состояния, электропроводность). Специфика паров щелочных металлов заключается в том, что потенциалы ионизации содержащихся в них кластеров сравнительно низки. Поэтому при температурах $T > (0,5-0,6)T_c$ (T_c — критическая температура) кластеры ионизируются, и возникает особый вид неидеальной плаз-

мы — кластерная плазма. В данном разделе рассмотрен плотный пар цезия в докритической области как наиболее хорошо изученный теоретически и экспериментально. Кластеры, присутствующие в этом паре, являются причиной явления, называемого аномальной электропроводностью.

Понятие аномальной электропроводности подразумевает весьма высокие значения удельной электропроводности вблизи линии насыщения при температуре, сравнимой с критической, а также падающую зависимость электропроводности от температуры на изобарах (в слабонеидеальной плазме с низкой степенью ионизации электропроводность, в соответствии с формулой Саха, должна экспоненциально возрастать с ростом температуры). При этом как на линии насыщения, так и на изобарах наблюдается переход от аномальной к нормальной электропроводности. На линии насыщения, при $T < 0,57T_c$, удельная электропроводность мало отличается от рассчитанной по формуле Саха (нормальная электропроводность), при $T > 0,88T_c$ — превышает последнюю на 3–4 порядка (аномальная электропроводность). Увеличение температуры при постоянном давлении вызывает вначале резкое уменьшение удельной электропроводности до минимального значения (аномальная электропроводность), затем имеет место её рост в соответствии с формулой Саха (нормальная электропроводность).

Для моделирования кластеров в плотной плазме соотношения, полученные в предыдущих главах, неприменимы непосредственно. Причины этого — существенная неидеальность пара, связанная с необходимостью учёта взаимодействия атомов в несвязанных состояниях, а также исключённого объёма кластеров. Однако общий принцип — наличие перехода молекула-капля — остаётся справедливым. Это означает, что существует некоторый размер кластера g^* , начиная с которого кластер и кластерный ион можно описывать в рамках модели жидкой капли, приписывая поверхностной энергии классическую величину $4\pi\sigma_f R_g^2$, где σ_f — коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности жидкости, R_g — радиус кластера, содержащего g атомов. При $g < g^*$ кластер не является каплей, и величину поверхностной энергии, которая существенно отличается от классической, можно извлечь из данных по фактору сжимаемости кластерного пара на линии насыщения.

Применяемый в данной главе полуфеноменологический подход является модификацией модели жидкой капли [34]. В рамках этого подхода оказывается возможным записать свободную энергию кластерного пара с учётом взаимодействий атомов как в связанных, так и в свободных состояниях (п. VI.4.1), и получить уравнение ионизационного равновесия (п. VI.4.2); величины входящих в это уравнение потенциалов ионизации оцениваются в

п. VI.4.3. В п. VI.4.4 получено уравнение состояния равновесного пара с учётом наличия заряженных компонентов. Значения равновесной концентрации электронов позволяют оценить электропроводность и объяснить её аномальное поведение (п. VI.4.5).

VI.4.1. Свободная энергия плотного пара цезия. Рассмотрим пар цезия как неидеальную смесь нейтральных атомов и кластеров, положительных однократных ионов и кластерных ионов, электронов и однократных отрицательных ионов (последние исчезают при высоких плотностях [136–140]).

При приближении к критической точке вдоль линии насыщения тяжёлые кластеры в паре постепенно вытесняют лёгкие, а также мономеры. Вследствие образования кластерных ионов степень ионизации в околоскритической области может быть настолько велика, что заряженные компоненты плазмы также вносят немалый вклад в уравнение состояния плазмы. В этой области можно пренебречь вкладом в свободную энергию пара взаимодействия мономеров в несвязанных состояниях. Однако при удалении от линии насыщения в область ненасыщенного пара, а также при температурах ниже $0,65T_c$, концентрация кластеров незначительна, и вкладом мономеров пренебречь нельзя. Поэтому для получения широкодиапазонного уравнения состояния оценим вначале этот вклад, ограничивая вириальное разложение вторым членом. Кроме того, оценим поправку к свободной энергии за счёт кулоновской неидеальности плазмы паров.

а) *Взаимодействия атомов в свободных состояниях.* Сравним вклады в свободную энергию от взаимодействий двух атомов в свободном и связанном состояниях. Если, при вычислении статистической суммы пара мономеров, учитывать только состояния с неотрицательной энергией, что соответствует свободно–свободным взаимодействиям, то, как показано в [141], второй вириальный коэффициент B_{2f} представляется в обычной форме:

$$\frac{B_{2f}}{2\pi N_1} = -\frac{1}{4} \int_0^\infty \left\{ \exp \left[\frac{-\tilde{\varphi}_1(r)}{k_B T} \right] - 1 \right\} r^2 dr - \frac{3}{4} \int_0^\infty \left\{ \exp \left[\frac{-\tilde{\varphi}_2(r)}{k_B T} \right] - 1 \right\} r^2 dr, \quad (82)$$

где N_1 — число атомов в системе. При этом, однако, истинный парный потенциал межатомного взаимодействия $\varphi_{1,2}(r)$, где индексы 1 и 2 означают

синглетное и триплетное состояния, заменяется на эффективный:

$$\tilde{\varphi}_{1,2}(r) = \begin{cases} \varphi_{1,2} - k_B T \ln [1 - f_{1,2}(r)], & \varphi_{1,2} \leq 0, \\ \varphi_{1,2}, & \varphi_{1,2} > 0, \end{cases}$$

$$f_{1,2}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-\varphi_{1,2}(r)/k_B T} \sqrt{y} e^{-y} dy. \quad (83)$$

При учёте как свободных, так и связанных состояний, второй вириальный коэффициент B_2 определяется формулой (82) с истинным потенциалом $\varphi_{1,2}(r)$.

Для оценок запишем φ_1 в форме потенциала Леннарда–Джонса:

$$\varphi_1(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right]. \quad (84)$$

Для цезия глубина потенциальной ямы, $\varepsilon = 0,44$ эВ, соответствует энергии связи двухатомной молекулы в синглетном состоянии [59]; значение параметра $a = 3,67 \cdot 10^{-8}$ см обеспечивает правильную асимптотику $\varphi_1(r)$ при $r \rightarrow \infty$ [142] и даёт близкое к известному из эксперимента равновесное расстояние между ядрами атомов [121]. В триплетном состоянии связанных состояний нет, что связано с сильным обменным взаимодействием [142]. Поэтому можно положить $\varphi_2(r) = +\infty$, при $r \leq a$, и $\varphi_2(r) \equiv 0$, при $r > a$.

Численная оценка интегралов (82) в интервале температур $0,52T_c < T < 0,93T_c$ даёт $|B_{2f}/B_2| \sim 10^{-1}$. Таким образом, вклад свободных состояний незначителен по сравнению с вкладом связанных (вследствие взаимной компенсации свободно–свободных притяжения и отталкивания), и можно приближённо записать $B_2 = -N_1/K_2(T)$, где $K_2(T)$ — равновесная константа реакции образования димера.

б) *Дебаевская поправка.* Используя выражение для дебаевской поправки к свободной энергии плазмы [125], запишем поправку к фактору сжимаемости плазмы пара цезия. Для системы однократно заряженных частиц эта поправка имеет вид $\Delta Z_c = -(\sqrt{\pi}/3)\Gamma^{3/2}$, где $\Gamma = e^2/\bar{r}k_B T$ — параметр неидеальности, $\bar{r} = (2n_e)^{-1/3}$, n_e — концентрация электронов. Ниже будет показано, что концентрация кластерных ионов, а следовательно, и n_e наиболее значительны вблизи линии насыщения. Оценивая n_e с помощью экспериментальных данных об электропроводности паров цезия на линии насыщения [68, 69], получим при $T = 1200$ К $|\Delta Z_c| \sim 10^{-3}$, а при $T = 1850$ К $|\Delta Z_c| \sim 1$. Таким образом, при не слишком высоких температурах поправка к фактору сжимаемости за счёт кулоновского взаимодействия заряженных частиц много меньше отличия фактора сжимае-

мости [59] от единицы. Вблизи критической точки эта поправка очень быстро (экспоненциально) возрастает и достигает величины порядка самого фактора сжимаемости. Однако в этой области, как будет показано ниже, теряет смысл рассматриваемая модель, а также и само дебаевское приближение ($\Gamma \sim 1$). Следовательно, дебаевскую поправку можно не учитывать.

в) *Модифицированная капельная модель.* Как показано выше, дебаевскую поправку и взаимодействие атомов в свободных состояниях можно не учитывать. Взаимодействие кластеров и кластерных ионов учтём как их исключённый объём, что соответствует модели Банда [143]. Для нахождения исключённого объёма используем модель жидкой капли. При этом размеры нейтрального кластера и кластерного иона, содержащего такое же число атомов, совпадают; размер электрона следует положить равным нулю. Отметим все величины, относящиеся к различным компонентам плазмы, индексом g , причём будем считать, что положительные его значения соответствуют нейтральным кластерам, отрицательные — положительным кластерным ионам, а нулевое — электронам. Поскольку неидеальность системы связана лишь с исключённым объёмом, выражение для её свободной энергии F можно записать в виде

$$F = k_B T \sum_{g=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{N_g \chi_g(T)}{k_B T} + N_g \ln \frac{N_g}{V} + \frac{N_g}{2V n_1} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} N_j \left(|g|^{1/3} + |j|^{1/3} \right)^3 \right] - 4k_B T \frac{N_1^2}{V n_1}, \quad (85)$$

где N_g — число кластеров, содержащих g атомов, функции $\chi_g(T)$ определяются их внутренними статсуммами, V — объём, n_1 — концентрация атомов в жидкой фазе. В (85) первый и второй члены под знаком суммы соответствуют идеальному газу, исключённый объём кластеров учитывается в приближении второго вириального коэффициента (третий член); последний член в правой части (85) учитывает притяжение атомов, которое в соответствии с предыдущим обсуждением компенсируется отталкиванием, входящим в (85) в виде исключённого объёма атомов.

Из (85) следует уравнение состояния

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_g} = (1+b) k_B T \sum_g n_g, \quad (86)$$

где

$$b = \frac{\sum_{g,j} n_g n_j (g^{1/3} + j^{1/3})^3 - 8n_1^2}{2n_1 \sum_g n_g} \quad (87)$$

— исключённый объём кластеров, являющийся малым параметром вириального разложения (85).

Дифференцируя (85) по N_g , находим химический потенциал g -го компонента:

$$\mu_g = \chi_g + k_B T [1 + \ln(n_g \beta_g)], \quad \beta_g = 1 + \frac{1}{n_1} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} n_j \left(|j|^{1/3} + |g|^{1/3} \right)^3 - 8\delta_{1g} \frac{n_1}{n_1}, \quad (88)$$

$n_g = N_g/V$ — концентрация кластеров. Из (88) следует, что для учёта исключённого объёма в данном приближении достаточно во всех термодинамических соотношениях для смеси идеальных газов заменить n_g на $n_g \beta_g$.

Рассмотрим вопрос о том, при каком минимальном размере g^* кластер можно считать каплей. Оценим этот размер, исходя из капельной модели. Рассмотрим однократно ионизованный кластер. Известно, что заряженная капля жидкого металла является устойчивой относительно возмущений сферической формы, приводящих к её делению, только в том случае, когда её радиус $R_g = r_1 g^{1/3}$, $r_1 = (3/4\pi n_1)^{1/3}$, превышает критическую величину $R^* = (\gamma_0 e^2 / 16\pi \sigma_f)^{1/3}$, где γ_0 — численный множитель, зависящий от амплитуды возмущений (критерий Рэлея, [144]). Отношение характерной энергии деформации для кластера цезия с радиусом R^* к температуре порядка 1, $\sigma_f R^{*2} / k_B T \sim 1$, т. е. возмущения велики. В этом случае $\gamma_0 = 2,848$, и можно записать оценку снизу для минимального размера g^* кластерного иона, при котором его ещё можно считать каплей, в виде

$$g^* = 0,238 \frac{e^2 n_1}{\sigma_f}. \quad (89)$$

Распад заряженных кластеров натрия вблизи рэлеевского порога изучался экспериментально в [145], где показано, что в продуктах распада доминируют легчайшие кластеры.

В силу слабой зависимости статсуммы кластера от его заряда (п. VI.4.4) можно распространить оценку (89) на нейтральные кластеры и считать её границей перехода молекула-капля. При увеличении температуры σ_f уменьшается, поэтому g^* неограниченно возрастает при приближении к критической точке (рис. 24). Оценка (89) не является строгой, однако она обеспечивает наилучшее описание уравнения состояния пара при подборе параметров распределения кластеров по размерам по сравнению с другими температурными зависимостями (см. ниже). Таким образом, при $g > g^*$ распределение кластеров по размерам описывается формулой Френкеля [34] с поправкой на исключённый объём:

$$n_g \beta_g = n_1 \beta_1 S^{g-1} \exp \left(- \frac{4\pi \sigma_f R_g^2}{k_B T} \right), \quad (90)$$

где

$$S = \frac{n_1 \beta_1}{n_{1S} \beta_{1S}}$$

— степень пересыщения.

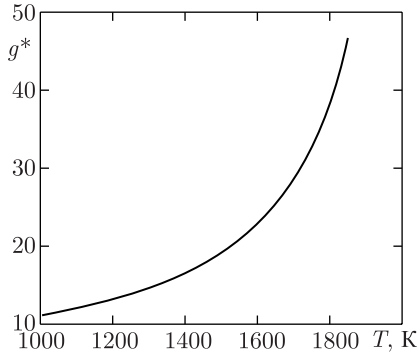


Рис. 24. Размер кластера, соответствующий переходу молекула-капля, как функция температуры

Поскольку n_g входят в выражения (86)–(88) только под знаками сумм, детальной информации о концентрациях не требуется, и при $2 < g \leq g^*$ распределение кластеров, не являющихся каплями, по размерам можно характеризовать огрублённой зависимостью. Для этого также используем формулу Френкеля, в которой поверхностная энергия определяется не поверхностным натяжением σ_f , а неизвестной функцией температуры $\bar{\sigma}(T)$:

$$n_g \beta_g = n_1 \beta_1 S^{g-1} \exp \left(-\frac{4\pi \bar{\sigma} R_g^2}{k_B T} \right). \quad (91)$$

Будем предполагать, что $\bar{\sigma}(T)$ линейно зависит от температуры: $\bar{\sigma} = A - BT$, где A и B — числовые параметры, определяемые согласованием расчётных значений фактора сжимаемости с экспериментальными.

При $g = 2$, в соответствии с предыдущим обоснованием, запишем

$$n_2 \beta_2 = \frac{(n_1 \beta_1)^2}{K_2(T)}. \quad (92)$$

Концентрация атомов n_1 определяется уравнением состояния (86), связывающим концентрации различных компонентов с параметрами состояния.

Полученные выше соотношения следует дополнить уравнением ионизационного равновесия.

VI.4.2. Уравнение ионизационного равновесия. Предполагая, что внутренняя статсумма кластера не меняется при его ионизации (см. п. VI.4.4), запишем, при $g > 0$, $\chi_{-g} = \chi_g + I_g$, где I_g — потенциал ионизации кластера. Для электронного компонента $\chi_0 = k_B T [\ln(\lambda_e^3/2) - 1]$. Подставляя (88) в закон

действующих масс для реакции ионизации кластера, $\mu_g = \mu_{-g} + \mu_0$, получим

$$n_0 n_{-g} = \frac{2n_g}{\lambda_e^3 \beta_0} \exp \left(-\frac{I_g}{k_B T} \right). \quad (93)$$

Производя в (93) суммирование по g , с учётом условия квазинейтральности,

$$n_0 - \sum_{g=1}^{\infty} n_{-g} = 0, \quad (94)$$

найдем концентрацию электронов:

$$n_0^2 = \frac{2}{\lambda_e^3 \beta_0} \sum_{g=1}^{\infty} n_g \exp \left(-\frac{I_g}{k_B T} \right). \quad (95)$$

Выражение (95) представляет собой искомое уравнение ионизационного равновесия.

Концентрация электронов, определяемая (95), наиболее чувствительна к величине I_g , которая определяется в рамках предлагаемой модели. Как показано выше, при $g > g^*$ применима капельная модель, и потенциал ионизации совпадает с минимальной работой, необходимой для перемещения электрона из нейтральной металлической частицы на бесконечность:

$$I_g = W + \frac{e^2}{2R_g}, \quad (96)$$

где W — работа выхода электрона из плоской поверхности металла. Величина W зависит от параметров состояния. Вид этой зависимости обсуждается в п. VI.4.3; там же показано, что в околокритической области снижение W , а вместе с ней и потенциалов ионизации, может быть значительным (~ 1 эВ).

Согласно [1], размерную зависимость потенциалов ионизации малых кластеров с $g \leq g^*$ также можно приближённо аппроксимировать функцией (96)

$$I_g = W_0 + \frac{e^2}{2g^{1/3} r_0}, \quad (97)$$

где W_0 и r_0 — числовые параметры. Для цезия значение $W_0 = 1,81$ эВ совпадает с работой выхода электрона в тройной точке; $r_0 = 3,45 \times 10^{-8}$ см, это порядка размера атома. Снижение потенциалов ионизации легчайших кластеров ΔI_g связано с кулоновской неидеальностью плазмы ($\Delta I_g \sim \Gamma k_B T$). Это снижение незначительно: даже в околокритической области оно порядка 0,1 эВ. Таким образом, при использовании размерных зависимостей потенциалов ионизации (96) и (97) имеется скачок I_g при $g = g^*$. Однако поскольку концентрация электронов (95) определяется суммарной концентрацией кластерных ионов, этот скачок практически не влияет на результаты расчётов. Заметим, что обе зависимости описы-

вают падение потенциала ионизации кластера с ростом его размера.

Концентрации кластерных ионов ($g < 0$) найдём с помощью (93) и (95):

$$n_g = \frac{n_{-g}}{\sqrt{\frac{\lambda_e^3 \beta_0}{2} \sum_{j=1}^{\infty} n_j \exp\left(\frac{2I_{-g} - I_j}{k_B T}\right)}}. \quad (98)$$

Соотношение (98) позволяет учесть вклад заряженных компонентов плазмы в уравнение состояния. Этот вклад может быть заметным и в том случае, если степень ионизации много меньше единицы, поскольку наиболее легкоионизируемым компонентом плазмы являются тяжёлые кластеры, содержащие десятки атомов.

При невысоких плотностях в плазме паров присутствуют отрицательные ионы. С учётом ионов Cs^- концентрация электронов даётся выражением

$$n_0^- = \frac{n_0}{\sqrt{1 + \frac{n_1}{K^-}}}, \quad (99)$$

где n_0 определяется уравнением (95),

$$K^- = 4\lambda_e^{-3} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right),$$

E_1 — энергия сродства электрона к атому цезия. Согласно [140], отрицательные ионы исчезают, если перекрывающиеся классически доступные области для электронов, взаимодействующих с поляризованными атомами, образуют перколяционный кластер. Это происходит в достаточно плотном паре, когда

$$\frac{4\pi}{3} \left[\frac{\alpha e^2}{E_1(0)} \right]^{3/4} \sum_{g=-\infty}^{+\infty} n_g = \eta, \quad (100)$$

где $E_1(0)$ — энергия сродства электрона к изолированному атому, α — поляризуемость атома, $\eta \cong 0,29$. Исчезновение отрицательных ионов можно трактовать как обращение в нуль энергии сродства. Поэтому понижение энергии сродства электрона в паре с плотностью ρ_v ,

$$\Delta E = E_1(0) - E_1(\rho_v),$$

можно оценить по формуле

$$\Delta E = \alpha e^2 \left(\frac{4\pi}{3\eta} \sum_{g=-\infty}^{+\infty} n_g \right)^{4/3}. \quad (101)$$

При $T > 1600$ К на линии насыщения

$$E_1(\rho_v) = E_1(0) - \Delta E < 0.$$

При этих же температурах энергия сродства электрона к нейтральному кластеру, рассчитанная в рамках модели жидкой капли,

$$E_g = W - \frac{e^2}{2R_g} < 0.$$

Поэтому в околоскритической области отрицательные ионы не влияют на ионизационное равновесие.

Уравнения (86)–(92), (95)–(98) образуют полную систему относительно неизвестных n_g , позволяющую вычислить концентрацию электронов в паре и фактор сжимаемости

$$Z = (1 + b) \frac{\sum_{g=-\infty}^{+\infty} n_g}{\sum_{g=-\infty}^{+\infty} g n_g}, \quad (102)$$

(т. е. построить уравнение состояния), если известна зависимость работы выхода электрона от одного из параметров состояния.

VI.4.3. Работа выхода электрона в околоскритической области. Рассмотрим вопрос о зависимости от параметров состояния работы выхода электронов из плоской поверхности металла. Величина W по своему смыслу определена на линии насыщения, поэтому можно рассматривать её зависимость от одного из параметров состояния, например, температуры T или плотности жидкой фазы ρ . Рассмотрим первый вариант. Заметим, что в критической точке должно быть $W = 0$, поскольку исчезает различие между фазами. Линейная экстраполяция расчётов [146], выполненных при $T \leq 0,5T_c$, в околоскритическую область подтверждает этот вывод. В работе [76] предложено считать $W(T)$ линейной функцией температуры:

$$W(T) = W_0 \frac{T_c - T}{T_c - T_m}, \quad (103)$$

где T_c и T_m — критическая температура и температура плавления соответственно, $W_0 = W(T_m)$. Соотношение (103) является, по существу, одной из простейших интерполяций зависимости $W(T)$.

К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные о температурной зависимости работы выхода для цезия при $T > T_m$. Однако экспериментальные данные для натрия в тройной точке [147] ($dW/dT = -5,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), а также [148] ($dW/dT = -3,27 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) плохо согласуются с результатами расчётов [146] ($dW/dT = -1,36 \cdot 10^{-3}$ эВ/К). Поэтому имеет смысл рассмотреть другой вариант интерполяции $W(T)$: линейную зависимость работы выхода от плотности жидкой фазы ρ_1 :

$$W(T) = W_0 \frac{\rho_{M1} - \rho_1}{\rho_{M1} - \rho_m}, \quad (104)$$

где ρ_{M1} — плотность жидкой фазы, соответствующая переходу Мотта в паре, ρ_m — плотность жидкой фазы в тройной точке. В отличие от (103) в зависимости (104) учитывается то обстоятельство, что работа выхода обращается в нуль уже в точке перехода Мотта в паре, т. е. в докритической области. Действительно, в рамках перколяционной модели в этой точке должен возникнуть бесконечный перколяционный кластер, находящийся в контакте с жидкой фазой. В соответствии с перколяционной моделью [149] металлизация пара происходит в результате перекрытия классически доступных областей валентных электронов. При этом плотность пара

$$\rho_{Mv} = \frac{3}{4\pi} \frac{0,29MI_1^3}{e^6},$$

где M — масса атома цезия. Используя данные [150], найдём соответствующую точку перехода плотность жидкой фазы $\rho_{M1} \cong 0,43 \text{ г/см}^3$. Производя аналогичные оценки для натрия с использованием (104), получим температурный коэффициент

$$\frac{dW}{dT} = \left[\frac{W_0}{\rho_m - \rho_{M1}} \right] \frac{d\rho}{dT} \cong -6,7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К},$$

что лучше согласуется с экспериментом, чем (103).

В дальнейшем будем использовать как (103), так и (104). В обоих случаях существенное снижение работы выхода при приближении к критической точке обуславливает сильное (на величину порядка 1 эВ) снижение потенциалов ионизации кластеров с $g > g^*$, что облегчает их ионизацию и приводит к аномально высоким значениям концентрации электронов и электропроводности.

VI.4.4. Уравнение состояния. Значения параметров A и B определялись согласованием расчётных значений фактора сжимаемости Z с экспериментом. Для этого система уравнений (86)–(92), (95)–(98) решалась численно. В связи с тем, что концентрация кластеров (90) экспоненциально падает с ростом g , можно ограничить максимальный размер кластера величиной $4g^*$ (при этом остаётся $8g^* + 1$ уравнений), что, как показывают расчёты, позволяет достичь точности при вычислении фактора сжимаемости в среднем порядка 10^{-3} .

Расчёты выполнялись в интервалах параметров $2 \text{ бар} \leq p \leq 80 \text{ бар}$, $1000 \text{ К} \leq T \leq 1850 \text{ К}$. Плотность жидкого цезия, температурные зависимости поверхностного натяжения и давления насыщения, а также значения $K_2(T)$ заимствовались из [59]. Вначале вычисления проводились на линии насыщения; при этом определялись величины n_{gs} и Z_s (индекс s означает, что значение параметра берётся на линии насыщения). Параметры A и B подбирались таким образом, чтобы достичь

наилучшего описания экспериментальных значений Z_s [69] (и практически не отличающихся от них данных [151]) в области, близкой к критической, и данных [59] в более далёкой области. Оказывается, что расчётные значения Z_s лучше согласуются с экспериментом при использовании зависимости (104); при этом были получены значения

$$A = 48,31 \text{ дин/см},$$

$$B = 2,064 \cdot 10^{-2} \text{ дин (см} \cdot \text{К)}^{-1}.$$

С использованием данных значений A , B и n_{gs} вычислялись изобарические значения Z в области перегретого пара. Результаты расчётов при плотности пара $\rho_v < 0,12 \text{ г/см}^3$ представлены на рис. 25. Видно, что в данном диапазоне параметров состояния имеется удовлетворительное согласие с экспериментом. Таким образом, с помощью лишь двух параметров удаётся описать уравнение состояния сильно неидеального пара цезия в широком диапазоне параметров состояния с точностью, соответствующей погрешности эксперимента.

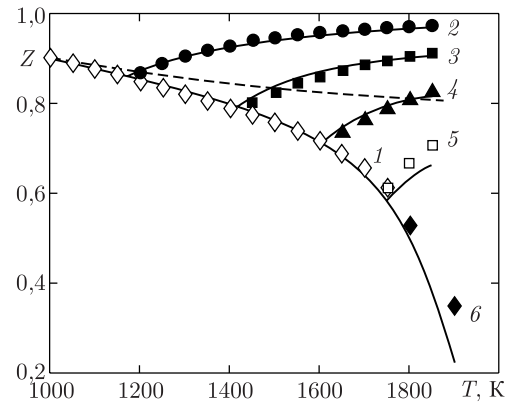


Рис. 25. Фактор сжимаемости пара цезия на линии насыщения (1, 6) и на изобарах (2 — 6, 3 — 20, 4 — 40, 5 — 60 бар). Кривые — расчёт; точки 1–5 — эксперимент [59], 6 — [151]. Пунктир — расчёт на линии насыщения по двухкомпонентной модели ($\text{Cs} + \text{Cs}_2$) [59]

При $\rho_v > 0,12 \text{ г/см}^3$, или более высоких температурах на линии насыщения, расхождение с экспериментом увеличивается, что, по-видимому, связано с достижением границы применимости модели. Эта граница определяется нарушением ряда допущений, таких, как предположение о нулевой сжимаемости кластеров и малости исключённого объёма. Последнее не выполняется уже при $T = 1850 \text{ К}$ ($b_s = 0,57$). При $T \geq 1850 \text{ К}$ расчёты вдали от линии насыщения также могут иметь недостаточно высокую точность, поскольку концентрации кластеров в области перегретого па-

ра являются резкими функциями величин $n_{1s}\beta_{1s}$, вычисленными на линии насыщения при той же температуре. Заметим, что авторы [69, 151] не приводят оценок погрешностей измерений, поэтому в околоритической области невозможно сделать однозначного вывода о соответствии теории и эксперимента.

Результаты расчётов позволяют сделать вывод о важной роли кластеров, содержащих десятки атомов. Так, на линии насыщения, при $T = 1750$ К, рост концентрации мономеров n_{1s} сменяется её уменьшением; при этом оказывается, что пар в среднем состоит из кластеров, содержащих несколько атомов. Среднее число атомов, связанных в кластеры,

$$\bar{g} = \left(\sum_{j=1}^{\infty} j n_j \right) / \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j \right),$$

оказывается близким к величине $0,1g^*$. Рост концентрации кластеров проявляется и в быстром росте величины исключённого объёма при $T \rightarrow T_c$. Поскольку при приближении к критической точке $\sigma_f \rightarrow 0$, концентрация более крупных кластеров и их вклад в уравнение состояния ($g > g^*$) резко возрастают. Например, при $T = 1800$ К, без их учёта ошибка расчёта Z_s составила бы более 20 %. Тяжёлые ($g > g^*$) кластерные ионы также вносят заметный вклад в уравнение состояния. Он становится существенным при $\rho_v > 0,12$ г/см³ ($T > 1800$ К на линии насыщения), причём отношение числа тяжёлых кластерных ионов к числу нейтральных кластеров того же размера оказывается порядка единицы. Для сравнения вкладов взаимодействий атомов в свободных и связанных состояниях значения Z вычислялись без учёта свободно-свободного притяжения атомов (последний член в выражении (85) отбрасывался) при тех же A и B . Оказалось, что отличие значений Z_s от полученных ранее лежит в пределах точности вычислений, что подтверждает предположение о доминирующей роли связанных состояний вблизи линии насыщения. При удалении от линии насыщения неучёт свободно-свободного притяжения атомов вызывает увеличивающееся расхождение расчётных и экспериментальных значений Z .

Результаты экспериментов [77], в которых измерялся коэффициент оптического поглощения в плотном паре цезия на линии насыщения вблизи первого резонансного дублета атома цезия (линий 8521 Å и 8943 Å), также можно рассматривать как указание на достаточно высокую концентрацию кластеров вблизи линии насыщения. Основным результатом работы явилась аномально низкая величина уширения линии, на порядок меньшая, чем даёт оценка для слабонеидеальной плазмы. Предполагая, что уширение, как и в слабонеидеальной системе, обусловлено столкновениями атомов,

авторы [77] пришли к выводу о том, что отношение полного числа атомов в единице объёма к концентрации атомов в плазме должно расти при увеличении температуры и при $T = 1773$ К составлять 4–5. Указанное отношение в описанных выше расчётах фактора сжимаемости равно 3,6. Однако, учитывая то обстоятельство, что измерения [77] проводились в оптически плотной среде, вряд ли можно говорить об однозначной интерпретации этого эксперимента.

Наконец, проверим сделанное выше предположение о слабой зависимости статсуммы кластера от его заряда. Записывая закон действующих масс для реакции образования нейтрального кластера в виде $\mu_g = g\mu_1$, где

$$\mu_g = k_B T \ln(n_g \beta_g \lambda_g^3) - k_B T \ln \zeta_{gl} \quad (105)$$

— химический потенциал кластера, содержащего g атомов, $\lambda_g = \sqrt{2\pi\hbar^2/gMk_B T}$, и используя распределение (90), получим, что в рамках модифицированной модели жидкой капли внутренняя статсумма кластера (с учётом его электронной статсуммы) записывается в виде

$$\zeta_{gl} = -\frac{4\pi\sigma_f R_g^2}{k_B T} - (g-1) \ln\left(\frac{1}{2} n_{1s} \beta_{1s} \lambda_1^3\right) - \frac{3}{2} \ln g + \ln 2. \quad (106)$$

Результаты оценок по формуле (106) для легчайших кластеров сопоставлены с данными квантовомеханических расчётов ζ_{gq} [1] в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Внутренние статсуммы заряженных и нейтральных кластеров при $T = 1750$ К

Величина	Cs ₂	Cs ₂ ⁺	Cs ₂ ⁻	Cs ₃ ⁺
$\ln \zeta_{gl}$	18,1	18,1	18,1	36,5
$\ln \zeta_{gq}$	17,7	20,2	21,3	35,6

Видно, что расхождения между ζ_{gq} и ζ_{gl} невелики и вызываемая ими погрешность при определении концентрации кластеров составляет около одного порядка величины. Заметим, что, как и предполагалось выше, ζ_{gq} сравнительно слабо зависит от заряда кластера. Таблица также демонстрирует хорошие экстраполяционные свойства модифицированной формулы Френкеля (90) в области $g \sim 1$.

Достигнутая точность описания уравнения состояния пара цезия позволяет сделать вывод о том, что модифицированная капельная модель, приведённая выше, правильно описывает компонентный состав системы.

VI.4.5. Электропроводность. В процессе решения системы уравнений (86)–(92), (95)–(98) определяется концентрация электронов n_0 в плаз-

ме паров цезия. Её значения позволяют оценить электропроводность плазмы. Электропроводность зависит также и от подвижности электронов. Как показывают оценки, подвижность определяется, главным образом, столкновениями электронов с нейтральными частицами. В не слишком плотной системе, где длина свободного пробега превышает среднее расстояние между частицами, удельная электропроводность вычисляется по известной формуле:

$$\sigma = \frac{4e^2 n_0 l}{3\sqrt{2\pi M k_B T}}, \quad (107)$$

где

$$l = \frac{1}{T^{-2}} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\sum_{g=1}^\infty n_g q_g(\varepsilon)} \varepsilon d\varepsilon \quad (108)$$

— длина свободного пробега электрона, $q_g(\varepsilon)$ — транспортное сечение рассеяния электрона на кластере, содержащем g атомов.

При $g > 1$ как теоретические, так и экспериментальные данные по сечениям рассеяния отсутствуют. При невысоких плотностях преобладают столкновения электронов с атомами, поэтому можно приближённо принять $q_g \approx q_1$. При плотностях $\rho_v > 0,1$ г/см³, когда доля кластеров уже не является пренебрежимо малой, значение величины l , вычисленное по формуле (108) с $q_g = q_1$ оказывается весьма близким к среднему расстоянию между частицами $\left(\sum_{g=-\infty}^{+\infty} n_g\right)^{-1/3}$. Это значение, по-видимому, является минимальным, поскольку при меньших l (больших сечениях рассеяния) происходило бы перекрытие дальнедействующих частей потенциалов взаимодействия. Таким образом, длина свободного пробега электрона должна слабо зависеть от сечений рассеяния на кластерах. Поэтому приведённую выше оценку $q_g \approx q_1$ можно распространить на весь рассматриваемый диапазон параметров состояния.

В рамках сделанного предположения значения l определяются с использованием усреднённых по максвелловскому распределению значений q_1^{-1} , которые вычислены и затабулированы в [24] для различных температур.

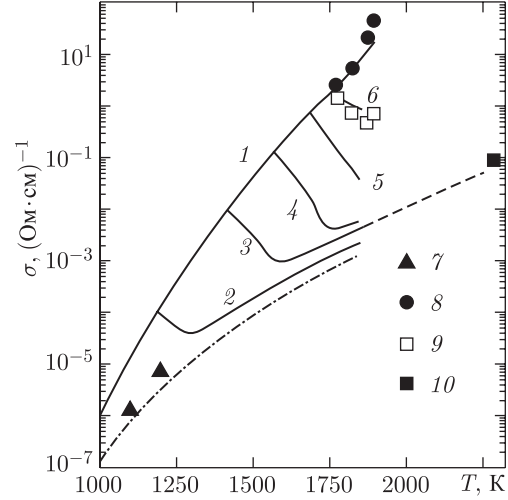


Рис. 26. Удельная электропроводность паров цезия на линии насыщения (1, 7, 8) и изобарах (2 — 6,5; 3, 10 — 20; 4 — 35; 5 — 50; 6, 9 — 61 бар). Кривые — расчёт, точки — данные экспериментов: 7 — [68], 8 — [69] (линия насыщения), 9 — изобара 61 бар [69], 10 — изобара 20 бар [152]. Штрих-пунктирная кривая — расчёт удельной электропроводности вдоль линии насыщения с использованием формулы Саха

На рис. 26 представлена электропроводность пара цезия на линии насыщения, вычисленная с использованием температурной зависимости W (103). Сравнение полученных результатов с расчётом, пренебрегающим наличием в паре кластерных ионов (уравнение Саха), показывает, что их учёт приводит к повышению концентрации электронов и удельной электропроводности на несколько порядков.

При сопоставлении теории с экспериментом необходимо учитывать, что измерение удельной электропроводности паров цезия представляет собой сложную экспериментальную задачу. Этим можно объяснить большой разброс экспериментальных данных [61, 62, 68, 69, 152]. В результате повторного измерения удельной электропроводности в [69] получены в среднем на два порядка более низкие значения, чем в [61]. Заметим, что оценки, выполненные в рамках простейшего варианта модифицированной модели жидкой капли [136], предсказывали для цезия низкие (но всё же аномально высокие по сравнению с расчётами по уравнению Саха) значения на линии насыщения, близкие к полученным позднее в [69]. В [136] были также получены аномально высокие значения концентрации электронов в парах других щелочных металлов. Из рис. 26 видно, что излагаемый здесь усовершенствованный вариант модели даёт на линии насыщения близкие к [136] значения удельной электропроводности (кривая 1). Обращает на себя внимание хорошее согласие теории и новых экспе-

риментальных данных. Однако отсутствие оценки экспериментальной погрешности затрудняет сравнение теории с экспериментом.

На рис. 26 представлены также результаты расчётов удельной электропроводности при постоянных давлениях. Удельная электропроводность как функция температуры имеет вначале падающий участок, затем проходит через минимум и далее растёт. Падающий участок на изобарах, как показывают расчёты, исчезает при $T < 1000$ К. Результаты расчётов на изобаре 61 бар удовлетворительно согласуются с экспериментом [69]. Экстраполяция изобары 20 бар в область за критических температур (пунктирная кривая на рис. 26) также согласуется с результатом наиболее поздних измерений [152].

Рис. 27 иллюстрирует различие результатов расчётов, полученных с использованием зависимостей работы выхода электронов (103) и (104). Видно, что благодаря несколько более резкой зависимости работы выхода от температуры в околоскритической области кривая, полученная с использованием (104), неплохо описывает все экспериментальные данные как вдалеке от критической точки [68], так и вблизи неё [69] (обозначения экспериментальных точек — те же, что и на рис. 26). Для сравнения на рис. 27 показаны результаты расчётов с использованием формулы Саха. Видно, что на линии насыщения температура перехода от нормальной к аномальной электропроводности порядка 1000 К.

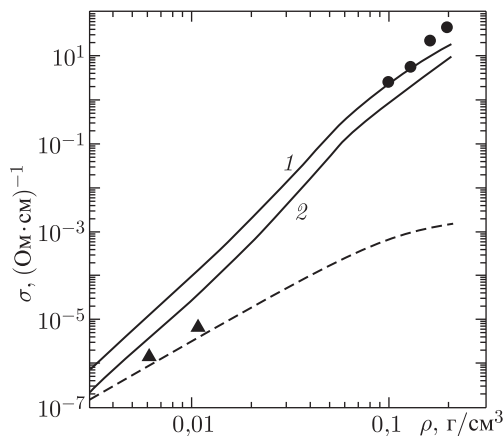


Рис. 27. Удельная электропроводность паров цезия на линии насыщения. 1 — расчёт с использованием формулы (103), 2 — (104), пунктир — Саха

На рис. 28 представлена зависимость удельной электропроводности от плотности при постоянных температурах. Видно, что зависимость от плотности является резкой, а от температуры — весьма слабой. Такое поведение электропроводности характерно для более высоких плотностей в малой

окрестности критической точки и объясняется наличием перехода Мотта в паре. В рассматриваемой же области более низких плотностей физическая причина этого эффекта должна быть иной. А именно, при повышении температуры нейтральные кластеры легче ионизируются, однако при этом происходит удаление от линии насыщения в сторону перегретого пара, и их концентрация падает. Эти два фактора компенсируют друг друга.

Хотя теория качественно верно описывает ослабление зависимости удельной электропроводности от плотности при высоких плотностях (кривая 4 на рис. 28), в этой области расчёт даёт заниженные по сравнению с экспериментальными значения. Поскольку эти плотности порядка характерных для перехода Мотта ρ_{Mv} , более высокие экспериментальные значения удельной электропроводности объясняются появлением её нового, металлического механизма. В то же время видно, что в области более низких плотностей имеется удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Это является следствием согласованного описания уравнения состояния и ионизационного равновесия.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что все эксперименты, проведённые в работах [68, 69, 152], дают значения удельной электропроводности на порядки величины ниже, чем в ранних работах [61, 62]. Наблюдаемое согласие более поздних экспериментальных данных, полученных

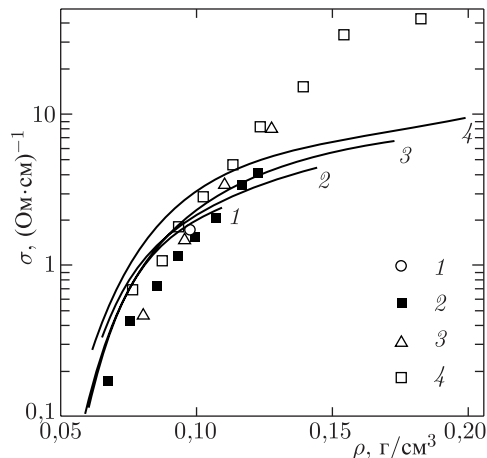


Рис. 28. Удельная электропроводность паров цезия как функция плотности. Кривые 1–4 — расчёт для постоянных температур 1773, 1823, 1873 и 1893 К соответственно. Точки 1–4 — экспериментальные данные [69] для тех же температур

как в области, близкой к критической точке [69], так и в сравнительно далёкой области [68], с результатами расчётов позволяет говорить об определённой ясности в ситуации с электропроводно-

стью. Вместе с тем, актуальной задачей является проведение новых экспериментов по измерению удельной электропроводности при промежуточных температурах и плотностях ($T \sim 1500$ К, $\rho_v \sim 0,04$ г/см³), где аномальные свойства плазмы пара цезия должны проявляться наиболее ярко. Следует также ожидать, что теория в этой области даёт наиболее точные результаты.

Список литературы

1. Лагарьков А. Н., Якубов И. Т. Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1980. № 7. С. 75.
2. Смирнов Б. М. Кластерные ионы. — М.: Наука, 1983.
3. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986.
4. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // УФН. 1989. Т. 159, № 1. С. 89.
5. Смирнов Б. М. // УФН. 1992. Т. 162, № 12. С. 97.
6. Нагаев Э. Л. // УФН. 1992. Т. 162, № 9. С. 49.
7. Смирнов Б. М. // УФН. 1997. Т. 167, № 11. С. 1169.
8. Жуховицкий Д. И. // ТВТ. 1994. Т. 32, № 3. С. 459.
9. Begemann W. et al. // Z. Phys. D. 1986. V. 3. P. 183.
10. Kappes M. M., Schär M., Radi P., Schumacher E. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1863.
11. Göhlich H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. N 1,2. P. 67.
12. Peterson K. I. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1780.
13. Kappes M. M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 143. P. 251.
14. Honea E. C. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 171. P. 147.
15. Fortov V. E., Yakubov I. T. Physics of Nonideal Plasma. — N.Y.: Hemisphere, 1990.
16. Foster P. J., Leckenby R. E., Robbins E. J. // J. Phys. B. 1969. V. 2. P. 478.
17. Herrmann A., Schumacher E., Wöste L. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 2327.
18. Van Zee R., Blankespoor S., Zwier T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, № 8. P. 4650.
19. Rademann K. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59, № 20. P. 2319.
20. Rademann K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1295.
21. Zheng et al. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 1681.
22. Ishii S., Ohno K., Kawazoe Y. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 155 104.
23. Храпак А. Г., Якубов И. Т. // Электроны в плотных газах и плазме. — М.: Наука, 1981.
24. Гоголева В. В. и др. // ТВТ. 1984. Т. 22, № 2. С. 208.
25. Montano P. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2076.
26. Apai G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 165.
27. Tikhonov G., Kasperovich G., Wong K. et al. // Phys. Rev. A. 2001. V. 64. P. 063 202.
28. Penzar Z., Ekardt W., Rubio A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42, № 8. P. 5040.
29. Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N. // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. P. 053 202.
30. de Heer W. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1805.
31. Selby K. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 5417.
32. Wang C. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93, № 6. P. 3787.
33. Mie G. // Ann. Physik. 1908. V. 25. P. 377.
34. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — М., Л.: Изд. АН СССР, 1945.
35. Позосов В. В., Храпак А. Г. Капельная модель плазмы паров щелочных металлов. Препринт ИВТАН № 1–204. — М.: ИВТАН, 1987.
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
37. Якубов И. Т. // ДАН СССР. 1979. Т. 247, № 4. С. 841.
38. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности / Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
39. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
40. Kirkwood J. G., Buff F. P. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 338.
41. Buff F. P. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 419.
42. Dilmann A., Meyer G. E. A. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 160. P. 71.
43. Dilmann A., Meyer G. E. A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 3872.
44. Ford I. J., Laaksonen A., Kulmala M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 764.
45. Martins J. L. et al. // Surf. Sci. 1981. V. 106. P. 265.
46. Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29, № 4. P. 1558.
47. Penzar Z., Ekardt W. // Z. Phys. D. 1990. V. 17. P. 69.
48. Penzar Z., Ekardt W. // Z. Phys. D. 1990. V. 19. P. 109.
49. Kümmel S., Perdew J. P. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 035 103.
50. Knight W. D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2141.
51. Lammers U. et al. // Z. Phys. D. 1990. V. 17. P. 203.
52. Solov'yov I. A., Solov'yov A. V., Greiner W. // Phys. Rev. A. 2002. V. 65. P. 053 203.
53. Yakubov I. T. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 145. P. 455.
54. Perdew J. P., Wang Y., Engel E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66, № 4. P. 508.
55. Fiolhais C., Perdew J. P. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45, № 11. P. 6207.
56. Oxtoby D. W., Evans R. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 7521.
57. Zeng X. C., Oxtoby D. W. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4472.
58. Talanquer V., Oxtoby J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2865.
59. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. R.W. Ohse. IUPAC, 1985.

60. *Alekseev V. A., Astrakharchik E. G.* // VI Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Garmisch-Partenkirchen. 1986. P. 283.
61. *Renkert H., Hensel F., Frank E. U.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1971. В. 75. S. 507.
62. *Alekseev V. A. et al.* // Proc. V Conf. High Temp. — High Press. Moscow, 1975. V. 7. P. 676.
63. *Ермохин Н. В. и др.* // ТВТ. 1971. Т. 9, № 7. С. 665.
64. *Исаков И. М., Ломакин Б. Н.* // ТВТ. 1979. Т. 17, № 2. С. 262.
65. *Исаков И. М. и др.* // VI Всесоюзная конференция по физике низкотемпературной плазмы. 1983. Т. 1. С. 465.
66. *Ломакин Б. Н., Лопатин А. Д.* // ТВТ. 1983. Т. 21, № 1. С. 170.
67. *Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хорунженко В. И.* // ТВТ. 1993. Т. 31, № 1. С. 18.
68. *Боржиевский А. А., Сеченов В. А., Хорунженко В. И.* // ТВТ. 1988. Т. 26, № 4. С. 722.
69. *Hensel F., Stolz M., Hohl G. et al.* // Journal de Physique IV. 1991. V. 1. P. C5–191.
70. *Leckenby E. R., Robbins E. J.* // J. Phys. B. 1986. V. 1, № 3. P. 441.
71. *Храпак А. Г.* // ТВТ. 1979. Т. 17, № 6. С. 1147.
72. *Frost S. F.* // Appl. Phys. 1961. № 11. P. 2029.
73. *Лукальтер А. А.* // ТВТ. 1981. Т. 19, № 4. С. 746.
74. *Лазарьков А. Н., Сарычев А. К.* // ТВТ. 1979. Т. 17. С. 466.
75. *Hernandez J. P. et al.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 17. P. 4421.
76. *Позосов В. В., Храпак А. Г.* // ТВТ. 1988. Т. 26, № 2. С. 209.
77. *Larour J., Rous J., Skowronek M.* // SPIG '86. Contributed Papers / Ed. by M. V. Kurepa. — Šibenik, 1986. P. 377.
78. *Лукальтер А. А.* // ТВТ. 1991. Т. 20, № 1. С. 60.
79. *Uchtmann H., Hensel F.* // Phys. Lett. 1975. V. 53A, № 3. P. 239.
80. *Ikezi H. et al.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18, № 6. P. 2494.
81. *Uchtmann H., Hensel F., Overhof H.* // Phil. Mag. B. 1980. V. 42, № 4. P. 583.
82. *Bhatt R. N., Rice T. M.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20, № 2. P. 466.
83. *Лукальтер А. А.* // ТВТ. 1988. Т. 26, № 4. С. 707.
84. *Жуховицкий Д. И.* // ТВТ. 1997. Т. 35, № 3. С. 1.
85. *Жуховицкий Д. И.* // Изв. АН, сер. физическая. 1997. Т. 61, № 7. С. 1692.
86. *Зельдович Я. Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11–12. С. 525.
87. *Dumont R. S., Jain S., Basile A. G.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 4227.
88. *Ford I. J., Laaksonen A., Kulmala M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 4250.
89. *Zhukhovitskii D. I.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103, № 21. P. 9401.
90. *Жуховицкий Д. И.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 109, № 3. С. 1.
91. *Hoare M. R., Pal P.* // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 645.
92. *Гроссберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. — М.: Наука, 1989.
93. *Zhukhovitskii D. I.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 7770.
94. *Nijmeijer M. J. P., Bakker A. F., Bruin C., Sikkenk J. H.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 3789.
95. *Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
96. *Andersen H. C.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2384.
97. *ten Wolde P. R., Oxtoby D. W., Frenkel D.* // Phys. Rev. Lett. 1998. P. 3695.
98. *Zhukhovitskii D. I.* // XX International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Barga, 8–12 July 1991. Contributed Papers. V. 2. P. 452.
99. *Martens J., Uchtmann H., Zhukhovitskii D. I., Hensel F.* // XVIII IUPAP International Conference on Statistical Physics. Programme and Abstracts. — Berlin, 1992. P. 8.
100. *Zhukhovitskii D. I.* // XXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Bochum, 19–24 Sept. 1993. Proceedings. V. II. P. 249.
101. *Жуховицкий Д. И.* Кластеры в плотных парах. Препринт ИВТАН № 1–356. — М., 1993.
102. *Жуховицкий Д. И.* // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 10. С. 1962.
103. *Жуховицкий Д. И.* // ТВТ. 1994. Т. 32, № 2. С. 261.
104. *Zhukhovitskii D. I.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 5076.
105. *Nucleation* / Ed. by A. C. Zettlemoyer. — N.Y.: Dekker, 1969.
106. *Heist R. H., Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59, № 2. P. 665.
107. *Sharaf M. A., Dobbins R. A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77, № 3. P. 1517.
108. *Martens J., Uchtmann H., Hensel F.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 2489.
109. *Strey R., Wagner P. E., Schmeling T.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, № 4. P. 2325.
110. *Schmelzer J. W. P., Schmelzer J. Jr.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114, № 12. P. 5180.
111. *Schmelzer J. W. P., Baidakov V. G.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11595.
112. *Courtney W.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 2249.
113. *Reiss H., Katz J. L., Cohen E. R.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
114. *Reiss H.* // J. Stat. Phys. 1970. V. 2. P. 83.
115. *Nishioka K., Pound G. M., Lothe J., Hirth J. P.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 3900.
116. *Жуховицкий Д. И.* // ЖФХ. 2001. Т. 75, № 7. С. 1157.
117. *Фишер И. З.* Статистическая теория жидкостей. — М.: Физматгиз, 1961.
118. *Rademann K.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1989. V. 93. P. 653.
119. *Сутугин А. Г.* // Успехи химии. 1969. Т. 38, № 1. С. 166.

120. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
121. *Gaydon A. G.* Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. — London: Chapman and Hall, 1968.
122. *D'Evelin M. F., Rice S. A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 73. P. 5081.
123. *Langmuir I.* // Chem. Rev. 1933. V. 13, № 1. P. 147.
124. *Лушников А. А., Сутугин А. Г.* // Успехи химии. 1976. Т. 45, № 3. С. 386.
125. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
126. *Hensel F., Jüngst S., Knuth B. et al.* // Physica B. 1986. V. 139, 140. P. 90.
127. *Götzlaff W.* Inaugural-Dissertation. — Marburg: Phillips-Universität, 1988.
128. *Ривкин С. Л., Александров А. А.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1975.
129. *Frisch M. J., Del Bene J. E., Binkley J. S., Schaefer H. F.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, № 4. P. 2279.
130. *Curtis L. A., Frurip D. J., Blander M.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2703.
131. *Briant C. L., Burton J. J.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63, № 8. P. 3327.
132. *Rahman A., Stillinger F. H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3336.
133. *Райзер Ю. П.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37, № 6. 1741.
134. *Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* // ТВТ. 1983. Т. 23, № 5. С. 982.
135. *Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат, 1984. Т. 11. С. 130.
136. *Жуховицкий Д. И.* // ТВТ. 1989. Т. 27, № 1. С. 15.
137. *Жуховицкий Д. И.* // ТВТ. 1990. Т. 28, № 3. С. 462.
138. *Жуховицкий Д. И.* // ТВТ. 1993. Т. 31, № 1. С. 40.
139. *Zhukhovitskii D. I.* // XIX International Conference on Phenomena in Ionized Gases. Contributed Papers. — Belgrade, 1989. V. 1. P. 162.
140. *Ликальтер А. А.* // ТВТ. 1983. Т. 21, № 2. С. 249.
141. *Хилл Т.* Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
142. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1980.
143. *Band W.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 927.
144. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
145. *Chandezon F., Bergen T., Brenac A. et al.* // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 051 201(R).
146. *Погосов В. В., Тригер С. А., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* // ФММ. 1987. Т. 63, № 5. С. 855.
147. *Crowell C. R., Armstrong R. A.* // Phys. Rev. 1959. V. 114, № 6. P. 1500.
148. *Алмагиров Б. Б., Архестов Р. Х., Хоконов Х. Б.* // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 9. С. 1892.
149. *Ликальтер А. А.* // УФН. 1992. Т. 162, № 7. С. 119.
150. *Jüngst S., Knuth B., Hensel F.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55, № 20. P. 2160.
151. *Kozhevnikov V. F., Naurzakov S. P., Sechenkov A. P.* // J. Moscow Phys. Soc. 1991. V. 1. P. 171.
152. *Исаков И. М. и др.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87, № 3(9). С. 832.

© Д. И. Жуховицкий

Раздел VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕВЫРОЖДЕННОЙ ЧАСТИЧНО ИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ ОТ ГАЗОВОЙ ДО СИЛЬНО НЕИДЕАЛЬНОЙ. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОДХОД

Введение

Термин «псевдопотенциал» используется в различных областях физики. Совпадение названий в теории плазмы и зонной структуры металлов обязано тому, что как в том, так и в другом случаях псевдопотенциал призван обеспечить ту же амплитуду рассеяния (фазовый сдвиг), что и потенциал реального взаимодействия, но позволяет не заботиться о сложностях, возникающих на малых расстояниях. В то же время имеются и различия — в теории металлов использование псевдопотенциала позволяет не рассматривать электроны остова, и модель фактически строится для нулевой температуры, а в плазме — позволяет не рассматривать связанные электроны, и модель существенно зависит от температуры.

Отметим, что в немецко- и русскоязычной литературе по неидеальной плазме, в отличие от англоязычной, эффективный парный потенциал также иногда называется псевдопотенциалом. Для того, чтобы установить соответствие с терминами теории металлов, ниже используется термин «эффективный парный потенциал», когда при его определении используются как свободные, так и все связанные состояния, а термин «эффективный парный псевдопотенциал» используется, когда рассматриваются состояния рассеяния, а связанные состояния из определения исключаются.

Термин псевдопотенциал использовал ещё Ферми (1936 г.) в теории рассеяния. При этом рассматривалась система из двух частиц, взаимодействие которых описывается потенциалом конечного радиуса действия, не приводящим к образованию связанного состояния. Псевдопотенциал определялся из условия, чтобы он приводил к тем же параметрам рассеяния (длина рассеяния и эффективный радиус действия), что и реальный потенциал. Определённый так псевдопотенциал применялся потом в аддитивном приближении для построения эффективного гамильтониана статистической суммы системы многих тел.

Определение псевдопотенциала как потенциала, в котором можно не рассматривать особенности на малых расстояниях, а моделировать его

действие на частицу по параметрам рассеяния, перешло в зонную теорию металлов и в теорию плазмы. В физике плазмы исторически сложилось так, что термин «эффективный» соответствует статистическому описанию плазмы, «парный» — учёту лишь аддитивно-парных квантовых эффектов, а использование слов «потенциал» или «псевдопотенциал» говорит о способе учёта связанных состояний.

В теории неидеальной плазмы используется понятия физической и химической моделей. Физической модели соответствуют эффективные парные потенциалы, химической — эффективный парный псевдопотенциал.

В первом параграфе показано, что аддитивность квантовых поправок и корреляционного вклада в вириальных разложениях является предпосылкой введения эффективных парных потенциалов или псевдопотенциалов. Второй параграф посвящён методическим вопросам введения эффективных парных потенциалов и принципиальному вопросу: разделению связанных состояний и квантовых эффектов в непрерывном спектре с помощью введения модели эффективных парных псевдопотенциалов. В п.3 рассмотрен вклад атомов в термодинамические функции в пределе низких плотностей плазмы и показано, как вклад связанных состояний может быть модифицирован, чтобы полученное выражение было справедливо в сильно неидеальной области. Выражения для корреляционного вклада, справедливые в сильно неидеальной области, рассмотрены в п.4. Последовательно учтены: кулоновские корреляции, парные квантовые поправки в непрерывном спектре и их перекрытие при росте плотности. Для каждого из трёх полученных выражений приведены сравнения с результатами соответствующих расчётов, проведённых методами Монте-Карло или молекулярной динамики. Справедливость окончательных выражений, учитывающих как связанные состояния, так и непрерывный спектр, проверена в пятом параграфе сравнением с различными экспериментальными данными в сильно неидеальной области.

Модель эффективных парных псевдопотенциалов использовалась лишь как метод разделения вкладов свободных и связанных состояний. Полученные же выражения для уравнений состояния и ионизационного равновесия являются аналитическими и *не зависят* от эффективных парных потенциалов или псевдопотенциалов.

VII.1. Аддитивность квантового и корреляционного вкладов

VII.1.1. Вириальные разложения. Выражения для термодинамических функций неидеальной плазмы в виде разложений по степеням параметра неидеальности и борновского параметра (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) были получены как для низких, так и для высоких температур. Обобщение этих разложений, справедливое во всём интервале значений борновских параметров может быть представлено в виде (Эбелинг, Крampf, Крефт, 1979)

$$\beta p = \sum_a z_a + \frac{\kappa^3(z)}{12\pi} + \sum_{a,b} z_a z_b [(\pi/2)(\beta e_a e_b)^3 \ln \kappa(z) \lambda_{ab} + (\pi/2)\beta^3 e_a^2 e_b^4 + 2\pi \lambda_{ab}^3 K_0(\xi_{ab}, s_a) + \dots], \quad (1)$$

где p — давление, $\beta = 1/T$ — обратная температура, $\kappa^2(z) = 4\pi\beta \sum_a z_a e_a^2$. Это выражение включает в себя вириальную функцию $K_0(\xi_{ab}, s_a)$, введённую и вычисленную Эбелингом (1968), зависящую от борновских параметров ξ_{ab} относительного движения частиц a и b ($\xi_{ab} = -\beta e_a e_b / \lambda_{ab}$, λ_{ab} — тепловая длина волны, $\lambda_{ab}^2 = \beta \hbar^2 / 2m_{ab}$, m_{ab} — приведённая масса относительного движения частиц a и b) и спина s_a , определяемую следующим образом:

$$K_0(\xi_{ab}, s_a) = \Omega(\xi_{ab}) + \frac{\delta_{ab}(-1)^{s_a} E(\xi_{ab})}{2s_a + 1},$$

$$\Omega(\xi) = -\frac{\xi}{6} - \frac{\xi^2 \sqrt{\pi}}{8} - \frac{\xi^3 (C/2 + \ln 3 - 1/2)}{6} + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi} \zeta(n-2)(\xi/2)^n}{\Gamma(n/2+1)},$$

$$E(\xi) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} + \frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2 \sqrt{\pi} \ln 2}{4} + \frac{\pi^2 \xi^3}{72} + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi} \zeta(n-1)(1-2^{2-n})(\xi/2)^n}{\Gamma(n/2+1)},$$

где $\zeta(x)$ — ζ -функция Римана. Функция $\Omega(\xi)$ описывает гейзенберговские квантовые эффекты, а $E(\xi)$ — обменные эффекты. При $T < 10^{-5}$ К ($\xi_{ab} \gg 1$)

$$K_0 \cong 2\sqrt{\pi} \vartheta(\xi) \Sigma_{\text{ПЛ}}(T) - \frac{\xi^3 (2C + \ln |3\xi| - 11/6)}{6} - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \vartheta(\xi) \xi^2,$$

$$\Sigma_{\text{ПЛ}}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \left[\exp\left(\frac{\xi_{ab}}{4n^2}\right) - 1 - \frac{\xi_{ab}}{4n^2} \right] = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [\exp(-\beta E_n) - 1 + \beta E_n],$$

где $\vartheta(\xi)$ — функция Хэвисайда, $\Sigma_{\text{ПЛ}}(T)$ — статистическая сумма Планка–Ларкина.

Для того, чтобы воспользоваться выражением (1), его дополняют уравнениями для каждого сорта заряженных частиц a , выражающими их плотности через активность в виде $n_a = z_a \vartheta(\beta P) / \partial z_a$. Совместное решение этих уравнений для произвольного z (например, численное) приводит к правильной зависимости давления от температуры и плотности в широких пределах — как в условиях преобладания атомного компонента, так и в условиях сильной ионизации.

Используя выражение, связывающее плотности и активности частиц, в виде разложений при малых n и z , можно исключить последние из уравнений (1) и получить давление в форме разложения по степеням плотностей:

$$\beta p = \sum_a n_a - \frac{\kappa^3(n)}{24\pi} - \sum_{a,b} n_a n_b \{ (\pi/3)(\beta e_a e_b)^3 \times [1 + \ln \kappa(n) \lambda_{ab}] + 2\pi \lambda_{ab}^3 K_0(\xi_{ab}, s_a) + \dots \}, \quad (2)$$

Формально это разложение столь же справедливо, как и (1), однако его область сходимости существенно уже. Оно работает только в условиях, где концентрация атомов мала. При снижении температуры и появлении заметной концентрации атомов, первое слагаемое вириальной функции Эбелинга, пропорциональное произведению функции Хэвисайда и статистической суммы, начинает очень быстро расти, и за счёт слагаемого $-8\pi^{3/2} n_a n_b \lambda^3 \Sigma_{\text{ПЛ}}(T) \equiv -n_A$ давление быстро становится отрицательным.

В разложении по активности рост $\Sigma_{\text{ПЛ}}(T)$ при снижении T сопровождается уменьшением $z_a z_b$. Спасти выражение (2) может лишь соответствующее переопределение всех плотностей частиц n_a с перенесением упомянутого вклада $-n_A$ из разряда «неидеальных» слагаемых в разряд «идеальных». Например, для электрон-протонной плазмы

($a, b = e, i$) идеальный вклад в (2) можно положить равным $(n_e - n_A) + (n_i - n_A) + n_A$, что интерпретируется как введение плотностей «свободных» атомов n_A , электронов $(n_e - n_A)$ и ионов $(n_i - n_A)$. Перейти в виде строгих разложений к такому описанию плазмы, однако, не удаётся. Основная причина этого в том, что разложения (1) или (2) не являются аналитическими разложениями. В отличие от вириальных разложений для короткодействующего взаимодействия, в них, наряду с целыми степенями z или n , входит и вклад взаимных корреляций зарядов и полей, который включает в себя вклады всех (вплоть до бесконечного) порядков, суммирование которых приводит к появлению не только целочисленных по степеням z или n слагаемых. Присутствует вклад $\sim n^{3/2}$ ($\sim z^{3/2}$), представляющий собой результат суммирования главной длинноволновой классической части вкладов произвольного порядка. Во вклад второго порядка входит слагаемое $\sim \ln \pi(n) \lambda_{ab}$, также включающее часть вкладов высоких порядков. Кажущийся квантовый характер этого слагаемого компенсируется в классическом пределе вириальной функции.

Существенным, однако, является то, что в выражениях (1) и (2) вклад классических длинноволновых кулоновских корреляций аддитивно складывается с вкладом парных квантовых эффектов, описываемых квадратичным слагаемым, включающим вириальную функцию. Сама вириальная функция Эбелинга не зависит от z или n , а определяется только величиной борновского параметра. Это позволяет пользоваться квантовыми поправками в форме вириальной функции Эбелинга как универсальным способом последовательного учёта вкладов парных квантовых эффектов для обобщения выражений типа (1) или (2) при любых значениях параметров плазмы.

Кроме того, упоминавшийся выше успех разложения (1) с использованием неявной (без разложений) связи z и n во всех областях значений борновского параметра позволяет предположить, что в широкой области параметров неидеальной плазмы квантовые эффекты вполне достаточно учитывать как раз в парном виде — вероятность одновременного столь сильного (чтобы квантовые эффекты играли значительную роль) сближения трёх и более частиц остаётся малой в невырожденной плазме, а далёкие взаимные корреляции хорошо описываются классическим образом.

Такое предположение, указывающее на аддитивный характер вклада классических длинноволновых кулоновских корреляций и вклада парных квантовых эффектов, говорит о возможности раздельного описания таких свойств кулоновского взаимодействия, как многочастичность и насыщенность. Именно эта возможность является основой для продвижения в сторону больших значений параметра неидеальности γ , а псевдопотенциаль-

ная модель может рассматриваться как аппарат такого продвижения.

VII.1.2. Корреляционное рассмотрение.

Другое направление — кинетический анализ свойств неидеальных кулоновских систем показывает, что свойства таких систем (даже сильно неидеальных) описываются в приближении вторых корреляционных функций. Кинетическая теория (Климонтович, 1975, 1999) позволяет из уравнения Лиувилля для заряженных частиц последовательно получить цепочку ББГКИ-уравнений. Обрывая цепочку, в приближении вторых корреляционных функций могут быть получены вклады в термодинамику и в релаксационные процессы (кинетика).

Известно, что приближение вторых корреляционных функций слишком громоздко для получения конкретных выражений для кулоновски взаимодействующих частиц, однако главный (дебаевский) вклад может быть получен в рамках его детализации — поляризационного приближения, эффективно учитывающего далёкие взаимодействия, вносящие основной вклад в неидеальные свойства разреженной плазмы из-за того, что несмотря на слабую корреляцию, с увеличением расстояния между частицами всё больше пар вовлекается во взаимодействие. Вклад малых расстояний, с учётом суммирования по всем степеням взаимодействия, может быть найден в приближении парных столкновений (другое упрощение приближения вторых корреляционных функций (Климонтович, 1975)). Эти вклады соответствуют кольцевому и лестничному вкладам (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) слабо неидеальной плазмы, но в такой форме не являются результатом разложения по γ .

Причины успеха одновременного использования обоих приближений при вычислении термодинамических функций дебаевской плазмы следующие. Во-первых, в первом (квадратичном) приближении по параметру взаимодействия эти приближения совпадают, и существуют процедуры, компенсирующие «двойной учёт» этого совпадающего вклада в корреляционных функциях (компенсация соответствует процедурам исключения повторного вклада второго порядка по взаимодействию и по плотности (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968)). Во-вторых, недостаток приближения парных столкновений в том, что оно плохо воспроизводит вклад взаимодействия на больших расстояниях, но его вклад на этих расстояниях мал, а поляризационное приближение наоборот — плохо воспроизводит вклад взаимодействия на малых расстояниях, где относительно мал его вклад. Вклад этих ошибок растёт с плотностью зарядов.

Таким образом, успех кинетического рассмотрения дебаевской плазмы обеспечивается разде-

лением масштабов применения этих приближений (разграничением длиной Дебая $r_D = \kappa^{-1}$ мелко- и крупномасштабных флуктуаций (Климонтович, 1975, § 33)) и тем фактом, что (после компенсации) каждое из них правильно описывает взаимодействие на «своих» расстояниях, а неправильная часть оказывается малой. Возможность такого разграничения определяется выполнением неравенства $l_L \ll n^{-1/3} \ll \kappa^{-1}$ ($l_L = \beta e^2$), а не малостью параметра неидеальности γ , хотя в плазме эти условия совпадают. Действительно, в дебаевской плазме флуктуации масштаба $\sim r_D = \kappa^{-1}$ содержат много частиц ($nr_D^3 \gg 1$, при $\gamma \ll 1$) и рассматриваются в поляризационном приближении. На малых расстояниях $r \ll n^{-1/3}$ (приближение парных столкновений) основной (экспоненциальный) вклад вносится на расстояниях $\sim l_L$. Расстояния $l_L < r < n^{-1/3}$ соответствуют мелко-масштабным флуктуациям, приводящим к слагаемому $\sim \gamma^3 \ln(1/\gamma)$ в термодинамических функциях и интегралу столкновений Ландау в кинетике.

VII.2. Эффективный парный псевдопотенциал как способ разделения вкладов связанных состояний и квантовых эффектов в непрерывном спектре

VII.2.1. Короткодействующее взаимодействие.

VII.2.1.1. Эффективные парные потенциалы. Эффективный потенциал взаимодействия частиц представляет собой функцию, позволяющую при помощи методов, развитых в классической статистической физике, описывать свойства квантовой системы. Для такой системы (с собственными значениями энергии E_α , определяемыми потенциалом $V(\mathbf{q})$, зависящим от всех пространственных координат $\mathbf{q} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$) статистическая сумма $Z = \sum_\alpha \exp(-\beta E_\alpha)$ определяется функцией $V(\mathbf{q})$: $Z = Z\{V(\mathbf{q})\}$. Теперь представим себе классическую систему частиц, взаимодействие которых описывается функцией $\Phi(\mathbf{q})$, причём статистическая сумма этой системы совпадает с $Z\{V(\mathbf{q})\}$:

$$\frac{(m/2\pi\beta\hbar^2)^{3N/2}}{N!} \int \exp(-\beta\Phi(\mathbf{q})) d^3N r = Z\{V(\mathbf{q})\}. \quad (3)$$

Выражение (3) является определением эффективного потенциала, который оказывается зависящим от температуры, $\Phi(\mathbf{q}) = \Phi(\mathbf{q}, T)$.

Основная сложность нахождения $\Phi(\mathbf{q}, T)$ состоит в том, что даже когда потенциал имеет парный вид $V(\mathbf{q})$, энергия квантовых состояний не сводится к сумме каких-либо энергий. Обычно рассматривают упрощения, приводящие к частным

случаям определения эффективных потенциалов. Эти упрощения соответствуют либо конкретным типам взаимодействий, либо определённым приближениям, либо содержат эвристические построения и не всегда могут быть соотнесены с последовательными процедурами статистической физики. Рассмотрим несколько примеров, относящихся к короткодействующим потенциалам.

1. Плотность системы низка, и квантовые поправки по отношению к обычному классическому потенциалу имеют место только при малых расстояниях между двумя частицами. Сильное взаимодействие имеет место лишь тогда, когда одновременно сближается не более двух частиц, и может быть рассмотрен ансамбль систем из двух частиц. Как элементы такого ансамбля, они находятся в одном из квантовых двухчастичных состояний с энергией $E_\alpha^{(2)}$, и вероятность этого $\sim \exp[-\beta E_\alpha^{(2)}]$. Применив формулу условной вероятности и просуммировав по всем возможным значениям α (α пробегает все значения как дискретного, так и непрерывного спектра), можно рассматривать полученную величину $(m/2\pi\beta\hbar^2)^{3/2} \sum |\psi_\alpha|^2 \exp(-\beta E_\alpha)$ как пространственную плотность вероятности частице находиться в точке \mathbf{r} . Если считать, что эта величина моделирует классическую гиббсовскую плотность вероятности $\exp(-\beta\Phi(\mathbf{r}, T))$, то их равенство определяет эффективный парный потенциал

$$\Phi(r, T) \equiv -T \ln \left[(m/2\pi\beta\hbar^2)^{3/2} \times \right. \\ \left. \times \sum_\alpha |\psi_\alpha(r)|^2 \exp(-\beta E_\alpha) \right]. \quad (4)$$

Непоследовательность этого определения состоит в том, что при применении формулы условной вероятности, с одной стороны, используется выражение для квантовой плотности вероятности, а с другой — вероятность находиться в этом состоянии для системы двух частиц, погружённой в термостат.

2. Статистическая матрица плотности Блоха N_0 частиц,

$$C_{N_0}(\{r_i\}_1, \{r_i\}_2, \beta) = \\ = \sum_\alpha \psi_\alpha^*(\{r_i\}_1) \psi_\alpha(\{r_i\}_2) \exp(-\beta E_\alpha), \quad (5)$$

выражается через N_0 -частичные волновые функции $\psi_\alpha(\{r_i\})$ (i пробегает значение от 1 до N_0) и энергии E_α . Она удовлетворяет уравнению Блоха, совпадающему по форме с уравнением Шрёдингера, где роль времени играет $-i\beta$. Статистическая матрица плотности представляет собой обобщение

статистической суммы; несколько непривычным для матрицы является то, что в качестве параметра нумерации строк и столбцов используется набор значений $3N_0$ -мерного параметра q . Её диагональные элементы $S_{N_0}(\mathbf{q}, \beta) = C_{N_0}(\{r_i\}_1 = \mathbf{q}, \{r_i\}_2 = \mathbf{q}, \beta)$ как функция этого параметра \mathbf{q} могут рассматриваться как ядро классического конфигурационного интеграла, который, таким образом, может быть представлен как след (интеграл по \mathbf{q}) статистической матрицы плотности Блоха.

Подчеркнём, что несмотря на определённое формульное сходство следа (5) с выражениями п. 1, это совсем разные выражения. Совпадают они лишь в определённом случае, например, когда потенциал имеет парный вид $V(\mathbf{q}) = \sum_{i < j} V(r_i - r_j)$, и

имеет место насыщение взаимодействия (если взаимодействуют две частицы, то с ними уже никакие другие не взаимодействуют).

Таким образом, если может быть решено уравнение (3), в котором правая часть конкретизируется в форме следа (5), то будет определён эффективный потенциал. Решение задачи будет наиболее плодотворным в случае, если такое решение окажется аддитивным:

$$\Phi(\mathbf{q}, T) = \sum_{i < j} \Phi(r_i - r_j, T),$$

то есть будет определён эффективный парный потенциал $\Phi(r, T)$. Это имеет место, например, тогда, когда S_{N_0} моделируется произведением

$$S_{N_0} = \prod_{i < j} S_2(i, j), \quad (6)$$

где $S_2(\dots)$ представляет собой диагональные элементы (5). Справедливость такого представления устанавливают, последовательно рассматривая величины $S_3(\dots)$, $S_4(\dots)$ и т. д. (Морита, 1959), например,

$$S_3(1, 2, 3) = S_2(1, 2) S_2(2, 3) S_2(3, 1) [1 + f_3(1, 2, 3)], \quad (7)$$

где для краткости в качестве аргументов указаны только номера частиц (рассматриваются только диагональные элементы, поэтому во всех волновых функциях аргументы совпадают). Функция $f_3(1, 2, 3)$ отлична от нуля лишь для конфигураций, у которых эффективный парный потенциал содержит неаддитивную часть. Формула (7) определяет $f_3(1, 2, 3)$ как поправку, учитывающую неаддитивность во взаимодействии трёх частиц. Аналогично выражение для системы четырёх частиц:

$$\begin{aligned} S_4(1, 2, 3, 4) &= S_2(1, 2) S_2(1, 3) S_2(1, 4) S_2(2, 3) \times \\ &\times S_2(2, 4) S_2(3, 4) [1 + f_3(1, 2, 3)] [1 + f_3(1, 2, 4)] \times \\ &\times [1 + f_3(1, 3, 4)] [1 + f_3(2, 3, 4)] [1 + f_4(1, 2, 3, 4)], \end{aligned}$$

определяет $f_4(1, 2, 3, 4)$. Аналогичны поправки к парно-аддитивному взаимодействию пяти, шести и т. д. частиц. В общем случае получаем

$$\begin{aligned} S_{N_0} &= \prod_{i < j} S_2(i, j) \prod_{k < l < m} [1 + f_3(k, l, m)] \times \\ &\times \prod_{n < s < p < q} [1 + f_4(n, s, p, q)] \dots \quad (8) \end{aligned}$$

Модель (6) получается при $f_3 = f_4 = \dots = 0$. В этих условиях можно ввести эффективный парный потенциал

$$\Phi(r, T) = -T \ln S_2(r, T) \quad (9)$$

и парно-аддитивное приближение

$$S_{N_0} = \prod_{i < j} S_2(i, j) = \exp[-\beta \sum_{i < j} \Phi(r_{i,j}, T)]. \quad (10)$$

Таким образом, применение выражений (5)–(10) оправдывает использование выражения (4) и формулы условной вероятности. Все приближения и неясности переносятся на условие парно-аддитивного приближения (6).

3. Для короткодействующего взаимодействия существуют сходящиеся аналитические разложения термодинамических функций по степеням активности или плотности как для квантовой системы с потенциалом $V(\mathbf{q})$, так и для классической системы с потенциалом $\Phi(\mathbf{q})$. Приравнивая коэффициенты разложений при одинаковых степенях этих разложений, можно получить уравнения, связывающие $\Phi(\mathbf{q})$ и $V(\mathbf{q})$. Практически не удаётся вычислить коэффициенты разложений выше второго, поэтому обычно приравнивают классическое выражение

$$B = \frac{1}{2} \int \int [1 - \exp(-\beta \Phi(r))] d^3 r \quad (11)$$

соответствующему выражению для квантового второго вириального коэффициента для $V(\mathbf{q})$. Таким образом, фактически рассматриваются системы, термодинамические свойства которых определяются приближением второго вириального коэффициента. Такое приближение связано с парно-аддитивным приближением.

Другая сторона этого метода состоит в том, что определение функции $\Phi(\mathbf{q})$ оказывается неоднозначным. Произвол в её определении может быть уменьшен при рассмотрении третьего и последующих членов разложения, однако обычно такая процедура упирается в непреодолимые вычислительные сложности. Неоднозначность определения $\Phi(\mathbf{q})$ позволяет искать её в форме, наиболее удобной для последующих вычислений.

Первый из предложенных примеров даёт конструктивное построение эффективного парного

потенциала, основанное на интуитивных представлениях о том, что эффективный парный потенциал действует аналогично обычно действующему потенциалу. Второй пример показывает путь, которым может быть обосновано построение модели эффективного парного потенциала. Третий пример подходит для определённых систем взаимодействующих частиц, характеризующихся тем, что их свойства хорошо описываются вириальными выражениями с ограниченным числом слагаемых. Для взаимодействий такого типа могут быть получены определённые условия на выражения для эффективных парных потенциалов, причём в рамках этих выражений имеется некоторая свобода выбора. Такие условия не могут однозначно определить эффективный парный потенциал, но позволят модернизировать выражения типа (4), определяя эффективные парные потенциалы в форме, наиболее удобной для дальнейших вычислений. Кроме того, этот (третий) подход позволяет получить выражения для эффективного парного потенциала и в тех случаях, когда формальный учёт парных взаимодействий приводит к расходящимся выражениям. В этом случае формальные процедуры вычисления второго вириального коэффициента, приводящие (для случая потенциала с дальним действием) к аддитивному учёту как вклада дальних корреляций, так и парных взаимодействий в форме сходящихся выражений, позволяют выполнить те же процедуры и для эффективного парного потенциала.

VII.2.1.2. Выделение непрерывного спектра. В тех случаях, когда в системе возможно образование связанных состояний, приближение (6), (10), хорошо работающее в слабонеидеальном или высокотемпературном случаях, недостаточно для описания сильнонеидеальных систем. Это обусловлено тем, что предположение о парной аддитивности взаимодействия не отражает характера взаимодействия в диссоциирующих газах и частично ионизированной плотной плазме, где силы взаимодействия между продуктами диссоциации и ионизации молекул или атомов носят насыщающийся характер. Так, например, образование двухатомной молекулы обусловлено сильным притяжением между атомами. В то же время взаимодействие между молекулой и некоторым третьим атомом либо характеризуется значительно более слабым притяжением, либо вообще имеет чисто отталкивательный характер.

Первая задача заключается в выборе другой базовой системы, состоящей не только из совокупности свободных частиц, но и их возможных связанных состояний, выделенных в явном виде. Для системы частиц с короткодействующим потенциалом взаимодействия процедура достаточно прозрачна. Каждая из величин S_2 разделяется на

вклады дискретного и непрерывного спектра S_2^b и S_2^f :

$$S_2(r, T) = S_2^b(r, T) + S_2^f(r, T). \quad (12)$$

Короткодействующий характер потенциала взаимодействия обеспечивает конечное число дискретных уровней. Выражение (6) переходит в выражение

$$S_{N_0} = \sum_{N_A=0}^{N_A=N_0} \prod_{k=1}^{N_A^*} S^b(r_k) \prod_{i<j}^{N_0-N_A^*} S_2^f(r_{ij}, T). \quad (13)$$

где N_A — числа ассоциированных частиц.

Слагаемые суммы по N_A представляют собой отдельные вклады в ядро большой статистической суммы с различными наборами свободных и связанных частиц (см. рис. 1). Они весьма неравнозначны: основной вклад в (13) вносят слагаемые вблизи максимального вклада с $N_A = N_A^*$, а именно слагаемые с числом ассоциированных частиц,

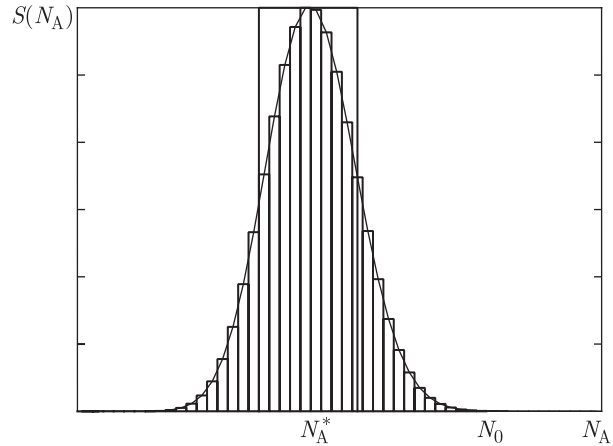


Рис. 1. Вклад в статистическую сумму как функция числа ионизированных (атомных) частиц

падающим на отрезок $(N_A^* - \Delta/2, N_A^* + \Delta/2)$. Условно считая, что ядро статистической суммы S_{N_0} вычисляется как «интеграл» по числу частиц (площадь под кривой на рис. 1). Эту же площадь можно оценить и как площадь прямоугольника, заменяя сумму в (13) на произведение длины этого отрезка Δ на величину максимального слагаемого:

$$S_{N_0} \cong \Delta \prod_{k=1}^{N_A^*} S^b(r_k) \prod_{i<j}^{N_0-N_A^*} S_2^f(r_{ij}, T) \sim \prod_{k=1}^{N_A^*} S^b(r_k) \prod_{i<j}^{N_0-N_A^*} S_2^f(r_{ij}, T). \quad (14)$$

Последнее выражение означает то, что с точностью до пропорциональности можно ограничиться

лишь значением максимального слагаемого. Это связано с тем, что в выражение для термодинамических величин входят лишь производные от логарифма величин, представляющих собой интеграл от S_{N_0} по пространственным переменным. В результате Δ , как и вообще любые множители-константы, выпадет при дифференцировании и окажется несущественным.

Это позволяет при оценке большой статистической суммы ограничиться учётом только одного максимального слагаемого. Условие максимальной этого слагаемого определяется обращением в нуль производной по N_A . Это равенство приводит к условию химического равновесия, включающего статистическую сумму ассоциированного компонента,

$$\Sigma_2 = \lambda^{-3} \exp(\beta E_0) \cdot 4\pi \int_0^\infty S_2^b(r, T) r^2 dr, \quad (15)$$

определяемую частичным следом S_2^b .

Отметим, что в выражениях (12)–(14) рассматривалось ядро конфигурационного интеграла S_{N_0} — сложная функция многих пространственных переменных, и именно для неё предлагалось выделить максимальное слагаемое. В тоже время ясно, что результат вычислений не должен драматически зависеть от точки конфигурационного пространства, в которой в данный момент находится система. Переход к выражению (15) неявно предполагал, что нет большой разницы, на каком этапе выделить максимальное слагаемое — при вычислении S_{N_0} или при вычислении большой статистической суммы в виде полного интеграла от S_{N_0} по всем пространственным переменным. Предлагаемое выделение (15) реализовывало интегральный максимум вклада в статистическую сумму.

Можно ожидать, что такое выделение максимального слагаемого справедливо и при вычислении S_{N_0} . Это действительно так в том случае, когда число N_A^* реализует максимум равномерно для большинства точек конфигурационного пространства системы или по крайней мере для тех областей, которые вносят основной вклад при вычислении статистической суммы. Отметим, что это вообще говоря может быть не так (случай такой неравномерности будет рассмотрен при изучении сильно неидеальной плазмы).

Выражение (14) явно учитывает насыщающий характер взаимодействия в случаях образования связанных состояний, которые выделяются в отдельный компонент ассоциированных частиц с концентрацией $n_A = N_A/V$. Взаимодействия ассоциированных частиц с другими частицами описывается вириальными членами в переменных n_A .

Для оставшихся свободными (не ассоциированными) частиц псевдопотенциал взаимодействия определяется выражением

$$\Phi^*(r, T) = -T \ln S_2^f(r, T). \quad (16)$$

VII.2.2. Кулоновское взаимодействие.

Сложности распространения определения эффективного парного потенциала (4) на кулоновский потенциал связаны с его далекодействующим характером, не позволяющим непосредственно применить приёмы, использованные в п. 2.1.

Вернёмся к замечанию в конце п. 2.1.1 относительно третьего примера определения эффективного парного потенциала с использованием вириального разложения. Несмотря на то, что для кулоновского потенциала имеются сходящиеся выражения для вириальных разложений (п. 1), приравнять используемое в этом примере выражение (11) для B чему бы то ни было нельзя — для кулоновского потенциала оно расходится. При этом не важно, что в этом интеграле стоит не кулоновский потенциал $V(r)$, а эффективный парный потенциал $\Phi(r)$ — последний отличается от кулоновского потенциала на малых расстояниях, поэтому расходимость на больших расстояниях в любом случае сохранится.

Для практического применения необходимо модифицировать рецепт, предлагаемый в третьем примере п. 2.1 способом, аналогичным применённому при получении вириальных выражений в п. 1. Выделим во втором вириальном слагаемом расходящуюся часть и вычислим её, дополняя для сходимости вкладами более высоких слагаемых (это будет корреляционная энергия, сводящаяся в п. 1 к энергии Дебая–Хюккеля). Одновременно устраним такую же расходящуюся часть из выражения для B — после этого все препятствия для применения третьего примера будут устранены. Выражение, аналогичное (1) будет иметь вид

$$\beta p = \sum z_a + \frac{\kappa^3(z)}{12\pi} + \sum z_a z_b B', \quad (17)$$

Рассмотрим величину B' — модифицированное таким способом выражение (11) (индексы сорта частиц опущены). Чтобы не учитывать дважды вклады, вошедшие в корреляционное слагаемое, вычтем в подэкспоненциальном выражении из $\Phi(r, T)$ далекодействующую часть кулоновского взаимодействия (а именно разность между кулоновским полем $V(r)$ и экранированным $V^*(r)$).

По той же причине в B' не должны входить слагаемые вплоть до квадратичного по взаимодействию:

$$B' = \frac{1}{2} \int \left\{ \exp[-\beta(\Phi(r) - V(r) + V^*(r))] - 1 + \beta(\Phi(r) - V(r) + V^*(r)) - \frac{1}{2} \beta^2(\Phi(r) - V(r) + V^*(r))^2 \right\} d^3r. \quad (18)$$

Теперь осталось приравнять эту величину коэффициентам в квадратных скобках (см. третье слагаемое) разложения (1) и решить полученное уравнение относительно функции $\Phi(r)$.

Естественно, что это решение не единственно, и тем более из уравнения (18) нельзя получить выражение (4). Однако внутренняя связь определений 2.1.1 может быть проверена обратным вычислением термодинамических функций с помощью выражения (4), подставляемого в (18) (Кельбг, Эбелинг, 1968). Совпадение в дебаевских условиях полученных выражений с (1) окажется аргументом в пользу логической связи различных определений эффективного парного потенциала п. 2.1.1 в том числе и для кулоновского потенциала. Кроме того, отметим, что последние два слагаемых в круглых скобках набираются на расстояниях порядка $1/\kappa$, где $\Phi(r) \cong V(r)$ (из (4) следует, что различия между этими функциями имеют место лишь при $r \sim \lambda$, $\kappa\lambda \ll 1$). Из (18) получим

$$B' \cong -\frac{1}{2} \int \left\{ \left[\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[\beta(V(r) - V^*(r))] \times \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha}) \right] - 1 + V^*(r) - \beta^2 V^*(r)^2 \right\} d^3r. \quad (18')$$

Это выражение в точности совпадает с промежуточным выражением (Эбелинг, 1968), из которого получены выражения, согласующиеся с (1).

Таким образом, полученное совпадение свидетельствует как о согласованности определений эффективного парного потенциала, так и о том, что последовательное применение определения 3 даёт рецепт аналитического получения правильных выражений для термодинамических функций неидеальной плазмы (по крайней мере в высокотемпературном пределе). Ясно, почему определение 1 даёт правильное (аналитическое!) выражение для термодинамических функций — при низких плотностях плазмы парные и коллективные эффекты определяются пространственно различными областями действия потенциала, а результаты этих воздействий складываются аддитивно — это обстоя-

тельство уже отмечалось в конце п. 1.1. Именно поэтому процедура 2 должна привести к определению 1.

Аналитически подтверждённое вычисление термодинамических функций неидеальной плазмы при помощи определения 1 позволяет использовать его не только (с помощью определения 3) для аналитических расчётов, но и для проведения расчётов другими методами (например, методом математического моделирования). Определение 3 оказывается полезным для двух направлений исследований — во-первых, это возможность обосновать упрощённые формы зависимости $\Phi(r)$, а, во-вторых — использование применённых в нём процедур избавления от расходимостей даёт возможность проведения аналитических расчётов, выходящих за рамки дебаевского приближения. При этом следует учитывать, что даже проводя численные расчёты при помощи самых продвинутых методов, мы, используя упрощённую однопараметрическую зависимость $\Phi(r)$, сможем правильно учесть вклад лишь второго вириального коэффициента, используя двухпараметрическую зависимость $\Phi(r)$ — вклады второго и третьего вириальных коэффициентов и т. д.

VII.2.3. Грубое разделение взаимодействий.

VII.2.3.1. Перекрывание масштабов: кризис дебаевской плазмы. Модель кулоновского поля как суммы близко- и дальнего действия. С ростом неидеальности неравенство $l_L \ll n^{-1/3} \ll \kappa^{-1}$ перестаёт выполняться, и описанное построение с вычислением компенсации вкладов вплоть до второго порядка перестаёт быть корректным (величина $l_L\kappa$ обращается в единицу уже при $\gamma \sim 0,4$, а $n^{1/3}\kappa$ — ещё раньше; при $\gamma > 0,4$ знаки неравенства меняются на обратные). Построение (Климонтович, 1975, 1999) перестаёт работать: существенный вклад парных столкновений (расстояния $\sim l_L$) выходит за рамки справедливости этого приближения ($r \sim n^{-1/3}$) в область больших расстояний, область существенного вклада поляризационного приближения $\sim \kappa^{-1}$ выходит за рамки его справедливости в область малых расстояний. На расстояниях $\sim n^{-1/3}$ оба приближения дают заметный вклад и заметную ошибку; их распространение на весь масштаб длин приведёт к накоплению ошибок, становятся неэффективными компенсационные процедуры. Это соответствует ограничению области плотностей плазмы, в которой можно пользоваться разложениями (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) и интегралом столкновений Ландау — формально вычисляемый кулоновский логарифм становится отрицательным. Предложения для преодоления этой трудности (переход дискретный заряд — непрерывная среда) обсуждаются в работе (Климон-

тович, 1975, 1999), но выражения, приводящие к конкретным результатам, не получены.

Для избежания такого накопления ошибок в данной работе мы предлагаем пожертвовать «мягким» корректным учётом вкладов флуктуаций разных масштабов и жёстко разделить кулоновское взаимодействие на V_1 и V_2 — потенциалы, соответствующие ближнему и дальнему вкладам, причём разбиение выполнить таким образом, чтобы носители функций V_1 и V_2 не перекрывались. Вклады V_1 при этом будем учитывать в приближении парных столкновений, а V_2 — в поляризационном. Таким образом, модель плазмы представляется в виде системы с короткодействующим взаимодействием и непрерывной поляризуемой среды (Каклюгин, 2001). Такая модель также может считаться псевдопотенциальной.

Действительно, приближение парных столкновений будет справедливо для учёта взаимодействия, ограниченного малыми, по сравнению со средним расстоянием между частицами плазмы, расстояниями, причём само взаимодействие может не быть малым. Поляризационное приближение работает даже в условиях сильной неидеальности — если можно выделить такой характерный масштаб флуктуаций, где выполняются условия справедливости поляризационного приближения [4, 5] — парные корреляции слабы и частицы взаимодействуют сразу с большим количеством частиц. То, что это действительно так, непосредственно подтверждается результатами вычислительного эксперимента — корреляции электрических полей соответствуют (для малых волновых чисел $k < n^{1/3}$) фурье-компоненте экранированного потенциала $V(k) \cong 4\pi e^2/(k^2 + \kappa^2)$. Таким образом, для сколь угодно неидеальной плазмы существуют величины a_1 и a_2 , такие, что на расстояниях $r < a_1 n^{-1/3}$ справедливо парное, а на $r > a_2 n^{-1/3}$ — поляризационное приближение. Компенсационной процедурой для такой плазмы пользоваться нельзя — рассматриваемые приближения дают заметный (и ошибочный) вклад в перекрывающейся области расстояний (волновых чисел).

Предлагается использовать построение, использующее на малых расстояниях парное, а на больших — поляризационное приближение; оно может быть выполнено при $a_1 = a_2 = a$. Принцип выбора величины a и верификацию этого предположения обсудим позже. С небольшими оговорками о корректности такого разбиения оказывается возможным, несмотря на грубость такого разделения, построить аналитическое выражение для термодинамических функций, справедливое для сколь угодно больших плотностей и интерполяционное выражение, справедливое во всём диапазоне изменения параметра неидеальности. Конкретные результаты будут получены для

однокомпонентной плазмы. Некоторые результаты приведены для кулоновской подсистемы (электроны и ионы) двухкомпонентной плазмы (вклад нейтрального компонента и условия ионизационного равновесия не рассматривались).

Представление кулоновского поля в виде суммы коротко- и далекодействующей части $V = V_1 + V_2$ выполним для фурье-компонент кулоновского поля (величину a , разделяющую носители функций $V_1(r)$ и $V_2(r)$ в пространстве положений зарядов, заменим на аналогичную величину A , разделяющую носители функций $V_1(k)$ и $V_2(k)$ в пространстве волновых векторов границей $q_0 = An^{1/3}$):

$$\begin{aligned} V_1(k) &= 4\pi(e/k)^2 \vartheta(k - An^{1/3}), \\ V_2(k) &= 4\pi(e/k)^2 \vartheta(An^{1/3} - k). \end{aligned} \quad (19)$$

Слагаемые $V_1(r)$ и $V_2(r)$ могут быть вычислены в явном виде в координатном представлении:

$$V_1(r) = e^2 q_0 G(rq_0), \quad V_2(r) = e^2 q_0 \left[\frac{1}{rq_0} - G(rq_0) \right]. \quad (19a)$$

где

$$G(x) = \frac{1}{x} \int_x^\infty \sin x \, d \ln x.$$

Результат численного интегрирования (19a) позволяет принять с определёнными оговорками дополнительную носителей как для $V_1(r)$ и $V_2(r)$, так и для $V_1(k)$ и $V_2(k)$.

Используя эту дополнительную, можно сформулировать модель плазмы как совокупность частиц 1 с концентрацией n , взаимодействующих друг с другом с потенциалом V_1 , и среды, рассматриваемой в поляризационном приближении. Частицы 2 этой среды имеют концентрацию n (дискретность среды рассматривается только для определения спектральной плотности флуктуаций плотности частиц) и взаимодействуют посредством V_2 , волновые числа флуктуаций плотности среды (и её поляризации) ограничены сверху $q_0 = An^{1/3}$. Дополнительность носителей проявляется в том, что частицы 1 считаются невзаимодействующими с частицами 2 (хотя это одни и те же частицы, один раз будем учитывать и идеальную составляющую при определении термодинамических функций).

Неидеальные вклады в свободную энергию (в пересчёте на одну частицу; $N = nV$, V — объём),

$$\frac{\beta(F - F_{ид})}{N} = nB(T) = n[B_1(T) + B_2(T)], \quad (20)$$

обусловленные составляющими V_1 и V_2 , будем считать аддитивными.

VII.3. Вклад связанных состояний

VII.3.1. Предел низких плотностей для плазмы. Статистическая сумма Планка–Ларкина.

VII.3.1.1. Определение эффективного парного псевдопотенциала. Простейший способ распространить разделение (12) на кулоновские системы использует последовательно полученное выражение для кулоновской системы (1). Электрон-ионная часть S_{ei}^b выделяется таким образом, чтобы вклад идеального атомного компонента определялся статистической суммой Планка–Ларкина. С помощью оставшейся части вириального вклада (без корреляционного слагаемого) S_{ei}^f вводится псевдопотенциал Φ_{ei}^* , описывающий взаимодействие свободных зарядов разноимённых знаков аналогично (16):

$$S_{ei}^f(r, T) \equiv \exp(-\beta\Phi_{ei}^*(r, T)). \quad (21)$$

Заряды одного знака взаимодействуют посредством потенциалов Φ_{ee} и V_{ii} (Φ_{ee} определяется по (4), V_{ii} — кулоновское взаимодействие или кулоновское взаимодействие с отталкивательной мягкой стенкой на малых расстояниях).

Для того, чтобы выражение (15) приводилось к $\Sigma_2 = \Sigma_{\text{ПЛ}}$, вводимый таким образом псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия Φ_{ei}^* должен быть записан в виде (Зеленер, Норман, Филинов, 1972, Эбелинг, Зендиг, 1973)

$$\exp(-\beta\Phi_{ei}^*(r, T)) = \lambda_e^3 \left\{ \sum_{E_n=E_0}^0 |\psi_\alpha(r)|^2 (1 - \beta E_n) + \sum_{E_\alpha=0}^{\infty} |\psi_\alpha(r)|^2 \exp(-\beta E_\alpha) \right\}. \quad (22)$$

В первом слагаемом правой части формулы (22) суммирование проводится по всем состояниям дискретного спектра, второе слагаемое — суммирование по всем состояниям непрерывного спектра.

Для вычисления псевдопотенциала электрон-протонного взаимодействия Φ_{ep}^* по формуле (22) целесообразно нижние состояния,

$$E_0 \leq E_n < E_{n_1} \lesssim -T,$$

вплоть до n_1 учитывать непосредственным суммированием с точными волновыми функциями, а для остальных состояний с $n > n_1$ ($E_{n_1} < E_n \leq 0$), близко расположенных относительно друг друга,

сумму можно приближённо заменить интегралом

$$\begin{aligned} \exp(-\beta\Phi_{ep}^*(r, T)) = & \left(\frac{\lambda_e}{a_0}\right)^3 \sum_{n=1}^{n_1} \sum_{l=0}^n R_{nl}^2(r) \left(1 + \frac{\beta R_y}{n^2}\right) \frac{2l+1}{4\pi} + \\ & + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[x^{-3/2} \left(\frac{1}{3} + \frac{2x^{-1}}{15} \right) - \right. \\ & \left. - \left(\frac{\beta R_y}{n_1^2} + x^{-1} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{3} + \frac{2x^{-1}}{15} - \frac{\beta R_y}{n_1^2} \right) \right] + \\ & + S_{ep}^f(r, T), \quad (23) \end{aligned}$$

где $x = r/\beta e^2$, $R_{nl}(r)$ — радиальная волновая функция в атомных единицах, $S_{ep}^f(r, T)$ — вклад непрерывного спектра, $E_\alpha > 0$. Приведём также значение для Φ_{ep}^* в точке $r = 0$:

$$\beta\Phi_{ep}^*(0, T) = -\ln \{ \sqrt{\pi} \xi^3 [\zeta(3) + \beta R_y \zeta(5)] + 2\sqrt{\pi} \xi \}, \quad (24)$$

где $\xi = 2(\beta R_y)^{1/2}$, $\zeta(k) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-k}$, $\zeta(3) = 1,202$, $\zeta(5) = 1,0369$. Значения $\zeta(3)$ и $\zeta(5)$ в большой степени определяются вкладом первого слагаемого, и, соответственно, псевдопотенциал $\Phi_{ep}^*(r, T)$ при малых r определяется основным состоянием атома водорода ($n = 1$). На рис. 2 а представлены резуль-

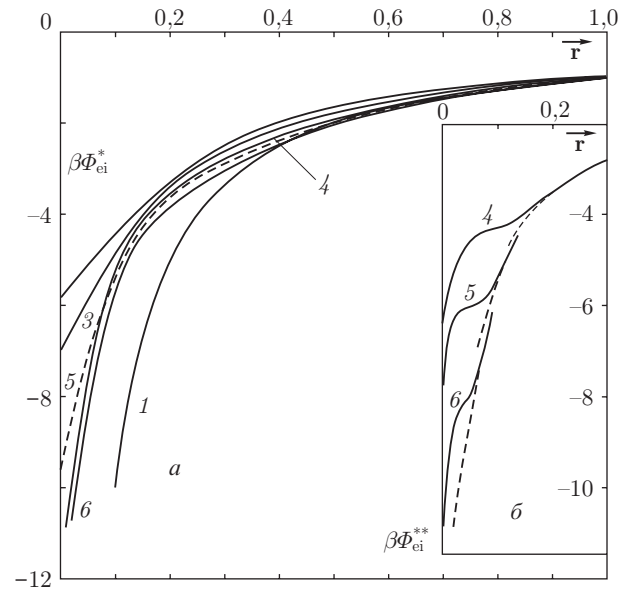


Рис. 2. Псевдопотенциалы электрон-ионного взаимодействия Φ_{ei}^* (а) и Φ_{ei}^{**} (б). 1 — кулоновская зависимость ($T = \infty$); 2 — $T = 5 \cdot 10^4$ K; 3 — $T = 3 \cdot 10^4$ K; 4 — $T = 10^4$ K; 5 — $T = 5 \cdot 10^3$ K; 6 — $T = 2 \cdot 10^3$ K

таты для $T = 2 \cdot 10^3, 5 \cdot 10^3, 10^4, 3 \cdot 10^4, 5 \cdot 10^4$ К. Выбиралось $n_1 = 7$ ($E_7 = 3000$ К). Выборочные расчёты для $n_1 = 5$ и 10 показали, что результат практически не отличается от $n_1 = 7$.

VII.3.1.2. Неводородоподобная плазма.

Предложенный псевдопотенциал справедлив для водородной плазмы, однако его можно использовать в качестве первого приближения для взаимодействия свободных электрона и иона инертных газов (для определённого таким образом псевдопотенциала это можно считать ещё более оправданным, чем для точного псевдопотенциала из-за меньшего вклада неводородоподобных состояний). На расстояниях в пределах размера иона (~ 2 Å) водородные волновые функции, конечно, не соответствуют волновым функциям атомов инертных газов. Однако эти расстояния вносят вклад в термодинамические свойства плазмы при значительно больших плотностях, чем рассматриваемые.

Это связано со следующим обстоятельством. Для больших значений орбитального квантового числа l сдвиг фаз при рассеянии определяется асимптотикой потенциала на больших расстояниях, поэтому неводородоподобность потенциала ощущается преимущественно в s - и p -состояниях. Однако вклад этих состояний в поправку $\Delta^H Z$, обусловленную неводородоподобностью, неравномерен: чем больше l , тем поправка больше. Это является следствием того, что при суммировании по всем l вклад каждого состояния должен быть умножен на $2l + 1$. Поправка может быть оценена выражением

$$\Delta^H Z \sim \pi^{-1} \sum_l \int (2l + 1) \frac{\Delta d\delta_l}{dp} \exp(-\beta\epsilon) dp \quad (25)$$

через разность производных по импульсу от сдвига фаз (квантового дефекта) $\Delta d\delta_l/dp$ для атома и кулоновского потенциалов. Экспериментально известно, что квантовый дефект слабо зависит от энергии для большинства серий термов разных атомов.

Водородный псевдопотенциал (23) можно использовать в качестве первого приближения также и для щелочного атома. Для этого из $\exp(-\beta\Phi_{ei}^*)$ в виде суммы (23) необходимо исключить вклад основного состояния атома водорода. Обозначим соответствующие псевдопотенциалы через $\Phi_{ei}^{**}(r, T)$. Замечание относительно малых расстояний, сделанное выше для атомов инертных газов, остаётся справедливым и для атомов щелочных металлов.

Функции $\beta\Phi_{ei}^{**}$ представлены на рис. 2 б. Для сравнения пунктиром даны функции $\beta\Phi_{ei}^*$, различия имеют место лишь в области $x \leq 0,1$, т.е. для $r \leq 3$ Å при $T = 5000$ К. Чтобы получить выражение для $\beta\Phi_{ei}^{**}(0, T)$, надо исключить вклад

основного состояния из $\beta\Phi_{ei}^*(0, T)$, т.е. положить вместо ζ -функции $\zeta^*(3) = 0,202$, $\zeta^*(5) = 0,0369$.

Радиус некулоновской части Φ_{ei}^* и Φ_{ei}^{**} близок к λ_e ($\lambda_e/\beta e^2 = \sqrt{\pi Ry/\beta}$).

VII.3.1.3. Ступенчатое ограничение статистической суммы.

Основные поправки к термодинамическим функциям кулоновских систем возникают из суммирования двух важнейших последовательностей диаграмм — лестничных, приводящих к вириальной поправке, и кольцевых, приводящих к выражению для корреляционной поправки. Обе последовательности начинаются с одного и того же вклада второго порядка по взаимодействию, который должен быть учтён лишь один раз, поэтому во избежание двойного учёта необходимо вычёркивание компенсационной поправки. Кроме того, свойство электронейтральности системы и условие, позволяющее при рассмотрении термодинамических функций ограничиться рассмотрением потенциалов с $V_q = 0$ делает необходимым вычеркнуть из выражения для вириальной поправки все вклады до $\sim e^4$ включительно (Веденов, Ларкин 1959). В лестничные слагаемые следует включить также и вклады, обеспечивающие сходимость слагаемому третьего порядка по взаимодействию.

Такое вычёркивание делает выражения для вириальной поправки сходящимися; статистическая сумма приобретает форму статистической суммы Планка–Ларкина в выражениях типа (1). Бесконечно большой вклад второго порядка по взаимодействию переносится на вычисление в рамках корреляционной поправки. Сходящейся корреляционной поправку делает учёт всех кольцевых вкладов.

Вычислим формально слагаемые статистической суммы атома как функции главного квантового числа n и рассмотрим их как функции этого параметра (рис. 3). Обозначим полный вклад лестничных слагаемых, соответствующий значению главного квантового числа n , величиной

$$A_n = 8\pi^{3/2} z_e z_i \lambda_{ei}^3 \exp(-\beta E_n), \quad (26)$$

а величину компенсационной поправки, до $\sim e^4$ включительно, обозначим как

$$\Delta A_n = 8\pi^{3/2} z_e z_i \lambda_{ei}^3 (1 - \beta E_n). \quad (27)$$

Вначале, когда E_n достаточно быстро меняется с n , функция A_n спадает как $\exp(-\beta E_n)$, а когда значение E_n приближается к границе непрерывного спектра, то A_n растёт как n^2 . Если считать, что справедлива ридберговская зависимость E_n от значения главного квантового числа n , то при относительно невысоких температурах (по сравне-

нию с атомной единицей энергии me^4/\hbar^2) минимум этой величины n^0 реализуется при

$$n^0 = \sqrt{\frac{\beta m}{2}} \frac{e^2}{\hbar}. \quad (28)$$

При этом можно проследить, что при малых n (n меньших n^0) компенсационный вклад $\Delta A_n \ll A_n$, а при n больших — $\Delta A_n \cong A_n$ и $\Delta A_n \gg A_n - \Delta A_n$ (преобладает вклад, который войдёт в корреляционную энергию). Это соответствует тому, что в слагаемых статистической суммы, представляющих собой вклад состояний

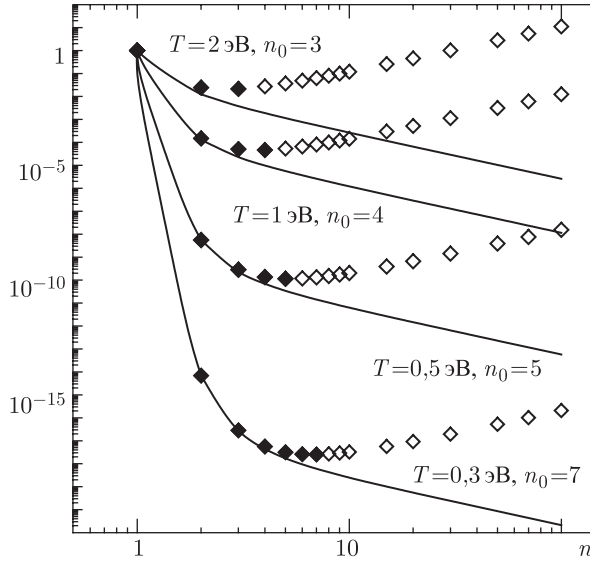


Рис. 3. Вклад в статистическую сумму. Сплошная кривая — вклад в статсумму Планка–Ларкина; ромбиками показан вклад отдельных слагаемых, заливкой выделен вклад слагаемых до n^0 .

с определённым значением n в результат суммирования лестничных вкладов всех порядков по взаимодействию от $m = 2$ до бесконечного включительно, при n меньших n^0 преобладают слагаемые с $m = 3 - \infty$, которые обычно и называют лестничным вкладом — вкладом атомного компонента $A_n - \Delta A_n$ (на самом деле — без вклада второго порядка). При n больших n^0 преобладают слагаемые с $m = 2$, т.е. ΔA_n — их обычно относят к корреляционному вкладу; чем n больше, тем больше величина этого вклада.

Слагаемые статистической суммы Планка–Ларкина $A_n - \Delta A_n$ монотонно спадают с ростом n . На качественном уровне можно сказать, что статистическая сумма Планка–Ларкина представляет собой пример постепенного разделения вкладов квантовых состояний на дискретные (атомные), приводящие к лестничному вкладу, и непрерывные — дающие корреляционный вклад.

Практически с той же точностью можно предложить ступенчатое разделение вкладов: до n^0 считаем дискретные состояния атомами, дальше — состояния инфинитного движения. Действительно, при температурах, малых по сравнению с потенциалом ионизации, (именно этот случай мы рассматриваем) значение n^0 велико. Интервал энергий ΔE , соответствующий интервалу значений главного квантового числа (n^0, ∞) оказывается малым, мал и его вклад в термодинамику неидеальной плазмы:

$$\Delta_n^0 \beta p = \sum_{n=n^0}^{\infty} 8\pi^{3/2} z_e z_i \lambda_{ei}^3 [\exp(-\beta E_n) - 1 + \beta E_n]. \quad (29)$$

Неточности, связанные с использованием любого из таких разделений, увеличиваются с температурой (как обратный куб борновского параметра):

$$\Delta_n^0 \beta p \sim \frac{z_e z_i \lambda_{ei}^3}{(n^0)^3} \sim z_e z_i \lambda_{ei}^3 \left(\frac{T \hbar^2}{m e^4} \right)^{3/2}. \quad (30)$$

Однако считается, что они всегда малы — когда борновский параметр становится порядка 1 (т.е. $T \sim 3 \cdot 10^5$ K), тогда атомный вклад сам становится ничтожен, поэтому поправка (30) не имеет никакого значения, даже если имеет тот же порядок.

VII.3.1.4. Универсальная автомоделная базовая система. Предложенный в 3.1.3. альтернативный вариант ступенчатого разделения дискретных состояний на атомы и состояния инфинитного движения позволяет иначе, чем в 3.1.1 определить псевдопотенциал. Важным отличием предлагаемого определения является то, что в отличие от (22) используется конечное суммирование. С другой стороны, имеется и важное сходство: граница раздела $n^0 \sim \xi$ зависит только от борновского параметра и не зависит от концентрации частиц плазмы. Определённый таким образом псевдопотенциал оказывается автомоделным и зависит только от температуры.

При очень низких температурах ($T \sim 1000$ °C) значение n^0 составляет десятки единиц, и псевдопотенциал практически совпадает с псевдопотенциалом, введённым способом 3.1. С ростом температуры n^0 уменьшается как $T^{-1/2}$; интервал энергий $(-T, 0)$, соответствующий интервалу (n^0, ∞) , в котором атомы следует считать виртуальными, увеличивается. По аналогии с (6) можно записать

$$S_{N_0} \sim S_{N_0 - N_A} \prod_{i < j < N_A} S_2(i, j). \quad (31)$$

Сомножители последнего произведения постепенно вытаскиваются, а их вклад последовательно перетекает в первый множитель. Когда интервал (n^0, ∞) включает все дискретные уровни (для раз-

ных элементов это $T \sim (6-30) \cdot 10^4$ °C), нельзя будет говорить о существовании устойчивых связанных состояний. При этих температурах и вириальная функция Эбелинга потеряет вид низкотемпературной асимптотики, а эффективный парный псевдопотенциал обретёт форму эффективно-парного потенциала.

Способ определения эффективного парного псевдопотенциала заключается в следующем. Выделяется, как в (31), в ядре конфигурационного интеграла S_{N_0} слагаемое $S_{N_0-N_A} \prod_{\alpha=1}^{N_A} S_2^b(r)$ в форме

$$S_{N_0-N_A} \prod_{\alpha=1}^{N_A} S_2^b(r) \sim S_{N_0-N_A} \prod_{\alpha} [|\psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha})]^{N_{\alpha}}. \quad (32)$$

После раскрытия произведения

$$\prod_{\alpha=1}^{N_A} S_2^b(r) = \left[\sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha}) \right] \times [\dots] \times \dots$$

его заменяют максимальным слагаемым (аналогично рис. 1), включающим степени N_{α} величин $|\psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha})$, $\sum N_{\alpha} = N_A$. Величины N_{α} соответствуют равновесным числам атомов в нижних по энергиям электронным состояниям — тем состояниям, в которых атомы можно рассматривать как стабильные частицы. Множество значений α соответствует интервалу значений главного квантового числа $n < n^0$.

При такой записи вклад атомного компонента в давление оказывается равным

$$(\beta p)_A = 8\pi^{3/2} n_e n_i \lambda_{ei}^3 \sum_{n^0}^{\infty}, \quad \sum_{n^0} = \sum_{n=1}^{n^0} \exp(-\beta E_n), \quad (33)$$

а в качестве псевдопотенциала взаимодействия разноимённых зарядов используется величина

$$\Phi_{\pm}(r, T) = -T \ln \left\{ \lambda_e^3 \left[\sum_{n \geq n^0} |\psi_{\alpha(n)}(r)|^2 \times \right. \right. \\ \left. \times \exp(-\beta E_{\alpha(n)}) + \sum_{E_{\alpha}=0}^{\infty} |\psi_{\alpha}(r)|^2 \exp(-\beta E_{\alpha}) \right] \Big\}. \quad (34)$$

Таким образом, предлагается базовая система для расчёта свойств плазмы, состоящей из электронов и положительных ионов. Потенциал взаимодействия между одноимённо заряженными частицами выбирается в виде чисто кулоновского потенциала:

$$\beta \Phi_{++}^0(r) = \beta \Phi_{--}^0(r) = \frac{\beta e^2}{r}. \quad (35)$$

Потенциал взаимодействия между частицами разных знаков следует выбрать, используя выражение (34). Формула оказывается аналогичной (22), использующей статистическую сумму Планка–Ларкина, с тем лишь отличием, что вместо первого слагаемого в ней появляется член $\lambda_e^3 \sum_{n=n^0, m, l} |\psi_{n, m, l}(r)|^2 \exp(-\beta E_{n, m, l})$. Получаемое выражение, естественно, имеет кулоновский вид на расстояниях, больших по сравнению с боровским радиусом, и довольно сложную форму при малых r . Однако оказывается возможным весьма упростить зависимость $\Phi_{\pm}(r, T)$. Дело в том, что для вычисления второго вириального коэффициента подробная форма этой зависимости на малых расстояниях не важна — её можно заменить любой зависимостью, лишь бы она приводила к нужной величине вириального коэффициента. Температурное подобие главного квантового числа $n^0 \sim T^{-1/2}$ (см. (31)) позволяет считать эту функцию на малых расстояниях константой:

$$\beta \Phi_{\pm}^0(r, T) = -\nu, \quad r \leq \frac{\beta e^2}{\nu}; \\ \beta \Phi_{\pm}^0(r, T) = -\frac{\beta e^2}{r}, \quad r > \frac{\beta e^2}{\nu}. \quad (36)$$

Значение константы выбиралось в пределах $\nu \sim 2-4$ (Зеленер, Норман, Филинов, 1972).

Таким образом, оказывается возможным предложить для кулоновской системы базовую модель с псевдопотенциалом (36). Для такой системы можно установить соотношения подобия двух типов: во-первых, приведённые термодинамические величины оказываются функциями только одного параметра неидеальности γ , во-вторых, удаётся описать единой зависимостью в приведённых переменных уравнения ионизационного равновесия для различных химических элементов. Базовая система (36) оказывается универсальной для расчёта уравнения состояния плазмы любого элемента.

VII.3.1.5. Вклады возбуждённых состояний. Упомянутая после выражения (2) переформулировка выражения для βp , за вычетом корреляционной поправки в виде $(n_e - n_A) + (n_i - n_A) + n_A$, формально определяет концентрацию атомов с использованием статистической суммы Планка–Ларкина. Обоснованием этой операции может быть переход к уравнению ионизационного равновесия.

Выражение типа (1) может рассматриваться и как выражение для большой статистической суммы, представляющей совокупность различных членов с определёнными числами атомов. Оставляя в большой статистической сумме только одно (максимальное) слагаемое, из условия на максимум получают уравнение ионизационного равно-

весия со статистической суммой Планка–Ларкина (Копышев, 1968). Именно этот переход и позволяет обосновать подходы п.п. 3.1 и 3.2 и определить эффективные парные псевдопотенциалы.

Ширина распределения (с различными значениями количества атомов) вкладов в большой статистической сумме указывает на то, насколько хорошо «определены» атомы (ширина распределения тем больше, чем хуже «определены» атомы). Однако атомы в различных возбуждённых состояниях проявляются с разной степенью определённости: чем больший вклад в слагаемое, соответствующее определённому возбуждённому состоянию n , вносит лестничная часть $A_n - \Delta A_n$, тем в большей степени его можно считать атомным. Чем больше компенсационная поправка ΔA_n , которая войдёт в корреляционный вклад, тем в большей степени это состояние участвует в движениях, которые могут быть отнесены к непрерывному спектру.

Несколько с другой стороны это можно обсудить, рассматривая вычисление большой статистической суммы, составляющие которой зависят не только от полной концентрации нейтральных атомов (суммарной — как основного, так и возбуждённых состояний), но и от отдельного определения концентрации атомов в различных состояниях nN_A . При этом мы избавимся от ограничения «одномерности» суммирования при вычислении большой статистической суммы и рассмотрим nN_A как независимые переменные для определения максимального слагаемого большой статистической суммы. Распределение вкладов в большую статистическую сумму по числу атомов в основном состоянии — весьма узкое; такие атомы хорошо определены (при низких температурах — больших значениях борновского параметра). С ростом главного квантового числа соответствующие вклады в большую статистическую сумму зависят от величины nN_A все меньше — распределение по nN_A становится всё более расплывчатым. В этом случае значение nN_A может считаться плохо определённым.

Таким образом, статистическая сумма Планка–Ларкина представляет собой результат учёта вклада в полное число атомов, слагаемых в различных возбуждённых состояниях, причём статсумма учитывает то, что по мере увеличения главного квантового числа n всё большая часть вносит вклад в состояния непрерывного спектра. Определённым недостатком этого выражения следует считать то, что вклады различных возбуждённых состояний не будут равны отношению соответствующих экспоненциальных Больцмановских множителей.

Выше (п. 3.1.3) вместо определённой таким образом статистической суммы было предложено использовать статистическую сумму, обрезанную на главном квантовом числе n^0 (28). Доводами

в пользу такого ограничения являются следующие. Разница в определении термодинамических свойств по сравнению с использованием статистической суммы Планка–Ларкина, как показывает оценка (30), несущественна. Атомными будем считать те слагаемые по n , у которых преобладает лестничная часть, а состояниями непрерывного спектра — в условиях преобладания кольцевого вклада, что соответствует эвристическим представлениям о разделении состояний на атомные и непрерывные. В такой формулировке можно сохранить представление о Больцмановской заселённости возбуждённых уровней.

Таким образом, ограничение величиной n^0 представляет собой хороший рецепт построения выражений для термодинамических свойств плазмы с использованием конечного суммирования статистической суммы (он может оказаться более удобным при построении эффективного парного потенциала, чем бесконечное суммирование при использовании статистической суммы Планка–Ларкина). Такое ограничение равносильно использованию выражений со статистической суммой Планка–Ларкина и в случае слабой неидеальности (дебаевская плазма), когда можно считать, что корреляционный и вириальный вклады не нуждаются в уточнении, построение теоретического описания термодинамических свойств такой плазмы можно считать исчерпанным.

VII.3.2. Высокие плотности.

VII.3.2.1. Ограничение подхода Планка–Ларкина. Построенная таким образом теория дебаевской плазмы включает корректное суммирование лестничных (второй степени по плотности и произвольной по взаимодействию) и кольцевых (основной последовательности расходящихся на больших расстояниях вкладов, имеющих одинаковую степень по плотности и по взаимодействию) вкладов, условно изображённое на рис. 3. Дальнейшее продвижение по пути увеличения степени неидеальности связано с модернизацией вириального и корреляционного вкладов, соответствующих этому суммированию. Напомним, что для построения выражений, имеющих более широкую область применимости, по сравнению с выражениями типа (1), мы делаем предположение, что аддитивность (естественно, с учётом компенсации) вириального и корреляционного вкладов таких выражений сохраняет свою справедливость в более широкой области параметров, несмотря на то, что сами выражения для этих вкладов в этой области будут обобщены с использованием определённых эвристических соображений.

Обычно считают, что такая модернизация состоит из суммирования наиболее важных последовательностей вкладов из «мёртвой зоны» вне лестничных и кольцевых вкладов. Так, *предпола-*

гая, что сохранится структура лестничного вклада, частично учесть эти слагаемые можно, перенормируя взаимодействия между зарядами. В данном случае это выразится в том, что энергетические значения, входящие в лестничный вклад, уже не будут соответствовать собственным значениям энергии электрона в кулоновском поле, а нужно будет учитывать и взаимодействие с другими зарядами.

Последовательно проследить за модернизацией вириального вклада на этом уровне не представляется возможным, однако можно сделать качественные выводы. Первое, к чему приведёт учёт взаимодействия с другими зарядами, это сдвиг уровней энергии. Энергии электронных состояний уже не будут иметь стандартную ридберговскую зависимость от главного квантового числа. Штарковские сдвиги приведут к снятию вырождения, постепенному «размазыванию» энергий и в конечном итоге — к слиянию Инглиса–Теллера. Учёт динамических характеристик взаимодействия с другими зарядами, как мы увидим дальше, приведёт, начиная с некоторого значения главного квантового числа $n = \alpha$, к разрушению состояний.

До тех пор, пока α превышает n^0 , практически ничего не меняется. Возмущения энергетических состояний с главными квантовыми числами, превышающими n^0 , невелики — они не превышают малой величины (30). Всё возмущение приходится на корреляционный вклад, а он, в свою очередь, определяется длинноволновыми вкладами, т. е. взаимодействиями на больших расстояниях.

С ростом плотности значение α меняется и становится меньше n^0 . Состояния на отрезке (α, n^0) основной вклад вносят в лестничное слагаемое, поэтому возмущение энергетических состояний на этом отрезке существенно его изменит. Статистическая сумма претерпит значительные изменения — вне зависимости от того, в какой форме она будет использоваться — в форме Планка–Ларкина или в форме ступенчатого ограничения. Критерием значительности такого изменения будет степень заселённости состояний в отрезке (α, n^0) — легче всего это достигается для плазмобразующих веществ с малым потенциалом ионизации.

VII.3.2.2. Вклад связанных состояний в условиях перекрытия масштабов. Все принятые в теории неидеальной плазмы псевдопотенциальные модели, использующие выделение связанных состояний (в условиях сильного притяжения на малых столкновениях — вклад рассматривается в приближении парных столкновений), приводят, во-первых, к необходимости устранения компенсационной процедуры, а во-вторых, — к устранению характерного свойства кулоновского потенциала — сгущения значений энергий связанных состояний вблизи границы непрерывного спектра. Связанные состояния, соответствующие

грубому разделению, предложенному в п. 2.3, были впервые предложены из совсем иных соображений в работах Кобзева, Куриленкова, Нормана. Отметим, что модификация спектра начинается в этих условиях не со значения главного квантового числа, равного n^0 , а со значения $n_\gamma \sim \alpha\gamma^{1/2}n^0$.

Именно такие результаты могут быть получены при ограничении длины действия кулоновского потенциала на расстояниях порядка среднего межатомного расстояния ($V_1(k)$). Подобные же ограничения (и аналогичные модификации вклада связанных состояний) возникают (опять-таки из совсем иных соображений) в «теории ограниченного атома» (см. раздел III настоящего тома (Грязнов, Иосилевский, Фортов)). В п.п. 3.4 и 3.5 мы опишем модификацию спектра связанных состояний, которая имеет место не только при разделении на $V_1(k)$ и $V_2(k)$, но и с учётом их взаимного влияния (при учёте влияния на спектр связанных состояний флуктуаций поля, определяемых далёкими зарядами).

VII.3.3. Эволюция спектра неидеальной плазмы: слияние Инглиса–Теллера — щель — зонная структура. Определим набор энергий, характерных для плазмы, которые можно поставить в соответствие энергетическим величинам, фигурирующим в моделях Андерсона и Лифшица. В обеих моделях используется интеграл перекрытия J : в модели Андерсона сравнивается его величина с флуктуациями потенциального рельефа U , в модели Лифшица устанавливается роль разброса величины J . При делокализации по Лифшицу рассматривается ситуация, когда, несмотря на разброс J , одноэлектронные состояния на нескольких центрах остаются в резонансе. Эта группа центров образует кластер. Локализация происходит, когда из-за разброса J кластер разрывается. В рассматриваемом случае каждый из центров (ион) имеет целый спектр связанных состояний. Поэтому даже если состояния с одинаковыми квантовыми числами на соседних ионах разойдутся столь сильно, что выйдут из резонанса с такими же состояниями на других ионах, то могут найтись состояния с другими квантовыми числами на тех же ионах, которые теперь войдут в резонанс. Это позволяет записать критерий локализации Лифшица в виде сравнения ширины полосы разброса энергий в кластере с расстоянием Δ до ближайшего состояния, по которому возможно объединение в кластер. Полагая, что кластер в критический момент разрыва одномерен, выберем эту ширину равной $4J$.

VII.3.3.1. Характерные энергии, формирующие электронный спектр плазмы. Интеграл перекрытия J . Смешивание связанных

состояний электрона, принадлежащих соседним ионам, характеризуется матричным элементом

$$J_{n'l'm'}^{nlm}(R) = \int \frac{\psi_{n'l'm'}^*(r-r_1)\psi_{nlm}(r-r_2)e^2}{|r-r_2|} d^3r, \quad (37)$$

где n и l (n' и l') — главное и орбитальное квантовые числа для 1 (2)-го иона; m и m' — квантовые числа проекций магнитного момента на направление $r_1 - r_2$; r_1 и r_2 определяют положения ионов, $R = |r_1 - r_2|$, e — заряд электрона. Поскольку интересны, в первую очередь, возбуждённые состояния, то для волновых функций ψ и собственных значений энергии E_n здесь и ниже используется водородоподобное приближение.

VII.3.3.1. Характерные энергии, формирующие электронный спектр плазмы. Оценки $J_{n'l'm'}^{nlm}(R)$ выполнены при $m = m'$, $n = n'$ и $l = l' = 0$ по следующим причинам. Зависимость подынтегрального выражения в $J_{n'l'm'}^{nlm}$ от аксиального угла φ (этот угол одинаков для точек с векторами $r - r_1$ и $r - r_2$) определяется множителем $\exp[i\varphi(m - m')]$. Поэтому после интегрирования по φ отличными от нуля будут лишь те J , у которых $m = m'$. Ограничимся рассмотрением $n = n'$, так как ширина полосы разброса энергий в кластере определяется в основном максимальным интегралом перекрытия. Поскольку выводы, которые будут сделаны ниже, не критичны к точности оценки величины J , положим также $l = l' = 0$, что значительно упрощает вычисление интеграла перекрытия, так как делает его одномерным и не зависящим от m . Численные оценки для отдельных характерных примеров показывают, что значения для $l \neq l'$ отличаются не более чем вдвое. Зависимости $J_n(R) \equiv J_{n00}^{n00}(R)$ находились численно.

Переходя от n к $E_n = -Ry/n^2$ (Ry — постоянная Ридберга) и полагая R равным среднему расстоянию между ионами, можно затем определить зависимости $J(E_n)$ при различных значениях концентрации зарядов в плазме $N = 2N_1$.

Расстояние Δ между уровнями с одинаковыми значениями квантового числа m . Для изолированного атома $\Delta = \Delta_1 = 2Ryn^{-3}$. В плазме эта формула остаётся в силе, пока мало штарковское расщепление $\Delta_F \cong 3ea_0Fn^2$, где a_0 — боровский радиус, F — среднее значение напряжённости микрополя в плазме. Для оценок F можно использовать хольцмарковское значение, поскольку результаты Куриленкова и Филинова (1978) для неидеальной плазмы отличаются несильно, $\Delta_F \cong 13e^2a_0n^2N^{2/3}$.

При фиксированной концентрации с ростом n интервал Δ_1 становится меньше Δ_F , структура уровней перестаёт быть ридберговской. Число состояний с определённым значением n остаётся прежним ($2n^2$), однако теперь они не группируются

сблизи E_n , а из-за наличия микрополей в плазме образуют полосу шириной Δ_F . Хотя состояния с одним и тем же значением m не располагаются равномерно по ширине этой полосы, в случае $\Delta_F > \Delta_1$ можно приближённо считать, что плотность таких состояний выравнивается вследствие перекрытия полос с различными значениями n . Для оценки среднего расстояния между этими состояниями воспользуемся величиной Δ_2 , которая меньше Δ_1 в число раз, равное среднему числу состояний с одинаковыми m среди $2n^2$ состояний с определённым значением n . Это величина порядка n , поэтому справедлива оценка $\Delta_2 \cong Ry n^{-4}$.

Переход от $\Delta = \Delta_1$ к $\Delta = \Delta_2$ с ростом n аппроксимируем скачком при значении n , удовлетворяющем равенству $\Delta_1 = \Delta_F$, т.е. место скачка определяется формулой Инглиса–Теллера.

Флуктуации потенциала U . В предыдущем разделе знание микрополей требовалось только для определения точки перехода от Δ_1 к Δ_2 . Непосредственно микрополя входят в критерий локализации. При этом требуются, однако, не напряжённости, а потенциалы микрополя, а именно амплитуда U их длинноволновых флуктуаций. По определению величина U не должна учитывать изменений потенциала микрополя на расстояниях, меньших средних расстояний между зарядами. В дебаевской плазме

$$U \cong e^{3/2}(NT)^{1/4}, \quad (38)$$

где T — температура. Учитывая слабую зависимость U от N и T и сохранение длинноволновых дебаевских корреляций в неидеальной плазме, распространим последнюю формулу и в недебаевскую область.

VII.3.3.2. Характерные области электронного спектра и модель плазмы. Сопоставим величины J , Δ и U в различных областях энергий электронов и, используя критерии локализации и делокализации Андерсона и Лифшица, сделаем выводы о характере электронного спектра в этих областях. Величина J экспоненциально растёт с плотностью зарядов при фиксированном n , U — как $N^{1/4}$, т.е. медленно, величины Δ_1 и Δ_2 от плотности не зависят, а энергия ε_{IT} , при которой происходит переход с Δ_1 на Δ_2 , возрастает как $N^{4/15}$, т.е. тоже медленно. Поэтому с ростом плотности зарядов в плазме соотношения между J , Δ и U резко меняются и можно выделить следующие три характерных случая.

1. Идеальная плазма. Этот случай характерен тем, что пересечение зависимостей $4J(E_n)$ и $\Delta(E_n)$ происходит в области, где $\Delta = \Delta_2$ (рис. 4 а). Слева от энергии, равной величине $-\varepsilon_0$, при которой происходит это пересечение, выполняются критерии локализации по Андерсону ($J < U$) и по Лифшицу ($4J < \Delta$); электронный спектр в этой области образуется связанными, одноцентровыми

состояниями, т.е. атомами. Имеются две подобласти: слева от энергии ε_{IT} спектр является дискретным, а для энергий в интервале ε_{IT} и $-\varepsilon_0$ связанные состояния образуют кажущийся непрерывный спектр в силу перекрытия штарковских компонентов уровней атомов, находящихся в различных микрополях (полоса Инглиса–Теллера).

Справа от энергии $-\varepsilon_0$, где $U > J > \Delta/4$, электроны остаются локализованными по Андерсону, но делокализуются по Лифшицу ($4J > \Delta$). Таким образом, состояния электронов из одноцентровых превращаются в многоцентровые, но их волновая функция пространственно ограничивается размером длинноволновой флуктуации микропотенциала. Электрон локализован в этой флуктуации (по Андерсону) и делокализован внутри неё (по Лифшицу).

2. Неидеальная плазма. В этом случае (рис. 4б) пересечение зависимостей $4J(E_n)$ и $\Delta(E_n)$ происходит на вертикальном участке $\Delta(E_n)$, т.е. $\varepsilon_0 \equiv \varepsilon_{IT}$. От предыдущего этот случай отличается лишь тем, что отсутствует полоса Инглиса–Теллера кажущегося непрерывного спектра. Слева от $-\varepsilon_0$ расположены неперекрывающиеся дискретные уровни атомов, справа от $-\varepsilon_0$, в области $U > J > \Delta/4$, спектр электронов образуется состояниями, локализованными в длинноволновых флуктуациях микропотенциала.

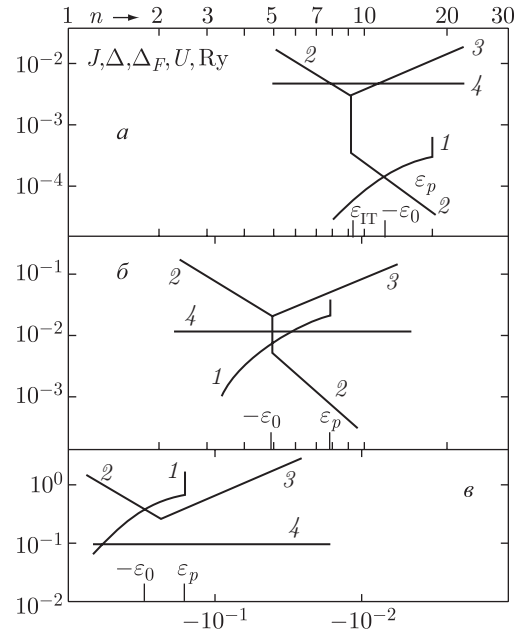


Рис. 4. Соотношения между характерными энергиями, формирующими спектр в случае идеальной $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (а), неидеальной $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (б), жидкометаллической плазмы $n = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (в). Характерные энергии по обеим осям откладываются в логарифмическом масштабе (подробнее — вблизи стрелок; это важно для оси абсцисс, где величины отрицательны). 1 — учетверённый интеграл перекрытия $4J$; 2 — расстояние между уровнями Δ ; 3 — штарковское расщепление Δ_F ; 4 — флуктуации потенциальной энергии U

Зависимость $J(E_n)$ ограничена справа вертикальной линией, которая соответствует тому, что, начиная с некоторой энергии электрона ε_p возможно классическое движение электрона между соседними ионами. Справа от ε_p траектории электронов остаются финитными. Области классически разрешённого движения увеличиваются с дальнейшим ростом энергии и, начиная с энергии ε_f , преобладающими становятся состояния классического инфинитного движения. В этой модели состояния с $E > \varepsilon_f$ образуют непрерывный спектр свободного движения. Состояния в интервале энергий $\varepsilon_p < E < \varepsilon_f$ могут трактоваться как классически локализованные. Значения ε_p и ε_f оцениваются теорией протекания: $\varepsilon_f \cong -0,2U$, т.е. $|\varepsilon_f| \ll \varepsilon_0$. Из простейших соображений, $\varepsilon_0 \cong -2^{2/3}e^2N^{1/3}$. В принципе, участок $(\varepsilon_p, \varepsilon_f)$ существует и в идеальной плазме, но он очень мал.

Случай, изображённый на рис. 4а, переходит в случай на рис. 4б, при концентрациях зарядов $n \sim 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Поскольку зависимость $\Delta(E_n)$ имеет более плавный ход, чем аппроксимация, использованная на рис. 4, и весь подход является достаточно приближённым, реально существуют

переходные области концентраций плазмы между случаями, изображёнными на рис. 4 а–в.

Значение n , при котором происходит исчезновение инглис-теллеровской полосы, и доминирующей становится полоса локализованных электронов, оказалось близким к тем концентрациям, при которых плазма становится недебаевской при $T \sim 1$ эВ. Это позволило не вводить дополнительных классификаций и использовать термин неидеальная плазма для случая, изображённого на рис. 4 б.

3. Жидкометаллическая плазма. При $n > 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ пересечение $4J$ и Δ происходит на участке, где $\Delta = \Delta_1$. Правее точки пересечения величина $4J$ превышает Δ , и U , т. е. имеет место делокализация по Андерсону и по Лифшицу. Таким образом, вся область $-\varepsilon_0 < E < \varepsilon_f$ захватывается делокализованными состояниями. Эта область является прообразом валентной зоны или зоны проводимости жидкого металла, в зависимости от количества валентных электронов рассматриваемого элемента и номера главного квантового числа первого уровня, поглощённого полосой ($-\varepsilon_0 < E < \varepsilon_f$).

Заметим, что только для такой плазмы можно обратить внимание на точность определения значения J , обсуждавшуюся в п. 3.3.1. В неидеальной плазме (рис. 4 б) значение энергии, при которой происходит пересечение кривых 1 и 2, не зависит от значения J , а в идеальной плазме точность определения точки пересечения кривых 1 и 2 мало существенна, так как щель в этом случае не образуется. Разброс интегралов перекрытия при различных значениях l и l' вносит вклад в размытие переходных областей между случаями а, б и в. Развитые теоретические представления объясняют многие экспериментальные результаты, касающиеся термодинамических и оптических свойств, спектральных линий и непрерывных спектров для плазм различного состава.

VII.3.3.3. Щель в электронном спектре плазмы. Теперь мы подробнее проследим эволюцию дискретного электронного спектра, сосредоточив внимание на состояниях с квантовыми числами $\sim n_\gamma$. Рассмотрим коллективное воздействие заряженных частиц на атомные электроны. С увеличением главного квантового числа коллективные переменные поля окружающих зарядов оказывают на высоковозбуждённые атомы всё большее влияние. Мерой воздействия на атомный электрон является степень его раскачивания под действием коллективного поля, максимальная в случае резонанса.

В квазиклассическом приближении высоковозбуждённый электрон может рассматриваться как осциллятор с собственной частотой, равной (с точ-

ностью до \hbar) разности энергий соседних уровней s и $s + 1$, между которыми возможен переход,

$$\hbar\omega_s \cong \Delta E_s \cong m e^4 \hbar^{-2} s^{-3}. \quad (39)$$

При совпадении этой частоты с плазменной частотой,

$$\Omega_p \cong \chi \sqrt{4\pi n e^2 / m}, \quad (40)$$

амплитуда раскачивания становится очень большой, и электрон перестаёт быть атомным и, участвуя в коллективных колебаниях, становится скорее свободным. Таким образом это условие объективно разграничивает дискретный и непрерывный спектры — возникает энергетическая щель (см. подробнее п. 3.3.2). Реальные значения величины χ оказываются ~ 5 . Это обусловлено, во-первых, тем, что резонанс возникает при взаимодействии плазменных волн с ненулевыми (максимальными) волновыми векторами, а, во-вторых, расталкиванием взаимодействующих колебаний при резонансе.

Равенство значений (39) и (40) имеет место при значении главного квантового числа $n_{\text{гр}}$, определяемом соотношением

$$n_{\text{гр}}^6 \cong \xi^6 (16\pi\chi^2)^{-1} \gamma^{-3}. \quad (41)$$

Это главное квантовое число определяет энергетическую границу связанных состояний:

$$E_{n_{\text{гр}}} \cong T(\pi\chi^2/4)^{1/3} \gamma. \quad (42)$$

Выше этой границы связанные состояния исчезают и появляются только уже в виде состояний непрерывного спектра.

Теперь мы можем рассмотреть конкретные изменения лестничного слагаемого. При малых значениях параметра неидеальности, $n_{\text{гр}}$ — больше n^0 , а $E_{n_{\text{гр}}}$ — больше T , плазма может считаться дебаевской. Лестничный вклад может считаться со статистической суммой как в форме Планка–Ларкина, так и в форме ступенчатого ограничения статистической суммы обычного вида.

Начиная примерно с $\gamma \sim 0,4$, соотношения между $n_{\text{гр}}$ и n^0 , $E_{n_{\text{гр}}}$ и T меняются (именно это может считаться признаком недебаевской плазмы). Отрезок $(n_{\text{гр}}, n^0)$ воспринимается как щель в спектре энергетических состояний плазмы и приводит к уменьшению значения статистической суммы. При дальнейшем росте неидеальности щель может поглотить все возбуждённые состояния.

Это позволяет модифицировать псевдопотенциал универсальной автоматической базовой системы таким образом, чтобы учесть модификацию лестничного слагаемого при увеличении плотности плазмы. Отметим, что вводимое таким образом ограничение псевдопотенциала будет зависеть от плотности зарядов. Это порождает определённую

проблему: вклад атомного слагаемого оказывается зависящим от плотности зарядов.

Характер вклада атомов в большую статистическую сумму в этом случае меняется по ходу изменения количества зарядов N : различные слагаемые находятся в условиях разной неидеальности и разных ограничений статистической суммы атома. При малых значениях N ($\gamma < 0,4$) всё остаётся по-старому. По достижении определённого значения N , начинает работать ограничение (41), статистическая сумма атома уменьшается. Это приведёт к увеличению степени ионизации плазмы: зависимость перейдёт на кривую, максимум которой расположен правее. Потом, с дальнейшим ростом N , ещё на более правую кривую и т. д. Предполагается, что имеет место плавная огибающая вкладов с разными ограничениями статистической суммы атома (рис. 5). Типичная кривая зависимо-

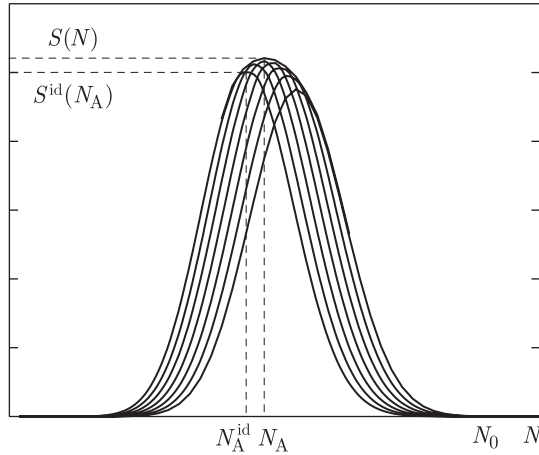


Рис. 5. Смещение максимума вклада в полную статистическую сумму с изменением, связанным с ограничением статистической суммы атома

сти плотности атомов от плотности ионов плазмы (рис. 6) оказывается монотонной и, следовательно, можно ожидать именно плавной огибающей на рис. 5. Плавность обеспечивается значительным разбросом микрополей в неидеальной плазме.

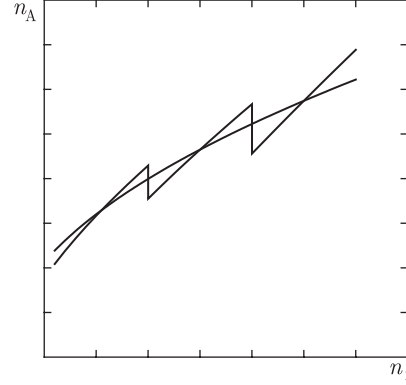


Рис. 6. Сглаживание зависимости концентрации атомов как функции концентрации заряженных частиц

В таком случае степень искажения зависимости вклада в полную статистическую сумму плазмы от числа заряженных частиц и степень смещения ионизационного равновесия должна определяться учётом слагаемых, содержащих производные от статистических сумм атома (и, реже, иона; при рассмотрении однократно ионизованной плазмы ионная статистическая сумма обычно определяется только основным состоянием). Для определения поправки к атомному слагаемому (обычно главному), следует выразить производную,

$$\frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln N_A} = - \left(\frac{N_A}{N} \right) \frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln N} = (1 - \alpha^{-1}) \frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln \alpha}, \quad (43)$$

через степень ионизации плазмы α . Это слагаемое определяет поправку, смещающую положение максимального вклада на рис. 5 и определяет смещение ионизационного равновесия, определяемое огибающей.

VII.4. Корреляционный вклад. Сравнение с результатами численного моделирования

VII.4.1. Ограничение поляризации на больших волновых числах. Корреляционный вклад обычно получают как результат суммирования кольцевых диаграмм или в виде вклада взаимных корреляций. Среди различных термодинамических функций наиболее наглядно этот вклад может быть рассмотрен для энергии. В этом случае это энергетический выигрыш от взаимных корреляций зарядов: $U_{\text{cor}} = U - U_0$, где U — потенциальная энергия коррелированной кулоновской системы, а U_0 — энергия пространственно некоррелированных зарядов такой же системы. В этом пункте считается, что длина экранирования (дебаевская длина) оказывается сравнимой со средним расстоянием

между заряженными частицами, но существенно превышает длину Ландау. Это позволяет для расчёта корреляционного вклада пренебречь различием между кулоновским потенциалом и псевдопотенциалом.

Средняя потенциальная энергия системы с электромагнитным полем выражается через средний квадрат электрического поля $U = \langle E^2 \rangle / (8\pi)$ (вклад магнитного поля мал). В тепловом равновесии при температуре T пространственно-временной спектр флуктуаций электрического поля и, следовательно, средний квадрат электрического поля, согласно флуктуационно-диссипативной теореме, определяется спектром определённой диссипативной величины — мнимой частью обратной продольной диэлектрической проницаемости:

$$U = -T(2\pi)^{-4} \int d^3\mathbf{k} \int \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right] \frac{d\omega}{\omega}. \quad (44)$$

Вычисление интеграла наиболее просто провести способом, предложенным в работе (Климонтович, 1976), записывая ω^{-1} в виде предела, при $\Delta \rightarrow 0$, полусуммы двух слагаемых $(\omega + i\Delta)^{-1}$ и $(\omega - i\Delta)^{-1}$, а $-\text{Im}(1/\varepsilon)$ в виде полуразности $(1 - 1/\varepsilon)/i$ и $(1 - 1/\varepsilon^*)/i$. Замыкая интегрирование по ω в каждом из четырёх односторонних слагаемых в соответствующей полуплоскости, получаем

$$U = \frac{1}{2} T(2\pi)^{-3} \int \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, 0)} \right] d^3\mathbf{k}. \quad (45)$$

Интеграл в такой форме расходится (расходимость связана с бесконечной собственной энергией электромагнитного поля), однако разность $U - U_0$ должна быть конечной.

С ростом температуры корреляции ослабевают, т. е. U_0 может рассматриваться как предел величины U при бесконечной температуре. При $T \rightarrow \infty$ плазма всегда становится всё более идеальной, поэтому величина $T[1 - 1/\varepsilon(\mathbf{k}, 0)]$ перестаёт зависеть от температуры и обращается в $T(\kappa/k)^2 = 4\pi n_e e^2 / k^2$.

Величину U_{cor} можно записать и в более общем виде. Так как при высоких температурах $\varepsilon(k, 0) \cong 1 + O(1/T)$, то

$$T[1 - 1/\varepsilon(\mathbf{k}, 0)] \cong T(\varepsilon(k, 0) - 1),$$

величина U_{cor} получается в виде

$$U_{\text{cor}} = -(T/2)(2\pi)^{-3} \int \frac{[\varepsilon(k, 0) - 1]^2}{\varepsilon(k, 0)} d^3\mathbf{k}. \quad (46)$$

Это выражение согласуется с общим выражением для корреляционной энергии (Берестецкий, Лифшиц, Питаевский; Статистическая физика, ч. 2) и выражением для корреляционного вклада

да в термодинамический потенциал Ω в поляризационном приближении (Веденов, Ларкин, 1959):

$$-\beta\Delta\Omega = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{k} \int \frac{(\beta\Pi_k V_k \lambda)^2}{1 - \beta\Pi_k V_k \lambda} d\ln \lambda. \quad (47)$$

Отметим, что какой бы термодинамический потенциал не рассматривался, числитель оказывается пропорционален квадрату поляризационной функции $\sim \Pi_k^2$. Дебаевское приближение сводится к замене этой функции константой, $\Pi_k = \Pi_{k=0} = -n$, что справедливо для малых ($0 < k \sim \kappa$) значений волновых векторов, вклад которых в слабонеидеальной плазме в интегрирование по импульсам в (47) или (46) имеет определяющую роль.

С другой стороны, в пределе $k \rightarrow \infty$ для систем с убывающей на больших расстояниях корреляций величина $\Pi_k \rightarrow 0$. Ограничение поляризации происходит на волновых векторах $q_0 \sim n^{1/3}$, определяемых аналогично коротковолновой границе поляризации в конденсированных средах. В слабо неидеальной плазме $\kappa \ll q_0$, и такое ограничение практически не влияет на величину U_{cor} (46). В недебаевской плазме $\kappa \sim q_0$, и даже $\kappa > q_0$, что приводит к существенному изменению величины U_{cor} (46). Для недебаевской плазмы используется ступенчатая аппроксимация для Π_k (аналогичная грубому разделению взаимодействия (см. п. 2.3)): положим $\Pi_k = -n$ для $0 < k < q_0$, и $\Pi_k = -0$ для $k > q_0$. Это позволяет заменить поляризационную функцию на константу (положить $\Pi_k = -n$) и ограничить интегрирование по \mathbf{k} шаром радиусом $k = q_0$. При этом ограничении U_{cor} принимает вид (Каклюгин, 1985)

$$U_{\text{cor}} = -T\kappa^3(2\pi)^{-2} \arctg(q_0/\kappa). \quad (48)$$

Энергетический выигрыш от взаимных корреляций колеблющихся частиц и полей, $U_{\text{cor}} = U - U_0$, соответствует уменьшению внутреннего поля плазмы за счёт динамической подстройки частиц и полей. Этот выигрыш реализуется лишь при тех волновых числах, при которых существуют их согласованные движения (обычно называемые плазменными волнами). В слабо неидеальной плазме в выражение (46) главный вклад вносят значениями волновых векторов, существенно меньшими κ — именно при таких волновых векторах плазменные волны хорошо определены и слабо затухают.

Выражение (48) представляет собой результат компенсации потенциальной части полевой энергии плазменного колебания, умноженной на долю колебательных степеней свободы плазмы. Переход выражения (48) от дебаевской формы к виду, характерному для зависимости от плотности в конденсированном веществе, соответствует тому, что число степеней свободы плазмы (как системы дискретных зарядов и продольных электрических

полей) не может превысить число степеней свободы системы конечного числа зарядов. Этому соответствует ограничение значений волновых векторов величиной q_0 . В столь сильно неидеальной плазме все степени свободы коллективны. Этот вклад не зависит от состава кулоновских систем (заряженные частицы зарядов одного или разных знаков) и поэтому допускает проверку путём сравнения с результатами численных экспериментов, проведённых для плотных систем одного знака, в которых нет проблем, связанных с квантовыми вириальными поправками и т.п. Исчерпывающее рассмотрение этой задачи излагается в п. 5.3.

VII.4.2. Влияние короткодействия на корреляционный вклад. Для определения величины корреляционного вклада в условиях, когда длина экранирования становится сравнима с длиной Ландау (и даже меньше), в выражениях (46), (47) необходимо использовать не обычное выражение для фурье-компоненты кулоновского взаимодействия, а соответствующее выражение для фурье-компоненты псевдопотенциала. Выражения (46), (47) в п. 4.1 записываются в таком симметричном виде лишь потому, что чисто кулоновские взаимодействия: $e-e$, $e-i$, $i-i$ отличаются только знаком. При модификации этого выражения для частиц, взаимодействие которых описывается псевдопотенциалом, зарядовая симметрия нарушается: реально даже при $\gamma > 1$ посредством псевдопотенциала взаимодействуют только электроны с ионами.

Результаты этого параграфа можно считать демонстрационными: корреляционный вклад рассчитан в условном предположении сохранения зарядовой симметрии. Другая проблема состоит в том, чтобы выбрать для псевдопотенциала такое выражение, которое позволило бы преодолеть трудности аналитических преобразований при интегрировании. Выражение для псевдопотенциала выбирается достаточно удобным для вычисления интегралов по λ и по k в выражениях типа (47). Вычислительные трудности преодолеваются при использовании выражения

$$\Phi_k = -4\pi \left(\frac{e}{k}\right)^2 \left[1 - \frac{k^2}{k^2 + \nu^2/l_L^2}\right] = V_k \left[1 - \frac{k^2}{k^2 + \nu^2/l_L^2}\right], \quad (49)$$

где $l_L = \beta e^2$ — длина Ландау, константа $\nu = 3-4$ примерно соответствует аналогичной константе в выражении для псевдопотенциала (36). В координатном виде

$$\Phi(r) = -\frac{e^2}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu r}{l_L}\right)\right]. \quad (50)$$

Интегрирование по λ и k можно провести лишь в предельных случаях больших и малых γ . Несмотря на то, что эффекты влияния различия между псевдопотенциалом и чисто кулоновской функцией важны лишь при высокой плотности (соответствующей высокой степени неидеальности), выражение для малых γ имеет смысл и для $\gamma \sim 1$. В этом случае, полагая, как и в п. 4.1, приближённое выражение для поляризационной функции, получим

$$-\beta\Delta\Omega(\Phi_k) = -\beta\Delta\Omega^0(V_k) \left(1 + 0,6\gamma^3 - 0,14\gamma^{7/2}\right). \quad (51)$$

Выражение перед скобками соответствует обычной корреляционной поправке к термодинамическому потенциалу $-\beta\Delta\Omega^0(V_k)$.

В противоположном случае больших γ получается выражение, не переходящее асимптотически в обычную корреляционную поправку $-\beta\Delta\Omega^0(V_k)$:

$$-\beta\Delta\Omega(\Phi_k) = -\beta\Delta\Omega^0(V_k)\gamma^{-1/2} \times \left[C_1 + \left(C_2 \ln \gamma + C_3 \gamma^{-1/4}\right)\right]. \quad (52)$$

Значения констант критичны к коэффициентам $q_0/n^{1/3}$ и α в (49); так, при $q_0/n^{1/3} = 2$ и $\alpha = 4$ выражение в квадратных скобках приближённо равно $0,5 + 0,6 \ln \gamma + 0,4\gamma^{-1/4}$. При плотностях, когда эта поправка существенно отличается от полученной в (48), она перестаёт быть малой по сравнению с идеальными слагаемыми и начинает влиять на ионизационное равновесие, что, в свою очередь, через концентрацию заряженных частиц, влияет на значение данного вклада. По-видимому, для вычисления корреляционного вклада заряженных частиц, взаимодействующих по псевдопотенциалу, должна быть разработана самосогласованная процедура.

На рис. 7 приводится корреляционная поправка к термодинамическому потенциалу Гиббса (поправка к давлению), полученная с помощью молекулярно-динамического моделирования (Эбелинг, Норман, А. Валуев, И. Валуев, 1999) с использованием псевдопотенциала (50) при плотностях, соответствующих переходу от умеренной к сильной неидеальности, и для сравнения дебаевская поправка (кривая 1). Приводятся поправка, вычисленная как корреляционный вклад с учётом ограничения волнового вектора поляризации ((48), кривая 2), и асимптотики модифицированного корреляционного вклада в псевдопотенциальной модели для малых (51) и больших (52) значений γ . Сравнение показывает, что молекулярно-динамическое вычисление корреляционного вклада при малых γ совпадает с (48), далее с ростом γ следует по асимптотике модифицированного корреляционного вклада,

а ещё дальше — отклоняется в сторону его уменьшения согласно асимптотике при больших γ .

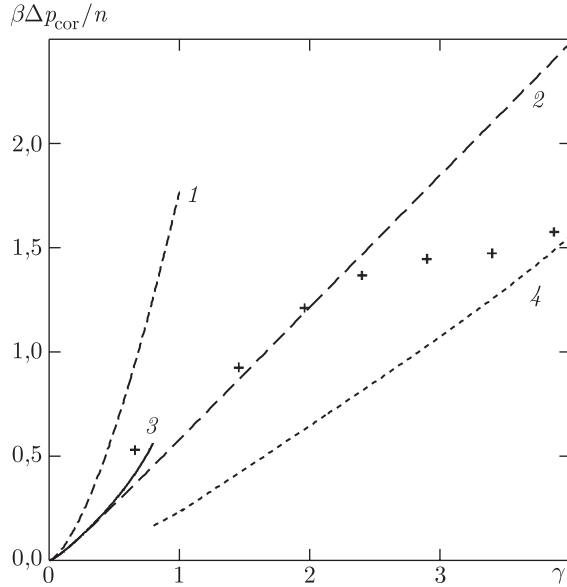


Рис. 7. Корреляционная поправка к давлению: 1 — Дебай–Хюккель; 2 — (25); 3, 4 — асимптотики модифицированного корреляционного вклада в псевдопотенциальной модели: 3 — для не очень больших значений γ (28), 4 — для очень больших значений γ (29). Крестики — данные молекулярно-динамического эксперимента (из книги Зеленер, Норман, Филинов, 1981)

VII.4.3. Корреляционный и вириальный вклады. Аналитические и численные результаты. Выражение для давления симметричной (по зарядам) плазмы в автомодельном приближении записывается в виде

$$\beta p = n_e + n_i + (\beta p)_A + (\beta \Delta p)_{\text{cor}} + (\beta \Delta p)_q^{\text{ee}} + (\beta \Delta p)_q^{\text{ei}}. \quad (53)$$

Все связанные состояния с $n < n^0$ учтены в $(\beta p)_A$. Корреляционный вклад $(\beta \Delta p)_{\text{cor}}$ вычисляется с использованием (34), численно или аналитически. Вириальные квантовые поправки $(\beta \Delta p)_q^{\text{ee}}$ и $(\beta \Delta p)_q^{\text{ei}}$ могут быть вычислены с помощью вириальной функции при больших значениях борновского параметра (определяющим оказывается вклад $O(\xi^2)$). Слагаемое $(\beta \Delta p)_q^{\text{ii}}$ отсутствует, так как считается, что рассеяние положительных зарядов друг на друге классично. Слагаемые, кубичные по ξ или по заряду отдельных компонентов, в симметричной плазме опущены. Последние три слагаемые выражения можно рассматривать как неидеальный вклад $(\beta \Delta p)_{\text{неид}}$.

Слагаемое $(\beta \Delta p)_{\text{cor}}$ вычисляется следующим образом. Из выражения для корреляционной энергии (48) находится корреляционная поправка к свободной энергии ΔF_{cor} интегрированием термодинамического соотношения $U_{\text{cor}} d\beta = d(\beta \Delta F_{\text{cor}})$ с учётом предельного при $\beta \rightarrow 0$ условия обращения в нуль составляющей ΔF_{cor} :

$$\beta \Delta F_{\text{cor}} = \frac{4}{3} \pi^{-2} N \{ [\ln(1 + \pi\gamma) - \pi\gamma] - 2(\pi\gamma)^{3/2} \text{arccctg} \sqrt{\pi\gamma} \}, \quad (54)$$

или $\beta \Delta F_{\text{cor}}/N = (4/3) \pi^{-2} G(\pi\gamma)$, где

$$G(x) = [\ln(1 + x) - x] - 2(x)^{3/2} \text{arccctg} \sqrt{x}.$$

Тогда корреляционная поправка к давлению

$$(\beta \Delta p)_{\text{cor}} = -\frac{\partial \beta \Delta F_{\text{cor}}}{\partial V} = -\frac{4}{3} \pi^{-2} N G'(\pi\gamma) \frac{\partial(\pi\gamma)}{\partial V}.$$

Подставляя

$$\frac{\partial(\pi\gamma)}{\partial V} = -\frac{\pi\gamma}{3V} \quad \text{и} \quad G'(x) = -3\sqrt{x} \text{arccctg} \sqrt{x},$$

получаем

$$(\beta \Delta p)_{\text{cor}} = -\frac{4}{3} \pi^{-2} n (\pi\gamma)^{3/2} \text{arccctg}(\pi\gamma)^{1/2}. \quad (55)$$

Поправки $(\beta \Delta p)_q^{\text{ee}}$ и $(\beta \Delta p)_q^{\text{ei}}$ находятся в первом приближении по обратному борновскому параметру. Для электрон-ионного взаимодействия эта поправка определяется вкладом в вириальную функцию $[O(\xi^2)]^{\text{ei}} \cong -(\sqrt{\pi}/4)\xi^2$. Для электрон-электронного взаимодействия учитывается и обменное слагаемое, а также тот факт, что в борновский параметр для относительного движения электронов входит вдвое меньшая приведённая масса. Приведём вклад $[O(\xi^2)]^{\text{ee}}$ в вириальную функцию электрон-электронного взаимодействия: $[O(\xi^2)]^{\text{ee}} \cong -(\sqrt{\pi}/16) \cdot (1 + \ln 2)\xi^2$. Складывая эти слагаемые (с учётом коэффициента 2 для электрон-ионного взаимодействия и учитывая, что плазма симметрична и однозарядна, $n_e = n_i = n$), получаем, что

$$(\beta \Delta p)_q^{\text{ee}} + (\beta \Delta p)_q^{\text{ei}} \cong \pi^{3/2} [1 + 2^{-3/2}(1 + \ln 2)] \times \times \beta^3 e^6 \xi^{-1} n^2. \quad (56)$$

Приведённые выражения для неидеальных вкладов в давление позволяют с помощью термодинамических соотношений получить и соответствующие неидеальные поправки для энергии $(\beta \Delta E)_{\text{неид}}$. Кроме того, формально можно получить неидеальную поправку к свободной энергии $(\beta \Delta F)_{\text{неид}}$ и снижение потенциала ионизации:

$$(\beta \Delta I)_{\text{неид}} = \frac{\partial \ln(\beta \Delta F)_{\text{неид}}}{\partial \ln n}.$$

На рис. 8 представлены примеры расчётов давления, энергии и изменения потенциала ионизации для трёх значений борновского параметра и результаты расчётов, выполненных методом Монте Карло (раздел VII.1.2) (Зеленер, Норман, Филинов, 1982) для универсальной псевдопотенциальной модели. Эта модель учитывает парные кванто-

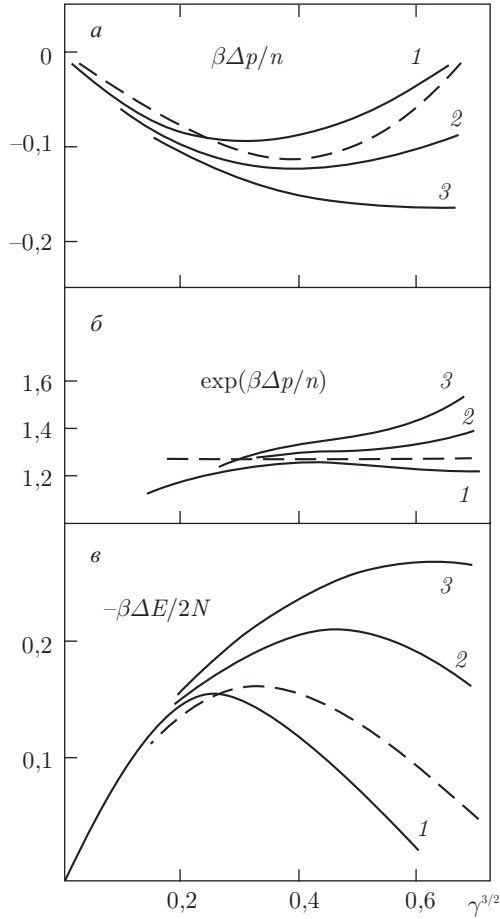


Рис. 8. Расчёты неидеальной поправки к давлению (а), изменению потенциала ионизации (б) и энергии (в) для трёх значений борновского параметра: 1 — $\xi = 4$, 2 — $\xi = 6$, 3 — $\xi = 10$ (Каклюгин, Норман, 1987) и результаты расчётов, выполненных методом Монте-Карло (раздел VII.1.2) (Зеленер, Норман, Филинов, 1982) для универсальной псевдопотенциальной модели (штриховые кривые)

вые эффекты, в том числе вклад атомов, а метод Монте-Карло позволяет точно учесть кулоновский вклад и классическую локализацию. Результаты, представленные на рис. 8, свидетельствуют об удовлетворительном согласии двух подходов и о надёжности полученных аналитических выражений в неидеальной области.

VII.5. Термодинамические свойства неидеальной плазмы

VII.5.1. Свободная энергия и ионизационное равновесие в неидеальной плазме.

Перейдём от давления к свободной энергии $F(V, T, N)$, производные которой определяют все термодинамические величины. Проинтегрировать уравнение $p = -\partial F(V, T, N)/\partial V$ непосредственно не удастся. Неидеальные слагаемые в (53) позволяют это сделать (для корреляционного слагаемого результат этой процедуры — выражение (54)), однако идеальные вклады в свободную энергию,

$$F_{e,i,A} = -N_{e,i,A} T \ln \left[\frac{eV}{N_{e,i,A}} \left(\frac{m_{e,i,A} T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \Sigma_{e,i,A} \right], \quad (57)$$

требуют обсуждения.

Выражение $(\beta p)_A$ интерпретируется как вклад атомов, равный $8\pi^{3/2} n_e n_i \lambda_{e,i}^3 \Sigma_A$, и считается идеальным. Воспользоваться предельными переходами к идеальной атомной (молекулярной) системе (предел низких температур) или идеальной полностью ионизованной плазме (предел высоких температур) нельзя, так как эти компоненты при изменении температуры переходят друг в друга.

Альтернативой этому становится процедура, которую удастся довести до конечных выражений; построим выражение для свободной энергии, построенная следующим образом. Для каждого из первых трёх вкладов (53) (электроны, ионы и атомы с концентрациями n_e , n_i и n_A) записываются слагаемые вида (57), которые, как необходимо для определения свободной энергии, выражены через объём системы V и полные количества частиц N_e , N_i и N_A , соответственно. Вводя степень ионизации α и полное число тяжёлых частиц N_0 , эти величины можно выразить через одну независимую переменную N или α и параметр N_0 : $N = N_e = N_i = \alpha N_0$, $N_A = (1 - \alpha) N_0$. Однако значение α или N не может быть непосредственно определено из выражения типа (53). Для их определения следует вспомнить, что это выражение было получено в результате разделения матрицы плотности Блоха на слагаемые с определённым числом связанных и свободных частиц и выделения максимального слагаемого (см. выражение (14) или (32)). Условие максимальности выделяемого слагаемого, $\partial F(V, T, N)/\partial N = 0$, определяет значения этих

величин:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\beta F(V, T, N)]}{\partial N} = & \left\{ \ln \left(\frac{n_e n_i}{n_A} \right) + \right. \\ & + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{m_A}{m_e m_i} \frac{2\pi \hbar^2}{T} \right] + \ln \left[\frac{\Sigma_A}{\Sigma_e \Sigma_i} \right] \left. \right\} + \frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln N_A} - \\ & - \frac{\partial \ln \Sigma_i}{\partial \ln N_i} + \left(\frac{\partial[\beta F(V, T, N)]}{\partial N} \right)_{\text{cor}} + \\ & + \frac{\partial \beta F_q(V, T, N)}{\partial N} = 0. \quad (58) \end{aligned}$$

Равенство нулю отдельно слагаемых в фигурных скобках приводит к уравнению Саха для идеальной плазмы. Последние два слагаемых представляют собой вклад в ионизационное равновесие, обеспечиваемый корреляционной поправкой и квантовой частью вириального слагаемого. Вычисление корреляционной поправки приводит к выражению

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial[\beta F(V, T, N)]}{\partial N} \right)_{\text{cor}} = & \frac{4}{3} \pi^{-2} G(\pi \gamma) + \\ & + \frac{4}{3\pi} G'(\pi \gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial \ln N} = \frac{4}{\pi^2} \left\{ \frac{\ln[(1+x)-x]}{3} - \right. \\ & \left. - (x)^{3/2} \operatorname{arccctg} \sqrt{x} \right\} \Big|_{x=\pi \gamma}. \quad (59) \end{aligned}$$

Квантовую вириальную поправку можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial[\beta F(V, T, N)]}{\partial N} \right)_q = \pi^{3/2} [1 + 2^{-3/2}(1 + \ln 2)] \cdot \frac{\gamma^3}{\xi}. \quad (60)$$

Наконец, оставшиеся слагаемые (58), содержащие логарифмические производные статистических сумм, учитывают ограничение числа уровней, зависящее от концентрации заряженных частиц, рассмотренное в п. 3.3.

VII.5.2. Уравнения состояния. Сопоставление с экспериментом. Собирая вместе выражения, полученные в п.п. 4 и 5 для простейшего случая однозарядной плазмы, выпишем уравнения состояния и ионизационного равновесия, позволяющие связать степень ионизации плазмы и давление с температурой и полной концентрацией атомных частиц ($n_0 = n_A + n_i$):

$$\begin{aligned} \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \frac{n_0 n_A}{n_e n_i} \equiv C(\alpha, \xi, \gamma_0) = \\ = n_0 \left(\frac{2\pi \beta \hbar^2}{m_e} \right)^{3/2} \left[\frac{\Sigma_A}{2\Sigma_i} \right] \exp A(\alpha, \xi, \gamma_0), \quad (61) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta p = n_A + n_e + n_i + (\beta \Delta p)_{\text{cor}} + (\beta \Delta p)_q = n_0(1 + \\ + \alpha) + (\beta \Delta p)_{\text{неид}}(\alpha, \xi, \gamma_0). \quad (62) \end{aligned}$$

В предыдущих параграфах использовался параметр неидеальности $\gamma = \beta e^2 (2n)^{1/3}$; в этих выражениях и далее мы будем использовать обозначение $\gamma = \alpha^{1/3} \gamma_0$; $\gamma_0 = \beta e^2 (2n_0)^{1/3}$. В выражениях (61), (62) явно выделены факторы и слагаемые, обеспечивающие учёт неидеальности: $\exp A(\alpha, \xi, \gamma_0)$ и $(\beta \Delta p)_{\text{неид}}(\alpha, \xi, \gamma_0)$. Они определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} A(\alpha, \xi, \gamma_0) = \\ = (1 - \alpha^{-1}) \frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln \alpha} + \frac{4}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{3} [\ln(1+x) - x] - \right. \\ \left. - (x)^{3/2} \operatorname{arccctg} \sqrt{x} \right\} \Big|_{x=\alpha^{1/3} \pi \gamma_0} + \\ + [1 + 2^{-3/2}(1 + \ln 2)] \cdot \alpha \pi^{3/2} \cdot \frac{\gamma_0^3}{\xi}, \\ (\beta \Delta p)_{\text{неид}}(\alpha, \xi, \gamma_0) = (\beta \Delta p)_{\text{cor}} + (\beta \Delta p)_q = \\ = -\frac{4}{3} \pi^{-1/2} n_0 (\alpha \gamma_0)^{3/2} \operatorname{arccctg}(\pi \alpha^{1/3} \gamma_0)^{1/2} + \\ + \frac{\pi^{3/2}}{2} [1 + 2^{-3/2}(1 + \ln 2)] \cdot \alpha^2 n_0 \gamma_0^3 \xi^{-1}. \end{aligned}$$

Пользоваться этими выражениями надлежит следующим образом. Пусть задана плазма с концентрацией атомных (тяжёлых частиц) n_0 и температурой T . Вначале определяется её степень ионизации $\alpha = [(C(\alpha, \xi, \gamma_0) + 0,25)^{1/2} - 0,5] / C(\alpha, \xi, \gamma_0)$, причём в качестве нулевого приближения для правой части (61) используется величина $C(\alpha, \xi, \gamma_0)$ в идеальном приближении (полагая $A(\alpha, \xi, \gamma_0) = 0$, $n^0 = (\beta m/2)^{1/2} e^2 / \hbar$). Далее по значениям α и γ_0 определяется $A(\alpha, \xi, \gamma_0)$ и определяется правая часть (61) в следующем приближении. По новому значению $C(\alpha, \xi, \gamma_0)$ вычисляется новая величина α и т.д. Основная сложность состоит в определении $\partial \ln \Sigma_A / \partial \ln \alpha$. Для определения максимума по огибающей (рис. 5), достаточно положить

$$\frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \ln \alpha} = \frac{\partial \ln \Sigma_A}{\partial \varepsilon_0(\alpha)} \frac{\partial \varepsilon_0(\alpha)}{\partial \ln \alpha},$$

где под $\varepsilon_0(\alpha)$ понимается граница непрерывного спектра, определяемая соотношением (43). После определения степени ионизации определяют давление и другие термодинамические величины.

Приведём примеры использования такой процедуры и сравнения результатов с экспериментальными данными. Выбраны условия, при которых степень ионизации достаточно высока ($> 10\%$). Калорическое уравнение состояния для цезия представлено на рис. 9 а и б, из которых

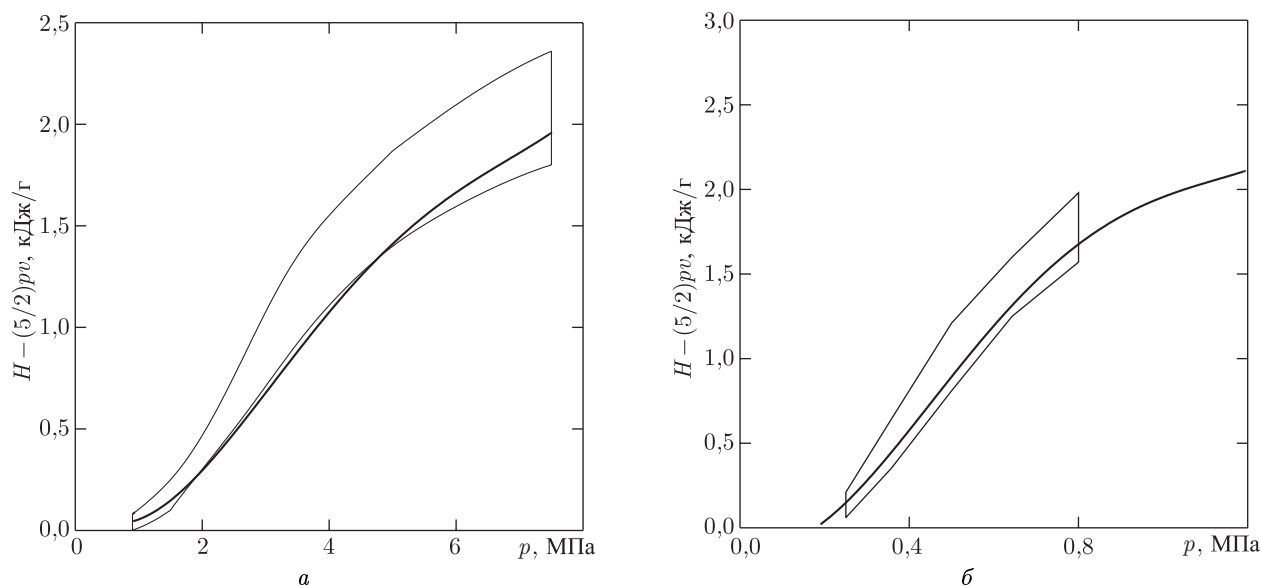


Рис. 9. Калорическое уравнение состояния плазмы цезия для $v = 200 \text{ см}^3/\text{г}$ (a) и $v = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$ (b). Тонкой линией ограничено поле экспериментальных данных

видно, что расчёты с учётом щели в энергетическом спектре хорошо согласуются с результатами измерений почти во всём исследованном диапазоне. Полное согласие с экспериментом (рис. 9 a) достигается за счёт учёта взаимодействия заряд-атом. При более низких и более высоких давлениях, когда ионизации либо почти полная, либо небольшая, это взаимодействие незначительно.

Для термического уравнения состояния (рис. 10) согласие теории с экспериментом может быть обеспечено в рамках различных подходов (Эбелинг и др., 1992). Это можно объяснить тем, что экспериментальные и теоретические поверхности $H(p, V)$ в этой области температур почти параллельны друг другу. Соответственно этому согласие с экспериментом даёт подход как с учётом щели, так и без него.

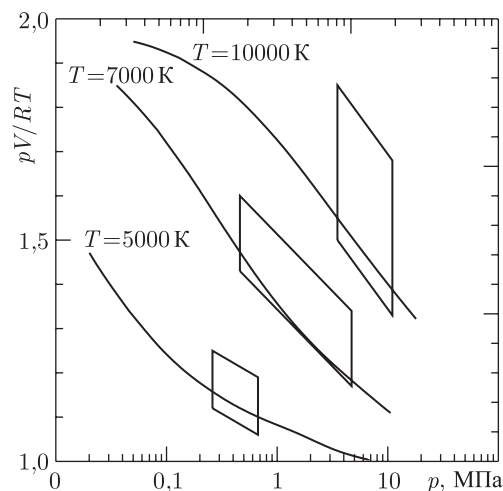


Рис. 10. Термическое уравнение состояния плазмы цезия для различных температур. Выделено поле экспериментальных данных (Каклюгин, Норман, 1999, 2000)

Имеет место также и согласие с экспериментом для инертных газов (табл. 1). Возбуждённые состояния практически отсутствуют в аргоне, а в цезии они увеличивают статистическую сумму вдвое, поэтому ограничение статистической суммы для аргона менее существенно. Вклады $(\beta\Delta p)_{\text{cor}}$ и $(\beta\Delta p)_q$ играют заметную роль для обоих элементов. Непосредственный вклад локализованных электронов мал для любых элементов, однако существенным оказывается связанное с локализацией изменение ионизационного равновесия.

Таким образом, получает объяснение предположение (Ломакин, Фортов, 1972), что экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в сильно сжатой плазме возбуждённые состояния не вносят вклада в статистическую сумму, а во взаимодействии свободных зарядов существует дополнительное отталкивание.

Зависимость ограничения статистической суммы атомов от концентрации зарядов необходимо также учитывать при рассмотрении термодинамической устойчивости.

VII.5.3. Термодинамика однокомпонентной плазмы. Предлагаемое в разделе 2.3. «грубое разделение» взаимодействия на V_1 и V_2 позволяет в случае однокомпонентной плазмы получить исчерпывающее решение термодинамической задачи в рамках такой модели для любых значений параметра неидеальности плазмы (Каклюгин, 2001). Неидеальные вклады в свободную энергию (в пересчёте на одну частицу; $N = nV$, V — объём),

$$\frac{\beta(F - F_{\text{ид}})}{N} = nB(T) = n[B_1(T) + B_2(T)], \quad (63)$$

обусловленные составляющими V_1 и V_2 , будем считать аддитивными. Вклад $B_1(T)$ получим прямым интегрированием:

$$B_1(T) = \frac{1}{2} \int [1 - \exp(-\beta V_1(r))] d^3r. \quad (64)$$

Выражение для вклада $nB_2(T) = \beta \Delta F_{\text{cor}}/N$ получим из соответствующего вклада во внутреннюю энергию $\beta \Delta U_{\text{cor}}/N$ (см. п. 4.1) с помощью термодинамического соотношения. Ограничивая сверху при интегрировании волновые вектора, $k < q_0 = An^{1/3}$ (как в конкретном примере «грубого разделения» в разделе 2.3), запишем

$$\frac{\Delta U_{\text{cor}}}{N} = -\frac{2}{\pi} n^{1/3} e^2 \sqrt{\pi\gamma} \operatorname{arccotg} \left[\frac{2}{A} \sqrt{\pi\gamma} \right]. \quad (65)$$

Интегрируя термодинамическое соотношение $\beta \Delta U_{\text{cor}}/N = (\partial/\partial \ln \beta)(\beta \Delta F_{\text{cor}}/N)$, найдём выражение, аналогичное полученному в п. 4.1:

$$\frac{\beta \Delta F_{\text{cor}}}{N} = \frac{2}{3\pi^2} \left\{ \frac{A^3}{8} \ln \left[1 + \frac{4\pi\gamma}{A^2} \right] - \frac{\pi\gamma A}{2} - 2(\pi\gamma)^{3/2} \operatorname{arccotg} \left[\frac{2}{A} \sqrt{\pi\gamma} \right] \right\}. \quad (66)$$

Рассмотрим модель однокомпонентной плазмы, представляющую собой неидеальную систему классических частиц, взаимодействие которых описывается кулоновским потенциалом с учётом компенсирующего фона U_0 . В этом случае неиде-

альная часть свободной энергии (63) представляется в виде

$$\begin{aligned} \frac{\beta(F - F_{\text{ид}})}{N} &= \beta U_0 + nB_1(T) + \frac{\beta \Delta F_{\text{cor}}}{N} = \\ &= nB^*(T) + \frac{\beta \Delta F_{\text{cor}}}{N}. \end{aligned} \quad (67)$$

Первое слагаемое (67) (энергию в компенсирующем поле) включим в $B_1(T)$ и запишем в виде интеграла от $V_1(r)$ по r (он обеспечит вклад $nB^*(T)$); при вычислении ΔF_{cor} компенсирующий фон не участвует в поляризации. Положим $V_1(r) = e^2 An^{1/3} G(rAn^{1/3})$, тогда

$$\begin{aligned} nB^*(T) &= 2\pi A^{-3} \times \\ &\times \int x^2 [1 - \exp(-A\gamma G(x)) - A\gamma G(x)] dx = D(\gamma). \end{aligned} \quad (68)$$

Это вклад, определяемый короткодействующей компонентой взаимодействия V_1 . Для функции $G(x)$ в форме (19а) он зависит только от γ ; эта функциональная зависимость $D(\gamma)$ представляет собой трансцендентную функцию, определяемую интегральным представлением (68), и может быть определена численным интегрированием. Мы предложим более простое аналитическое (интерполяционное) выражение для функции $D(\gamma)$, обладающее асимптотиками при $\gamma \rightarrow \infty$ и $\gamma \rightarrow 0$, совпадающими с асимптотиками функции $D(\gamma)$ и хорошо воспроизводящее $D(\gamma)$ в промежуточной области. При малых значениях γ от экспоненты оставляем только квадратичный член:

$$D(\gamma) = -\frac{\pi}{A} \gamma^2 \int x^2 G^2(x) dx \cong -0,5058 \frac{\pi}{A} \gamma^2. \quad (69)$$

При больших значениях γ главным в квадратных скобках в (68) становится последнее слагаемое — первое от γ не зависит, второе (там, где $V_1(r)$ не обращается в нуль) — очень мало:

$$D(\gamma) = -\frac{2\pi}{A^2} \gamma \int x^2 G(x) dx \cong -0,5275 \frac{2\pi}{A^2} \gamma. \quad (70)$$

Для всех значений γ можно предложить выражение $nB^*(T) \sim A^{-1} \gamma^2 / (\alpha_1 + Z(\gamma A) + \alpha_2 A\gamma)$, где α_1 и α_2 соответствуют (69) и (70), причём функция $Z(x)$ мала по сравнению с α_1 при малых x , а при больших γ — по сравнению с $\alpha_2 x$ (например, $Z(x) \sim x^\xi$, $0 < \xi < 1$). Вычисления при различных значениях γA показывают, что хорошее согласие имеет место при интерполяционной зависимости $Z(x) = 0,39\sqrt{x}$. Окончательно получим

$$D(\gamma) \cong -\frac{(\pi/A)\gamma^2}{1,98 + 0,39\sqrt{A\gamma} + 0,95A\gamma}. \quad (71)$$

Теперь, выбрав конкретное значение величины A , определим термодинамические функции однокомпонентной плазмы из выражений (66) и (71) для составляющих свободной энергии. Поляризационное приближение (Климонтович, 1997, 1999) подразумевает участие многих частиц в корреляциях их положений, определяется длинноволновой частью спектра и выделяет границу, с которой плазма может рассматриваться как сплошная среда. Границу спектра $q_0 = An^{1/3}$ можно оценить, приравняв количество спектральных компонент вектора поляризации плазмы числу степеней свободы системы N частиц. Учитывая лишь степени свободы продольных смещений (т.е. поля смещений, коллинеарных волновым векторам пространственной зависимости смещений), приводящих к изменению средней плотности заряда, получим $A = (3\pi^2)^{1/3} \cong 3,1$.

Результаты численных экспериментов (DeWitt, Slattery, 1999) с которыми надлежит сравнить полученные выражения для неидеальных составляющих предлагаемой модели, получены в виде значений энергии для больших γ . Для того, чтобы обеспечить сравнение с этими результатами, из выражения для вклада короткодействия в свободную энергию (71) получим аналогичный вклад во внутреннюю энергию $\Delta U^*/N$ (переход, обратный переходу от (65) к (66) для ΔU_{cor}). Так как $nB^*(T) = D(\gamma)$ зависит от температуры только через γ , соответствующее термодинамическое соотношение запишется в виде $\Delta U^*/N = (\partial\gamma/\partial\beta)(\partial D(\gamma)/\partial\gamma)$. Соответственно, получим

$$\frac{\beta\Delta U^*}{N} \cong -\frac{\gamma^2}{A} \times \frac{3,2 + 0,76A\gamma + 0,47\sqrt{A\gamma}}{1 + 0,4\sqrt{A\gamma} + A\gamma + 0,19(A\gamma)^{3/2} + 0,23A^2\gamma^2}. \quad (72)$$

На рис. 11 приведена зависимость от γ неидеальной составляющей энергии системы частиц одинакового заряда в виде суммы вкладов (65) и

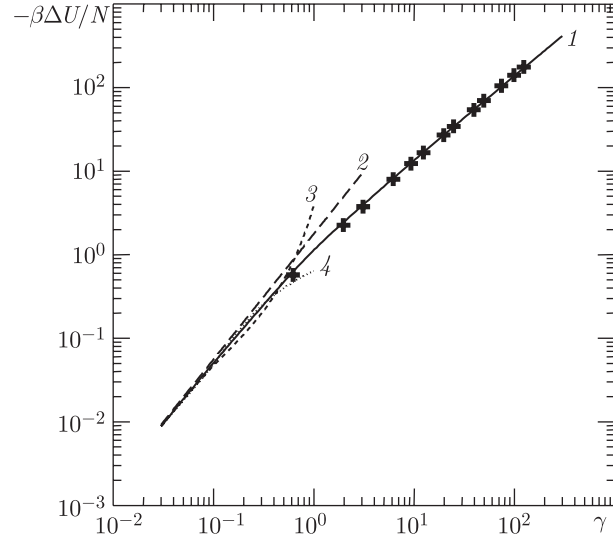


Рис. 11. Неидеальный вклад в энергию однокомпонентной плазмы: 1 — (72) (Каклюгин, 2001, 2002); 2 — дебаевская энергия; 3 — (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968); 4 — (Красников, 1967, 1977); крестики — (DeWitt, Slattery, 1999)

(72) вместе с результатами численного моделирования (DeWitt, Slattery, 1999) (отдельные точки). Результаты этих численных экспериментов, выполненных методом Монте Карло, на данный момент представляются наиболее надёжными. На этом же рисунке приводятся и кривые, соответствующие результатам разложения (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) для случая однокомпонентной плазмы, причём отдельно приведён график дебаевской (корреляционной) поправки ($\sim \gamma^{3/2}$, кривая 2) и результат, включающий также и вириальные слагаемые $\sim \gamma^3$ и $\sim \gamma^3 \ln \gamma$ (кривая 3). Результаты предложенной здесь модели (кривая 1) хорошо воспроизводят как разложения при малых γ , так и расчёты (DeWitt, Slattery, 1999) при больших γ (подчеркнём, что в качестве значения A была использована приведённая выше независимая оценка, а не результат подбора для наилучшего согласия).

Отметим, что характер кривых 2, 3 и 4 подтверждает асимптотический характер разложения (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) и кризис дебаевского описания плазмы, начиная с $\gamma \sim 0,4$. Действительно, пока значения γ не превышают нескольких сотых, влияние дебаевской поправки может считаться исчерпывающим. При $\gamma \sim 0,05$ – $0,1$ становится ясно, что кривую 2 необходимо подправить, чтобы она сохранила направление на точки (DeWitt, Slattery, 1999), и при $\gamma \sim 0,1$ эту задачу хорошо выполняет слагаемое $\sim \gamma^3 \ln \gamma$. Однако уже при $\gamma \sim 0,2$ кривая слишком сильно отклоняется вниз, и становится важ-

ным следующее слагаемое $\sim \gamma^3$. Следующее слагаемое разложения $\sim \gamma^{9/2} \ln \gamma$ может быть получено с большим трудом, оно вместе с вкладом $\sim \gamma^{9/2}$ (кривая 4) компенсируют изгиб кривой 3, но лишь незначительно расширяет область справедливости разложения. Трудно ожидать, что будут получены следующие члены разложения, но даже в этом случае «веер» разброса значений энергии в результате учёта последовательных слагаемых разложений по γ не уйдёт на рис. 11 вправо от $\gamma \sim 0,4$.

Полученная зависимость свободна от этих недостатков и, по-видимому, обладает равномерной точностью во всём интервале значений γ . Отметим, что при малых γ полученный результат ((65) и (72) для энергии или (66) и (71) для свободной энергии) не воспроизводит разложение из работы (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968) за исключением главного дебаевского слагаемого. После совпадающего слагаемого $\sim \gamma^{3/2}$ вместо слагаемых $\sim \gamma^3, \sim \gamma^3 \ln \gamma$ появятся слагаемые $\sim \gamma^2, \sim \gamma^{5/2}, \dots$ Это является очевидным следствием грубого разбиения V на V_1 и V_2 и не может считаться недостатком: там, где поправки $\sim \gamma^3, \sim \gamma^3 \ln \gamma$ существенны и правильны, они достаточно успешно численно воспроизводятся поправками $\sim \gamma^2, \sim \gamma^{5/2}, \dots$ данной модели; при меньших γ поправки (как полученные последовательно (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968), так и в данной модели) несутся, при больших γ разложения не работают, и рассматривать эти слагаемые уже не имеет смысла.

VII.5.4. Термодинамика двухкомпонентной плазмы. Рассмотрим кратко двухкомпонентную плазму без рассмотрения ионизационного равновесия, $N = N_e = N_i$, $n = n_e = n_i$ (е и i — электронные и ионные индексы); A_0 и γ_0 соответствуют электронной плотности n (Каклюгин, 2001). Вклад $\beta \Delta F_{\text{cor}}/N$ имеет тот же вид, что для однокомпонентной плазмы (с учётом суммирования поляризации и подстановки $A = 2^{1/3} A_0$). Формальные трудности вычисления $nB(T) = n[B_{ee}(T) + 2B_{ei}(T) + B_{ii}(T)]$, связанные с расходимостью B_{ei} в форме (64), могут быть преодолены с использованием псевдопотенциальной модели (Зеленер, Норман, Филинов, 1981). Для $\gamma^2 < \beta R\gamma$ результат вычислений нечувствителен к форме псевдопотенциала — вклад $nB(T) = 8\pi A^{-3} \int x^2 [1 - \text{ch}(A\gamma G(x))] dx$ с точностью до 3-го порядка по G можно вычислить обрезанием интеграла снизу на $x \sim \lambda \sim \hbar(mT)^{-1/2}$.

Основная часть $nB(T)$, зависящая от λ , оказывается малой, $\sim C\lambda \sim \hbar$. Мы не будем определять величину C более точно, возьмём её вместе с обменными и другими квантовыми поправками из (Веденов, Ларкин, 1959–1960; Копышев, 1968),

а оставшуюся часть $nB(T)$ оценим аналитически, заменив $G(x) \cong x^{-1} - 0,5$. Суммируя с $\beta \Delta F_{\text{cor}}/N$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\beta(F - F_{\text{ид}})}{N} &\cong 0,484 \ln(1 + 1,65\gamma_0) - 0,80\gamma_0 - \\ &- 2,04\gamma_0^{3/2} \text{arctg}(1,28\sqrt{\gamma_0}) - 2,13\gamma_0^2 + \\ &+ 3,06\gamma_0^3(\beta R\gamma)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (73)$$

Анализ изотермических зависимостей давления от удельного объёма (рис. 12) показывает наличие двухфазной области при температурах ниже $\sim R\gamma/30$ (это позволяет оценить критическую температуру ~ 5000 K). Подчёркнём, что этот результат не может быть отнесён к плазме конкретного вещества — при столь низких температурах и высоких плотностях зарядов модель двухкомпонентной плазмы вряд ли может быть отнесена к какому-либо реальному веществу (кроме как — с определённой натяжкой — к щелочным металлам).

VII.5.5. Неравновесная плазма. Выражения (44)–(46) справедливы для тех случаев, когда для характеристики уровня статистического возбуждения всех степеней свободы плазмы существует единый энергетический параметр — темпе-

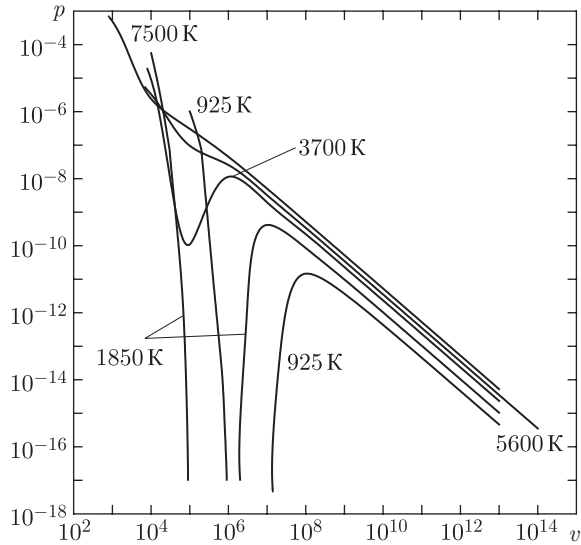


Рис. 12. Изотермы давления для модели двухкомпонентной плазмы для различных температур (объём приведён в кубических боровских радиусах на один электрон) (Каклюгин, 2001, 2002)

ратура. Однако существуют случаи, когда система не находится в равновесии, и различные степени свободы системы (при условии, что обмен энергиями между ними затруднён) могут находиться

Таблица 1

Элемент	параметры плазмы		v , см ³ /г		H , 10 ¹⁰ эрг/г	
	p , кбар	T , К	эксперимент	теория	эксперимент	теория
Ag	1,63	23 000	39,1±4	38,6	28,0±1,4	28,9
Ag	1,59	23 000	41,4±4	40,6	27,6±1,4	29,4
Ag	1,59	22 000	41,8±4	38,7	27,6±1,4	26,9
Ag	5	21 000	10,5±1,1	9,89	16,4±0,8	17,4

в лишь частичном термодинамическом равновесии и характеризоваться различными параметрами.

Так, в частично ионизованной низкотемпературной плазме (например, разрядной) обычна ситуация, когда тяжёлые частицы (атомы, ионы) находятся в тепловом равновесии со стенками сосуда, а электроны — нет. Их средняя энергия определяется условием баланса энергии, передаваемой им от разгоняющего их поля и отдаваемой ими тяжёлым частицам (и далее стенкам). В силу малости отношения масс электрона и тяжёлых частиц передача энергии между ними затруднена, и электроны и тяжёлые частицы характеризуются разными средними энергиями (или, если считать, что они находятся между собой в тепловом равновесии — температурами). В этом случае корреляционная энергия представляет собой сумму выражений типа (46) с разными температурами.

Бывают и иные ситуации. Так, например, в плазме коллективные степени свободы (плазменные волны) могут быть возбуждены нетепловым способом. Если принять, что для такой выделенной моды существует своё тепловое распределение с температурой $T_1 \gg T$, то отсюда следует также и то, что для вклада в выражение (45) имеет место оценка $\sim T_1 [1 - 1/\varepsilon(\mathbf{k}, 0)]$, причём диэлектрическую проницаемость ε следует рассматривать при температуре T_1 . Существенное превышение энергии этой моды (над T) приводит тому, что величина $T_1 [1 - 1/\varepsilon(\mathbf{k}, 0)]$ перестаёт зависеть от температуры и обращается в $4\pi n_e e^2/k^2$. Вклад для этих k в U (см. (45)) практически совпадёт с U_0 , что приведёт к тому, что эта мода практически выпадет из $U_{\text{сог}}$, уменьшая её абсолютное значение. Чем сильнее возбуждены нетепловые плазменные волны, тем в большей степени уменьшится абсолютное значение $U_{\text{сог}}$, тем в большей степени (по крайней мере, для корреляций поля-частицы) плазма будет идеальной.

Отметим, что плазменные волны с малыми значениями волновых векторов имеют наименьшие декременты затухания и, соответственно, большее время могут оставаться с энергиями, существенно превышающими тепловую.

Другим фактором, играющим существенную роль в неравновесной неидеальной плазме, является ширина щели в спектре и связанное с ней ограничение статистической суммы. Отметим, что, с одной стороны, увеличение амплитуды плазменных колебаний приведёт к увеличению ширины щели, с другой — как было указано выше, основными неравновесными полями будут поля плазменных волн с малыми значениями волновых векторов, а основными колебаниями, разрушающими связанные состояния, являются поля волн с большими значениями волновых векторов (Цытович, 2000; раздел III.2.6; Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том). Это говорит в пользу того, что при качественно понятном увеличении щели его количественное описание должно существенным образом учитывать механизм конкретного возбуждения неравновесности.

Отметим, что тенденция увеличения ширины щели, просматриваемая при рассмотрении щели в электронном спектре плазмы, в противоположность тенденции, наблюдаемой при рассмотрении флуктуаций электрических полей, указывает на кажущееся увеличение степени неидеальности плазмы (чем сильнее возбуждены нетепловые плазменные волны, тем в большей степени электронный спектр плазмы соответствует плазме с большим значением параметра неидеальности).

Список литературы

1. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
2. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1981. — 186 с.
3. Эбелинг В., Крефт В., Кремн В. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдых телах. — М.: Мир, 1979. — 262 с.
4. Ebeling W., Forster A., Fortov V.E., Gryaznov V.K., Polishchuk A.Ya. Thermophysical properties of hot dense plasmas. Teubner-Texte zur physik. Bd. 25. — Stuttgart: Teubner, 1992.

© А.С. Каклюгин, Г.Э. Норман

Раздел VIII

ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ МОДЕЛЬ НЕИДЕАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Введение

Данная статья посвящена исследованию термодинамических свойств неидеальной плазмы сложного химического состава в рамках модели химической термодинамики. В работе дан обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований равновесных свойств неидеальной плазмы. Приводится краткое описание основных методов и моделей теоретических и численных расчётов термодинамических свойств неидеальной плазмы.

Основное содержание работы составляют результаты, полученные авторами в течение ряда лет, в области развития теории термодинамических свойств химически реагирующих газов и плазмы сложного состава. Приводится подробный вывод химической модели многокомпонентной неидеальной плазмы на основе асимптотических и групповых разложений. Даётся описание разработанного термодинамического кода. Рассмотрено большое количество практически важных примеров применения модели уравнения состояния к расчёту термодинамических свойств плазмы чистых веществ и смесей. Работа снабжена многочисленным иллюстративным материалом (табличным и графическим), содержащим как собственно термодинамические свойства плазмы различных веществ и смесей, так и необходимые для их расчёта исходные данные, относящиеся к параметрам внутренних состояний частиц различных сортов и потенциалов их взаимодействия.

К изучению термодинамических свойств неидеальной плазмы по-прежнему приковано значительное внимание исследователей, как экспериментаторов, так и теоретиков. Постановка и решение задач термодинамики неидеальной плазмы (в особенности химически активной) сохраняют свою актуальность. К настоящему времени накоплен значительный объём фундаментальных знаний по термодинамическим свойствам плазмы различных классов веществ и смесей. Дано строгое статистическое обоснование широкого круга

явлений в неидеальной плазме, относящихся к межчастичным взаимодействиям и порождаемых ими вкладов в термодинамические величины. Однако, как и в любой области знаний, в термодинамике неидеальной плазмы решение одних фундаментальных задач порождает постановку новых. Поэтому число научных публикаций (монографий, обзорных и оригинальных статей) в этой области постоянно растёт и достигает ежегодно нескольких сотен.

Важное значение имеет прикладной аспект проблемы исследования равновесных свойств плазмы. Область приложений термодинамических расчётов для плазменных и плазмохимических технологий, для разработки и конструирования различных устройств и агрегатов плазменного легирования и напыления также постоянно расширяется. Важными сферами приложения расчётов термодинамических свойств плазменных смесей становятся в последнее время исследования экстремальных состояний вещества и задачи, связанные с разработкой моделей инерциального термоядерного синтеза.

Физические свойства плазмы существенно зависят от характера и интенсивности взаимодействия частиц в ней. В плазме, как в системе, содержащей заряженные частицы, наиболее интенсивным является дальнедействующее кулоновское взаимодействие. Оно даёт основной вклад в термодинамические величины. Однако, в плотной частично ионизованной плазме, когда полная концентрация частиц n близка к концентрации частиц в конденсированной среде, заметную роль могут играть и другие виды взаимодействий, в том числе с участием нейтральных частиц. Учёт этих взаимодействий приводит к появлению связанных с ними вкладов в термодинамические функции неидеальной плазмы.

Наиболее широко применяются следующие методы исследований термодинамических функций неидеальной плазмы: метод химической термодинамики (трёх- и многокомпонентная химическая модель) [1–3], метод статистической механики (большой канонический ансамбль — БКА)

[4–7]. На основе применения метода химической термодинамики удаётся получить в общем виде основные соотношения между макроскопическими параметрами, не вдаваясь в детали внутреннего строения вещества (феноменологически). Для выполнения конкретных расчётов при этом требуется привлечение дополнительных сведений о потенциалах межчастичного взаимодействия и структуре входящих в плазму составных частиц. Необходимыми исходными данными являются: энергетический спектр, потенциал ионизации атомов, энергия диссоциации молекул, характерные величины потенциальных кривых для атомных и молекулярных частиц различных веществ, параметры колебательных и вращательных степеней свободы молекул и молекулярных ионов и т. д. Метод химической термодинамики обладает значительной простотой и наглядностью, позволяет представить термодинамические величины плазмы в виде суммы аддитивных вкладов различных её компонентов и взаимодействия между ними и дать простую физическую интерпретацию различных членов в выражениях для термодинамических функций и уравнениях ионизационного и химического равновесия.

Метод физической статистики в каноническом и макроканоническом ансамбле позволяет получить все термодинамические функции плазмы, исходя из знания исходных потенциалов межчастичного взаимодействия. Этот метод обладает большей строгостью, поскольку исходит из первых принципов статистической механики. Решение задач с его помощью, как правило, может быть получено лишь в том случае, если удаётся решить задачу о спектре составных частиц. Если её удаётся решить в том или ином приближении, или получить данные о внутреннем строении и энергетическом спектре составных частиц экспериментальным путём, то для описания свойств системы многих частиц используются как методы статистической теории плотных газов: вириальное [8] и групповое [9] разложение, метод корреляционных функций (цепочка уравнений ББГКИ) [10]; так и методы теории жидкостей: метод интегральных уравнений, метод сверхпереплетающихся цепей (уравнение Орнштейна–Цернике, гиперцепное уравнение) [11].

Широкое распространение в настоящее время получили также численные методы расчёта термодинамических функций и состава неидеальной плазмы: метод Монте-Карло [12] и метод молекулярной динамики [13]. Основным преимуществом численных методов является формальное отсутствие ограничений по параметру взаимодействия. Расчёт термодинамических функций плазмы на основе численных методов также требует привлечения дополнительных сведений об энергетиче-

ском спектре составных частиц плазмы (атомов, ионов и т. д.). Само понятие составных частиц в рамках методов Монте-Карло и молекулярной динамики вводится на основе разбиения энергетического спектра на несколько частей, представляющих собой связанные и свободные состояния. Это разбиение непосредственно не содержится в структуре указанных методов и является в значительной мере условным. Данный факт затрудняет применение численных методов к термодинамическим расчётам частично ионизованной атомарной и атомарно-молекулярной плазмы. В особенности это относится к учёту различных квантовых эффектов во взаимодействии заряженных частиц, так как классический формализм методов Монте-Карло и молекулярной динамики не приводит, например, к образованию связанных состояний. Вместе с тем расчёт термодинамических величин классической полностью ионизованной плазмы с применением этих методов является достаточно эффективным.

В последнее десятилетие удалось разработать схемы решения квантово-механических задач методом Монте-Карло [14], отказавшись от «чисто классического формализма». В основу квантового метода Монте-Карло положено представление матрицы плотности термодинамической системы в виде интегралов по траекториям [14]. Дальнейшее развитие метода [15–17] было направлено на преодоление так называемой «проблемы знаков», решение которой существенно повысило эффективность вычислений особенно с применением мощных ЭВМ.

Экспериментальные исследования термодинамических свойств неидеальной низкотемпературной плазмы в настоящее время также успешно развиваются. Результаты экспериментов охватывают широкую область диаграммы состояний плазмы различных химических веществ и их смесей. Измерения проводились в основном для инертных газов [18–20], щелочных металлов [21–24], алюминия [25–27], меди [28, 29] и некоторых других металлов. Генерация плазмы в экспериментах проводилась путём ударно-волнового сжатия исследуемого вещества в ударных трубах [28–32]. Генерация ударных волн осуществлялась с помощью металлического ударника, разгоняемого до больших (10^3 м/с) скоростей путём взрыва высокоэнергетических ВВ [33].

Применение перечисленных выше методов построения уравнений состояния привело к разработке нескольких принципиально различных типов термодинамических моделей неидеальной плазмы [1, 2]. Наиболее распространёнными из них являются модель однокомпонентной плазмы, псевдопотенциальные модели и химическая модель [1, 2, 28, 29].

VIII.1. Модели уравнения состояния неидеальной плазмы

В данном разделе даётся аналитический обзор современного состояния исследований термодинамических свойств неидеальной низкотемпературной плазмы. Рассмотрены основные теоретические и экспериментальные методы исследований термодинамических свойств. Обсуждаются важнейшие теоретические и полуэмпирические модели уравнения состояния плазмы. Материал, представленный в обзоре, структурирован таким образом, что вначале рассматриваются свойства простейших модельных кулоновских систем. Рассматриваются классические и квантово-механические модели и методы расчёта кулоновских систем. Затем обсуждаются вопросы, связанные с учётом различных типов некулоновских взаимодействий в атомарной плазме, и в заключении раздела кратко рассмотрены основные результаты теоретических и экспериментальных исследований свойств многокомпонентной плазмы сложного состава

VIII.1.1. Термодинамические свойства классических кулоновских систем и классической полностью ионизованной плазмы. Исследование термодинамических свойств систем, отличающихся по своим свойствам от идеального газа, требует учёта межчастичного взаимодействия. В неидеальной плазме наиболее интенсивным оказывается дальнедействующее кулоновское взаимодействие заряженных частиц. Впервые эффективный потенциал взаимодействия в системе, содержащей свободные заряженные частицы, был вычислен Дебаем и Хюккелем [34] для сильных электролитов. Теория Дебая нашла широкое применение и в теории плазмы. Потенциал Дебая, характеризующий экранированное кулоновское взаимодействие заряженных частиц в плазме, имеет следующий вид:

$$V_D = \frac{Ze}{r} e^{-\chi r}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, Ze — заряд иона,

$$\chi = \frac{1}{r_D}, \quad r_D = \sqrt{\frac{T}{4\pi e^2 \sum_k n_k Z_k^2}}$$

— радиус Дебая, T — температура, Z_k и n_k — зарядовое число и концентрация ионов сорта k . Теория Дебая в настоящее время вошла в разряд классических [3, 4, 35].

Строгое статистическое обоснование теории Дебая–Хюккеля было дано в работах [10, 36] путём разложения бинарной функции распределения на основе цепочки уравнений ББГКИ. В [10] соотношение (1) было получено из разложения функции распределения по степеням плазменного

параметра $\Gamma = e^2/r_D T$. В работе [36] было показано, что дебаевский потенциал может быть получен как первый член разложения бинарной корреляционной функции:

$$G_{\alpha\beta} = \exp\left(-\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r} e^{-\chi r}\right). \quad (2)$$

Теория Дебая является строго справедливой лишь для слабо неидеальной, вообще говоря, полностью ионизованной плазмы, когда плазменный параметр $\Gamma \ll 1$ можно считать малым. С ростом параметра неидеальности Γ результаты, полученные в рамках линейного дебаевского приближения, применённого к атомарной плазме, дают систематическое отклонение от известных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам неидеальной плазмы различных веществ [18–33]. Другим критерием применимости теории Дебая является $N_D \gg 1$. Хотя принято считать, что оба критерия являются эквивалентными [1, 3, 4, 35, 37], всё же условие $N_D \gg 1$ является более жёстким, поскольку уже при $N_D \approx 1$, $\Gamma \approx 0,16$, что значительно меньше единицы.

Интересно отметить, что вплоть до весьма больших значений плотности заряженных частиц $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, модель идеальной плазмы даёт существенно более близкие к экспериментальным значения термодинамических величин плазмы, чем теория Дебая [1, 2]. Удовлетворительное согласие теории с экспериментом было получено также в модели, использующей разложение по степеням активности в большом каноническом ансамбле и дающей существенно меньшие по сравнению с дебаевской теорией поправки на взаимодействие [2, 38]. Поэтому следует предположить, что в неидеальной плазме имеет место частичная компенсация вкладов различных механизмов межчастичных взаимодействий.

В современной литературе разработан широкий класс термодинамических моделей, описывающих различные виды взаимодействий между частицами плазмы: кулоновское, мультипольное, ван-дер-ваальсово и т. д. Данный параграф будет посвящён анализу термодинамических моделей, связанных с учётом различных эффектов взаимодействия в классической системе заряженных частиц.

Наиболее детально изученной является в настоящее время модель однокомпонентной плазмы [1, 29]. В рамках этой модели плазма рассматривается как система, состоящая из точечных ионов одного знака на непрерывном нейтрализующем фоне заряда противоположного знака. Такая модель является хорошим приближением для плазмы сверхвысоких давлений, реализующихся в центре белых карликов и больших планет [1]. В этих условиях электроны в плазме являются вырожденными и

могут рассматриваться как однородная сплошная среда с вкраплениями точечных положительных ионов. Взаимодействие частиц внутри электронной и ионной подсистем является сильным, но сами подсистемы слабо взаимодействуют друг с другом. Весьма плодотворным оказалось применение модели и к описанию классических кулоновских систем.

Основные результаты для модели однокомпонентной плазмы были получены методом Монте-Карло для чрезвычайно широкой области изменения параметра неидеальности: $0,05 < \Gamma < 300$. Столь широкая область исследования модели обусловлена её простотой, отсутствием квантовых эффектов и порождаемого ими образования связанных состояний: атомов, молекул, ионов и т. д. Метод Монте-Карло основан на прямом вычислении средних значений термодинамических функций, например [1, 2, 29]:

$$\langle F \rangle = Q^{-1}(N, V, T) \int \dots \int F(q) \exp[-\beta U(q)] dq, \quad (3)$$

где q — совокупность координат всех частиц,

$$\beta = \frac{1}{T};$$

$$Q(N, V, T) = \int \dots \int \exp[-\beta U(q)] dq$$

— конфигурационный интеграл, определяющий равновесные свойства термодинамической системы. Для конкретных термодинамических расчётов в методе Монте-Карло используется парный потенциал:

$$U(q) = \sum_{a,b,i < j} \Phi_{ab}(|\mathbf{r}_{ij}|), \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i. \quad (4)$$

Метод Монте-Карло состоит в генерации датчиком псевдослучайных чисел ЭВМ цепи Маркова, представляющей собой набор пространственных конфигураций: A_1, A_2, A_3, \dots с вероятностью перехода $A_i \rightarrow A_j$:

$$W_{ij} = \exp[-\beta(U(A_i) - U(A_j))].$$

При этом производится усреднение термодинамических функций вдоль полученной таким образом цепи Маркова, эквивалентное усреднению по каноническому ансамблю [1].

Численный расчёт свойств однокомпонентной плазмы (ОКП) для числа частиц в элементарной ячейке $N = 128$ и длины цепи Маркова $a = 10^6$ выполнен в диапазоне изменения плазменного параметра $\Gamma = 1-100$ для неупорядоченной системы [39] и $\Gamma = 150-300$ для кулоновского кристалла [40]. Эти данные являются эталоном при проверке приближённых теорий и разработке широкодиапазонных аналитических моделей уравнения состояния неидеальной плазмы [29]. Согласно данным [40], в

модели однокомпонентной плазмы должен иметь место единственный фазовый переход — вигнеровская кристаллизация при $\Gamma \approx 155$ (более поздние данные [41] — $\Gamma = 178 \pm 1$) В [42] предсказана возможность появления фазового перехода типа газ–жидкость в ОКП, исследована зависимость его параметров от конкретных предположений о сжимаемости компенсирующего фона. Высказывается предположение, что наличие указанного фазового перехода исключает возможность вигнеровской кристаллизации при увеличении параметра неидеальности. До настоящего времени вопрос о существовании фазового перехода типа газ–жидкость в сильно неидеальной кулоновской системе остаётся открытым и широко обсуждается [1, 2, 14–17].

Помимо метода Монте-Карло, в рамках однокомпонентной модели плазмы используется также метод интегральных уравнений [11], заимствованный из теории жидкостей [43]. Подробное описание результатов исследования свойств плазмы методами теории жидкостей будет дано ниже.

Поскольку в рамках однокомпонентной модели плазма рассматривается как система точечных зарядов на бесструктурном фоне заряда противоположного знака и ввиду отсутствия квантовых эффектов, в ней не могут возникать связанные состояния. Это является основным недостатком, не позволяющим применять данную модель для описания равновесных свойств частично ионизованных и многокомпонентных систем.

Другой широко известной моделью плазмы является модель химической термодинамики [1, 29]. Эта модель лишена недостатков однокомпонентной модели и позволяет исследовать многокомпонентные системы. Однако химическая модель плазмы имеет значительно более узкую область применимости по параметру неидеальности Γ . Название модели происходит из того, что компонентный состав плазмы определяется из условий химического равновесия [29]:

$$\sum_i \mu_i = 0, \quad \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}, \quad (5)$$

где μ_i и N_i — химический потенциал и число частиц сорта i , F — свободная энергия. Основные усилия теоретиков, работающих в рамках химической модели, направлены на расширение границ её применимости в область сильно неидеальной плазмы, где перестаёт быть справедливой теория Дебая. Как оказалось, весьма важным при разработке химической модели плазмы является учёт особенностей ансамбля свободных частиц на фоне протекающих химических реакций [44].

Здесь, как и ранее, рассматривается вклад кулоновских взаимодействий в термодинамические функции плазмы в рамках химической модели. В разреженной плазме в области слабой неиде-

альности широкое распространение получила термодинамическая теория возмущений, предполагающая наличие в системе малого параметра. Расчёт термодинамических функций кулоновских систем методом теории возмущений выполняется в рамках химической модели для полностью ионизованной плазмы. Первые поправки к термодинамическим функциям в рамках теории возмущений получаются путём суммирования кольцевых диаграмм и приводят в квантовом случае к вырожденной модели плазмы Гелл-Манна–Бракнера [5, 6], а в классическом случае приводят к модели Дебая–Хюккеля [45].

В области повышенной неидеальности $\Gamma > 1$ часто используются различные экстраполяционные модели плазмы. Наиболее популярной является модель разложения по степеням активности в большом каноническом ансамбле (БД-теория) [38, 46, 47]. В этом приближении снижение потенциала ионизации даётся формулой [1]

$$\frac{\Delta I}{T} = 2 \ln \left(1 + \frac{\Gamma}{2} \right). \quad (6)$$

Обычная теория Дебая даёт для величины $\Delta I/T$ значение, равное Γ . В области больших значений плазменного параметра, $\Gamma > 1$, значение $\Delta I/T$ оказывается значительно больше, чем полученное по формуле (6). При $\Gamma \rightarrow 0$, модель разложения в БКА даёт дебаевскую асимптотику. Физические и математические приближения, лежащие в основе результата (6), аналогичны теории Дебая, однако переход из большого в малый канонический ансамбль порождает логарифмическую зависимость поправок ко всем термодинамическим величинам, что и обусловило хорошие экстраполяционные свойства приближения.

Поправки более высокого порядка по плазменному параметру в модели БКА вычисляются в работах [5, 6, 50]. Наибольшее продвижение на основе квантовой физической модели с применением диаграммной техники достигнуто в [50]. Здесь получены высшие приближения в разложении по степеням активности $z_j = \lambda_j^{-3} e^{\beta \mu_j}$ вплоть до членов $\approx z^{5/2}$ и $\approx z^{5/2} \ln z$. В [50] была развита химическая модель на основе результатов [50]. Выражение для термодинамического потенциала Ω как функции активности может быть формально представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{-\Omega}{VT} = & 2z + Az^{3/2} + Bz^2 \ln z + Cz^2 + \\ & + Dz^{5/2} \ln z + Ez^{5/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Важным свойством этих приближений является их термодинамическая устойчивость при экстраполяции в область больших значений параметра Γ . Этот факт позволяет проводить численные

расчёты термодинамических функций и состава низкотемпературной плазмы в случае её большой плотности и сильной неидеальности, $\Gamma > 2$, достигнутой к настоящему времени в экспериментах по ударному сжатию и разогреву инертных газов и паров металлов [18–33]. В экспериментах достигнуты максимальные на данный момент значения параметра $\Gamma = 5$ для классических систем. Причём модель разложения в БКА даёт наилучшее согласие с указанными экспериментами среди всех известных подходов.

В работе [51] на основе введения понятия обобщённой динамической проницаемости рассчитана поправка к корреляционной внутренней энергии плазмы, связанная с коллективным взаимодействием частиц, которая определяется следующим образом:

$$U_c = -Tr_D^{-3} (2\pi)^{-2} \arctg(2n_e^{1/3} r_D). \quad (8)$$

В пределе слабой неидеальности это выражение переходит в дебаевское. В случае, когда параметр $\Gamma > 1$, имеет место соотношение [51]

$$U_c = -\frac{2}{\pi} e^2 n_e^{4/3}, \quad (9)$$

не зависящее от температуры. Аналогичное выражение, но с другим численным коэффициентом, получено также в [52] для плазмы паров щелочных металлов в околокритической области в рамках теории протекания, учитывающей перекрытие классически доступных областей движения валентных электронов.

Имеется ряд химических моделей плазмы, основанных на перенормировке статистических сумм атомов и выделении дополнительных (помимо атомов) нейтральных компонент в плазме. В работе [53] было впервые получено выражение для сходящейся статистической суммы атома в виде

$$Z_a = \sum_{n=1}^{\infty} g_n \left[e^{E_n/T} - 1 - \frac{E_n}{T} \right]. \quad (10)$$

Расчёт термодинамических величин в [53] выполнялся в рамках теории исходных частиц (электронов и ядер). При этом члены в выражениях для термодинамических потенциалов, содержащие в качестве множителя (10) относились к связанным состояниям, остальные слагаемые описывали взаимодействие экранированных свободных зарядов. В работе [54] предложено интерполяционное уравнение состояния, переходящее в случае малой плотности в модель [53]. Приводится таблица внутренних статистических весов атомов и ионов для первых 14 элементов периодической системы, используемых как входные данные в модели [53]. Выражение (10) в настоящее время применяется как эффективный способ обрезания статсуммы во многих моделях термодинамики низкотемператур-

ной плазмы. При этом не возникает необходимости в выборе максимального номера главного квантового числа, поскольку соотношение (10) сходится, в то время как статсумма изолированного атома является расходящейся. Однако такая схема расчёта заселённости атомных уровней приводит к неправильным результатам в оптике.

В [55] выделение свободных и связанных состояний электронов выполнено в рамках модифицированной модели Томаса–Ферми. Приведены расчёты степени ионизации плазмы путём минимизации свободной энергии, а также вычислены потенциалы ионизации атомов. Разделение электронов по энергиям связи было предложено также в [56]. Выделялись связанные электрон-ионные состояния — атомы, свободные и локализованные электроны. В результате такого разделения свободную энергию плазмы удалось представить в виде суммы вкладов от различных компонентов. Были вычислены поправки на взаимодействие для внутренней энергии, давления и степени ионизации. Выполнено сравнение с экспериментальными данными [18–20, 25, 28, 29]. Исследование распределения электронов в области положительных и отрицательных энергий выполнено в [57]. Показано, что при малых энергиях функция распределения электронов имеет интегрируемую особенность, которая сказывается на снижении потенциала ионизации атома в уравнении ионизационного равновесия.

Широкий класс термодинамических моделей плазмы составляют псевдопотенциальные модели. Описание взаимодействия заряженных частиц в рамках этих моделей основывается на замене реального кулоновского потенциала псевдопотенциалом [13], который зависит в случае классической статистики не только от взаимного расстояния между взаимодействующими частицами, но и от температуры плазмы. На основе этих моделей выполнены исследования термодинамических свойств и корреляционных функций плазмы как аналитическими, так и численными методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Аппарат метода Монте-Карло оказывается весьма эффективным также и для многокомпонентной плазмы [58–61]. Основная трудность применимости этого метода к многокомпонентным системам обусловлена необходимостью учёта квантовых эффектов в формализме метода Монте-Карло, приводящих к образованию связанных состояний [1].

В работе [58] эта трудность устраняется путём раздельного рассмотрения атомов и свободных зарядов. Для свободных зарядов квантово-статистическая плотность вероятности $S_{ab}^f(r, T)$ обнаружения частиц сортов a и b на расстоянии r формально заменяется классической плотностью вероятности того же события с модельным псевдопотенциалом, не расходящимся на малых расстояниях. Плотность связанных состояний определяется

слэтеровской суммой. Получены численные значения неидеальной поправки к внутренней энергии в широком диапазоне изменения параметра взаимодействия вплоть до $\gamma^3 = 1$, что соответствует значению плазменного параметра $\Gamma = 5$. В работах [59, 60] были вычислены парные корреляционные функции неидеальной плазмы для различных псевдопотенциалов.

В последнее десятилетие удалось разработать схемы решения квантово-механических задач методом Монте-Карло [14], отказавшись от «чисто классического формализма». В основу квантового метода Монте-Карло положено представление матрицы плотности термодинамической системы в виде интегралов по траекториям [14]. Дальнейшее развитие метода [15–17] было направлено на преодоление так называемой «проблемы знаков», решение которой существенно повысило эффективность вычислений особенно с применением мощных ЭВМ.

Расчёт термодинамических функций методом молекулярной динамики проводился в [62, 63]. Установлено соотношение для производной энтропии по числу частиц, выраженное через потенциалы взаимодействия и пригодное для молекулярно-динамических расчётов [62] и вычислен химический потенциал μ , что позволяет использовать данный метод для расчёта термодинамических функций полностью и частично ионизованной плазмы. В [63] методом молекулярной динамики вычислены термодинамические свойства леннард–джонсовской жидкости в микроканоническом ансамбле. Получены зависимости приведённого давления π , фактора сжимаемости Z и теплоёмкостей c_V и c_P от приведённой температуры τ с использованием принципа соответственных состояний. Выполнено сравнение с экспериментальными данными для аргона.

Аналитические методы в рамках псевдопотенциальной модели используются как в виде теории возмущений, так и путём прямого вычисления статистических интегралов парного взаимодействия и экстраполяции термодинамических функций в область повышенной неидеальности. Методы теории возмущений в рамках псевдопотенциальной модели представлены работами [64–68], где исследуется вириальное разложение парной функции распределения кулоновских систем с использованием различных псевдопотенциалов, например для моделей [58–60]. Расчёт бинарной корреляционной функции выполняется в рамках метода интегральных уравнений, широко применяющегося в теории жидкостей [43]. Модель в работе [64], использующая вириальное разложение функции распределения, уже для слабо неидеальной плазмы ($\Gamma = 0,1$) заметно отличается от теории Дебая–Хюккеля. Причём данные [64] хорошо согласуются с численными расчётами методом Монте-Карло [58],

а также с результатами, полученными нами в [69] в области сильной неидеальности. Модель [64] имеет правильный асимптотический предел при малых Γ . В [65] вычислены члены высших порядков теории возмущений. Приводится выражение для третьего члена разложения бинарной корреляционной функции кулоновской системы (заряженные твёрдые сферы с радиусом r_0) в ряд по степеням безразмерной плотности $\rho = \pi r_0^3 n$. В [66] на основе указанных методов получены термодинамические функции неплотной многозарядной плазмы.

Термодинамические функции и состав плотной многозарядной плазмы рассчитаны в [67]. Здесь исследуется взаимное влияние двух эффектов: увеличение степени неидеальности многозарядными ионами и рост степени ионизации под воздействием сильной неидеальности. В [70] выполнен расчёт скорости ступенчатой ионизации электронным ударом в многозарядной сверхплотной плазме, выведено уравнение ионизационного равновесия в условиях, когда термическая ионизация сопутствует ионизация давлению.

Термодинамические функции кулоновских систем в модели заряженных твёрдых сфер в приближении второго вириального коэффициента получены в работе [71]. Не зависящий от зарядов ионов вклад в свободную энергию и давление плазмы отвечает приближению второго вириального коэффициента и является функцией Γ . Полученные выражения для термодинамических функций в пределе переходят во второе приближение Дебая–Хюккеля с точностью до членов, пропорциональных $\Gamma r_0/r_D$, r_0 — радиус твёрдой сферы. В работе [72] даётся аналитический вариант термодинамической теории возмущений, где в рамках псевдопотенциальной модели проводится разложение термодинамических функций по степеням параметра взаимодействия для модели из работы [58].

Как отмечается в работе [13], широко применяющаяся при разработке псевдопотенциальных моделей плазмы термодинамическая теория возмущений (ТТВ) использует в качестве базового потенциал некоторой достаточно хорошо изученной системы Φ_0 (например твёрдых сфер), прибавляя к нему некоторую добавку так, что истинный потенциал взаимодействия между частицами заменяется псевдопотенциалом вида $\Phi = \Phi_0 + \Delta\Phi$. Причём ряд теории возмущений быстро сходится при $\Delta\Phi/T \ll 1$. При этом следует помнить, что вид псевдопотенциала в рамках ТТВ для большинства известных моделей не является самосогласованным и либо вводится на основе некоторых интуитивных физических соображений, либо определяется из других независимых источников, например из экспериментальных данных. В работе [73] показано, что сам эффективный потенциал может быть уточнён в рамках ТТВ с использо-

ванием метода интегральных уравнений для парной функции распределения. Кроме того, в работе [73] вычислен статический форм-фактор плазмподобной среды, моделируемой исходным потенциалом заряженных твёрдых сфер, для случаев одно- и многокомпонентной систем. Показана возможность критических явлений в таких системах.

Экстраполяция термодинамических функций в область сильной неидеальности выполнена для псевдопотенциальной модели в работах [74, 75]. Расчёты проводились для электрон-ионного псевдопотенциала вида

$$\Phi_{ei}^* = -\frac{e^2}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right) \right], \quad (11)$$

где σ — свободный параметр. В [74] в рамках метода частичных функций распределения получено выражение для внутренней энергии плазмы водорода, отличающееся меньшей поправкой на неидеальность, по сравнению с теорией Дебая. В работе [75] термодинамические функции сильно неидеальной плазмы получены на основе расчёта бинарных корреляционных функций для псевдопотенциала (11). Здесь также имеет место занижение поправки на неидеальность в области $\Gamma > 1$. Проводится сравнение с экспериментом по определению термодинамических функций плазмы цезия. В работе [76] некулоновский вид электрон-ионного взаимодействия на малых расстояниях объясняется влиянием электронных оболочек иона. Расчёт термодинамических параметров классической системы выполнен на основе метода функциональных интегралов. Влияние сильной пространственной неоднородности на распределение зарядов и их корреляции в неидеальной плазме исследовалось в работе [77]. Приводится выражение для локальной парной корреляционной функции $g(r, x, p)$ как электронейтральной, так и заряженной плазмы, которая зависит от текущей координаты x и параметра незлектронейтральности p .

В ряде экспериментальных работ [20, 25–27] достигнуты значения температуры плазмы сравнимые с потенциалом ионизации атома. В этих условиях плазма становится практически полностью ионизованной. Расчёты, выполненные нами [78, 79], показали, что при этом концентрация атомов n_a на 5–10 порядков ниже концентрации ионов n_i . Кроме того, в этих условиях заметный (а в ряде случаев [70] — определяющий) вклад в термодинамические функции плазмы вносят многозарядные ионы. Равновесные свойства при этом существенно зависят от характера процессов ступенчатой ионизации и рекомбинации атомов и ионов различной кратности [77]. Массовый расчёт параметров плазмы паров металлов с учётом многократной ионизации выполнен в работе [47].

В работе [80] изучался вклад в термодинамические функции плазмы электронов, локализован-

ных на флуктуациях плотности заряда. Движение локализованного электрона представляется в виде колебаний гармонического осциллятора с электронной плазменной частотой ω_p . Учёт взаимодействия локализованного электрона с окружающими частицами плазмы приводит к изменению частоты колебаний осциллятора ω_k и появлению высших гармоник, кратных ω_k . Взаимодействием локализованных электронов между собой, а также локализацией двух и более электронов в одной потенциальной яме пренебрегается. Вычислен вклад в термодинамический потенциал Ω , обусловленный взаимодействием локализованных электронов с плазмой.

В заключении этого параграфа упомянем широко используемый в классической статистике метод групповых разложений Майера [81], который, наряду с методом вириального разложения, является основным в термодинамической теории возмущений и позволяет рассчитывать параметры плазмы в области слабой неидеальности. Первоначально метод групповых разложений был развит в работах Майера для атомарных и молекулярных газов [9]. Его применение к описанию термодинамики кулоновских систем обладает той особенностью, что при вычислении каждого отдельно взятого группового интеграла он оказывается расходящимся из-за дальнедействующего характера кулоновского взаимодействия [7]. Суммирование групповых диаграмм приводит к конечным значениям термодинамических функций. Данный метод был применён в [82, 83] для расчёта концентраций ионных пар и ионных тройников в плотной ионной плазме. Исследована зависимость указанных концентраций от температуры плазмы. Установлено наличие максимума концентрации ионных двойников. Получены выражения для термодинамических функций ионной системы в большом каноническом ансамбле [82].

VIII.1.2. Квантовые эффекты в термодинамике кулоновских систем и неидеальной плазмы. Применение классических представлений к описанию термодинамических свойств кулоновских систем и плазмы носит ограниченный характер. Нарушение условий применимости классической статистики происходит как при низких, так и при высоких температурах. В области низких температур, когда нарушается условие [37]

$$n_e \lambda_e^3 \ll 1, \quad (12)$$

(где $\lambda = (2\pi\hbar^2/m_e T)^{1/2}$ — длина волны де Бройля для электрона), происходит переход от статистики Больцмана к статистике Ферми–Дирака. В области высоких температур, когда не выполняется условие [37]

$$T \ll Ry, \quad (13)$$

где Ry — постоянная Ридберга, происходит нарушение квазиклассичности парного взаимодействия заряженных частиц. В области состояний, лежащих на фазовой диаграмме вне границ, определяющих условиями (12), (13), следует пользоваться квантово-механическими представлениями.

Состояния, в которых значение параметра вырождения $\xi = n_e \lambda_e^3 \approx 1$, реализуются, например, в ударно сжатой плазме паров металлов в мегабарном диапазоне давлений и выше [25–27], а также в парах металлов в околоскритической области [84]. Методы квантовой статистической механики применительно к кулоновским системам излагаются в [5, 6]. Наиболее эффективным здесь является аппарат функций Грина при конечных температурах [85], позволяющий рассчитывать равновесные и кинетические характеристики вырожденной плазмы. Часто реализующиеся состояния низкотемпературной плазмы обладают тем свойством, что электронный компонент кулоновской подсистемы является вырожденным и сильно взаимодействующим, в то время как ионный компонент подчиняется статистике Больцмана ввиду большой массы ионов. Вместе с тем ионы в плазме также сильно взаимодействуют между собой и с другими сортами частиц. Основную роль на фоне идеально-газового приближения для вырожденного электронного газа играет обменное взаимодействие электронов. Обменная поправка к свободной энергии имеет вид [86]

$$F_{\text{обм}} = - \left(\frac{3^4 n_e}{\pi} \right)^{1/3} \frac{e^2}{4}. \quad (14)$$

Корреляционная поправка, связанная с кулоновским взаимодействием электронов в случае вырожденной плазмы оказывается малой [86]. Для внутренней энергии она имеет вид [86]

$$\langle U \rangle = - \frac{VT\chi^2}{8\pi}. \quad (15)$$

Поправка может оказаться заметной в области умеренных концентраций электронов, когда параметр вырождения ξ уже не является пренебрежимо малым, и в то же время отношение $\langle U \rangle / F_{\text{обм}}$ также не на много меньше единицы. Если электронный компонент плазмы невырожден, то поправка (15) переходит в дебаевскую. Вклад в термодинамические функции плазмы, связанный с взаимодействием ионов, вычисляется при этом в рамках классической статистики. Подробное изложение методов расчёта корреляционных функций в квантовой статистике даётся также в монографиях [87, 88] и обзоре [89]. Рассматривается применение метода двухвременных температурных функций Грина для вырожденного электронного газа [6], а также для электронной ферми-жидкости

в нормальных [87, 88] и сверхпроводящих [88, 89] металлах.

Задача вычисления термодинамических функций сильно взаимодействующей квантовой плазмы является весьма сложной и в общем виде до настоящего времени не решена. Её решение существенно упрощается в области экстремально высоких давлений $P \gg e^2/a_0^4 \approx 300$ Мбар и высоких температур $T \gg R\gamma$, когда электронный компонент плазмы, включающий теперь как «свободные электроны», так и электроны внутренних электронных оболочек, может рассматриваться в рамках квазиклассической модели согласованного поля Томаса–Ферми [29] и Томаса–Ферми с поправками [29, 90].

Отклонение потенциала взаимодействия от среднего в плазме при близких столкновениях электронов приводит к так называемым эффектам локального поля, отражающимся на поведении термодинамических функций.

Динамическая поправка на локальное поле вырожденного электронного газа в приближении тройных столкновений была вычислена в [91].

Важным квантовым эффектом, проявляющимся в плотной плазме при $n_e > 10^{20}$ см⁻³, является обменное взаимодействие свободных электронов с электронами внутренних электронных оболочек многоэлектронных ионов, а также между электронными оболочками различных ионов [1, 37]. Это взаимодействие приводит к отклонению потенциала взаимодействия заряженных частиц на малых расстояниях от кулоновского. Оно проявляется как в классической, так и в квантовой системе заряженных частиц. Поправки к термодинамическим функциям плазмы, учитывающие наличие внутренних электронных оболочек ионов вычислялись в [71, 76, 92]. В работе [92] в рамках модели, учитывающей оболочечные эффекты, были рассчитаны ударные адиабаты плазмы алюминия в интервале давлений 10^6 – 10^9 бар. Результаты расчётов вполне удовлетворительно согласуются с данными экспериментов [25, 26].

В работе [93] выполнен расчёт радиуса экранирования выделенного заряда в плотной водородоподобной плазме методами квантовой статистики. Применяется самосогласованная модель, основным положением которой является равноправное рассмотрение связанных и свободных электронов, поскольку в условиях сильного обменного взаимодействия локализации электронов на атомных орбиталях не происходит. Радиус экранирования выражается через плотность распределения электронов по энергиям $n(E)$ и $\delta_i(E)$ фазы рассеяния. Полученное выражение [93] для радиуса экранирования описывает поляризационные свойства плазмы в наиболее интересной с физической точки зрения области промежуточных концентраций электронов и имеет в качестве предельных случаев: при высокой плотности электро-

нов радиус экранирования Томаса–Ферми $r_{TF} = (\pi/3n)^{1/6}(\hbar^2/4me^2)^{1/2}$, в разреженной классической плазме — радиус Дебая.

VIII.1.3. Взаимодействия нейтральных частиц. Термодинамические свойства неидеальной атомарной плазмы. В плотной частично ионизованной плазме учёт одного лишь кулоновского взаимодействия оказывается недостаточным для описания её термодинамических свойств. Необходимо учитывать также взаимодействия, в которых участвуют нейтральные частицы: атом-атомное, атом-ионное, электрон-атомное и т. д.

В рамках трёхкомпонентной модели плазмы такой учёт возможен в рамках вириального разложения термодинамических функций по степеням плотности [8, 81, 94]. Для плазмы, в отличие от атомарного газа, это разложение должно выполняться по всем сортам частиц, причём в разложении должны присутствовать и перекрёстные члены, выражающие взаимодействия частиц различных сортов.

Следующими по порядку величины энергии взаимодействия, приходящейся на одну частицу, являются взаимодействия, в которых участвуют заряженные и нейтральные частицы: атом-ионное (a-i) и электрон-атомное (e-a), ионно-молекулярные и т. д. В атомарной плазме, в предположении, что все нейтральные атомы находятся в основном состоянии, эти взаимодействия на расстояниях $r \approx a_0$ (a_0 — боровский радиус) имеют поляризационную природу [95, 96]. Для атомарных газов, с малой поляризуемостью атомов α (He; $\alpha = 0, 205 \text{ \AA}^3$), взаимодействия вида заряд-нейтрал удаётся описать с помощью всего одной величины — длины рассеяния a [97]. Все остальные атомы, кроме гелия, имеют значительную поляризуемость, поэтому их взаимодействие с заряженными частицами уже будет характеризоваться двумя величинами: a и α [97]. В работе [97] показано, что в тяжёлых инертных газах (Ar, Xe), которые обладают большими значениями α , может происходить локализация электронов при e-a-взаимодействии, приводящая к образованию заряженных кластеров. Вычислены вклады в термодинамические функции, связанные с образованием кластеров. Указана возможность их экспериментального обнаружения.

С дальнейшим повышением плотности частиц заметную роль начинают играть атом-атомные (a-a)-взаимодействия. В связи с этим возникает необходимость учёта их вкладов в термодинамические величины плазмы. Учёт некулоновских взаимодействий в рамках трёхкомпонентной модели плазмы был выполнен в работах [98, 99] для случая плотной плазмы с плотностью, близкой к металлической в приближении второго вириального коэффициента в форме Ван-дер-Ваальса. Вириальное

разложение проводится для свободной энергии. В [98] получено также уравнение ионизационного равновесия, приведено значение снижения потенциала ионизации с учётом ван-дер-ваальсовых поправок. Предэкспоненциальный множитель интерпретируется как отношение перенормированных статистических весов атома и иона. Предсказывается возможный фазовый переход первого рода в плазме, близкий к переходу второго рода.

Учёт (а-а)-взаимодействия для плазмы инертных газов был выполнен также в [100] в приближении второго вириального коэффициента. Получена зависимость второго вириального коэффициента $B(T)$ от температуры при $T > 15 \times 10^3$ К. Приводится сравнение теоретических расчётов с данными экспериментов [18–20]. В работе [101] рассмотрены термодинамические свойства слабо ионизованной плазмы с большой поляризуемостью атомов. Предполагалось, что основная поправка к свободной энергии в этом случае должна быть связана с взаимодействием типа заряд-диполь. Выполнен учёт взаимодействия электрон-атом. Учёт поляризационного взаимодействия имеет большое значение при вычислении термодинамических свойств паров металлов первой и второй групп периодической системы, поскольку атомы последних обладают наибольшей поляризуемостью α .

Экспериментальные значения α известны не для всех атомов металлов [95, 96, 102]. В связи с этим возникает необходимость её теоретического вычисления. Приближённая формула для расчёта поляризуемости, справедливая для атомов металлов с валентностью 1 и 2, получена в [103]:

$$\alpha = z \left(\frac{e^2}{T} \right)^3. \quad (16)$$

Несмотря на простой вид, она даёт близкие к экспериментальным значения α [95, 96, 102]. Термодинамические свойства плотных паров щелочных металлов и их фазовый переход на линии равновесия жидкость-пар исследовались на основе обобщённого уравнения Ван-дер-Ваальса в работе [104].

Уравнение типа Ван-дер-Ваальса с поправкой на взаимодействие свободных зарядов, не зависящей от температуры, предложено для описания свойств плазмы плотных паров металлов [52]:

$$P = \frac{nT}{1 - nb} - \frac{\alpha e^2 n^{3/2}}{3}, \quad (17)$$

где α — аналог постоянной Маделунга, использующейся в теории ионных кристаллов [105]. Несмотря на внешнюю простоту этого уравнения, оно даёт достаточно близкие к экспериментальным значения фактора сжимаемости в критической точке для щелочных металлов.

Для описания термодинамических свойств плотной плазмы паров металлов широко применяется кластерная модель [106–108]. Положения кластерной модели основаны на утверждении, что при больших плотностях в частично ионизованной плазме могут образовываться нейтральные и заряженные комплексы, содержащие несколько атомов и ионов (кластеры), характеризующиеся большей плотностью, чем окружающая их плазма и имеющие ближний порядок. В [106] было получено уравнение состояния паров щелочных металлов в кластерной модели и проведён анализ ионизационного равновесия. В [107] получено соотношение, характеризующее распределение кластеров по размерам (по числу атомов в кластере). В [109] показано, что распределение атомов по внутренним оболочкам кластера подчиняется статистике Ферми-Дирака, причём размер кластера определяется выражением [109]

$$n = \sum_k \frac{n_k}{1 - \exp((\varepsilon_k - \mu)/T)}, \quad (18)$$

являющимся одновременно уравнением для определения химического потенциала μ кластера. Величины n_k и ε_k — число атомов и энергия связи атомов на k -й оболочке кластера. В [109] дан критерий понятия макроскопичности кластера с точки зрения поверхностной энергии и энергии связи атома в кластере. Кластер является промежуточной субстанцией между микрочастицами: атомами, молекулами и упорядоченными макроскопическими структурами (напр. кристаллическая решётка) [109].

Важной задачей термодинамики неидеальной плазмы, является исследование свойств ионизованных паров металлов в околоскритической области. Для получения металлов в околоскритических состояниях пользуются несколькими известными методами: электрический взрыв проводников в газе [110] и в жидкости [111], взрывные ударные трубы [29, 30], импульсные источники оптического излучения [112]. Экспериментальное исследование параметров критической точки большинства тугоплавких металлов, однако, связано со значительными трудностями, возникающими при разработке и конструировании аппаратуры для этих целей. Достаточно надёжно измеренными можно считать параметры критической точки лишь некоторых легко кипящих металлов. Поэтому предпринимаются попытки теоретического и полуэмпирического расчёта критических характеристик металлов.

Наиболее надёжные оценки параметров критической точки большинства стабильных изотопов металлов получены на основе использования принципа соответственных состояний в [103]. Здесь приводятся данные для критических значений температуры T_c , плотности ρ_c , объёма V_c и фактора сжимаемости в критической

точке S_c практически всех стабильных изотопов металлов. Результаты работы [103] имеют широкое практическое применение, а также могут быть использованы в качестве контрольных при разработке аналитических моделей уравнения состояния вещества вблизи критической точки.

Однако для понимания физического механизма перехода вещества в критическое состояние требуются всё же более строгие расчёты, основанные на исследовании микроскопических свойств плотного газообразного и жидкого металла, как системы, состоящей из многих сортов частиц: атомов, ионов, электронов, молекул, молекулярных ионов, кластеров и т.д., взаимодействия которых между собой характеризуются существенно отличными друг от друга потенциалами. При изучении этой проблемы могут использоваться как методы, заимствованные из теории жидкостей [19, 59, 113], так и методы термодинамической теории возмущений [11, 114].

Поскольку в дальнейшем нами рассматривается лишь плазменное и газообразное состояние вещества, остановимся на обсуждении тех методов расчёта критических параметров металлов, которые заимствованы из теории плотных газов. Возможно, по-видимому, применение для этой цели метода групповых разложений Майера. В этом случае, однако, требуется его обобщение на случай многокомпонентных систем с существенно различными потенциалами взаимодействия. Такие расчёты были проведены в [115–118]. В [116, 117] был выполнен расчёт первых четырёх групповых интегралов для паров натрия и лития, а также их термодинамических функций. Получено практически полное совпадение с экспериментальными данными [24] в области сравнительно низких давлений $p < 40$ атм. Проанализирован рост относительного вклада высших групповых интегралов в термодинамические параметры с увеличением давления. Однако рассматриваемая область состояний была весьма ограниченной. В случае распространения указанного подхода на область высоких давлений, можно было бы получить достаточно надёжную оценку параметров критической точки щелочных металлов.

Следует отметить также тот факт, что взаимодействие атомов и молекул металлов даже в основном состоянии лишь приближённо может быть описано потенциалом Леннард-Джонса, поскольку они обладают большой поляризуемостью [103] и, строго говоря, не являются ван-дер-ваальсовыми. Одной из возможных модификаций в данном случае является использование потенциала Морзе [119],

$$U = W \left[(1 - e^{-A\rho})^2 - 1 \right], \quad (19)$$

приближённо учитывающего взаимодействие со многими соседями из ближайших координационных сфер.

Возможность образования нелинейных возбуждений (солитонов) в околоскритической области и их влияние на характер поведения функционала свободной энергии обсуждается в рамках точно решаемой модели фазового перехода I рода на основе метода ренормгруппы в работе [120]. Выполнены расчёты профилей стационарного и движущегося солитона. Показано, что свободная энергия, как функционал параметра порядка испытывает скачок в критической точке аналогично тому, как это имеет место при фазовом переходе I рода.

На возможность описания состояний плотных паров металлов в околоскритической области в рамках самосогласованной квантово-механической модели, рассматривающей различные электронные состояния без разделения на свободные и связанные указывалось в [93]. Такой подход оправдан ввиду того, что при высоких плотностях из-за сильного обменного взаимодействия невозможно выделить электроны, локализованные на атомных орбиталях. Модель [93] позволяет достаточно точно рассчитывать параметры критического состояния некоторых металлов. Однако при отклонении от критического состояния как в область более высоких, так и более низких T согласие с экспериментальными данными ухудшается.

В [121] переход атомарный газ–металл описывается в околоскритической области введением модельного представления о промежуточном состоянии вещества — квазиатомном газе. Рассматривается квазиклассическая модель состояния вещества. Ввиду значительного перекрытия электронных оболочек соседних атомов в плотной плазме, происходит обобществление валентных электронов различных атомов. Если доля классически доступного объёма атомов достигает порогового значения $1/3$ (порог протекания (percolation) задачи перекрывающихся сфер), то образуется бесконечный перколяционный кластер. При ещё больших значениях, $\xi \approx 0,7$, наступает порог свободного распространения. Электроны внутри кластера движутся практически без столкновений. Этим объясняется значительное увеличение электропроводности вещества при переходе в металлическое состояние. Экранировка заряженных частиц в квазиатомном газе осуществляется на длине $r_D \sqrt{\tau/\tau'}$. Фактор τ/τ' описывает степень локализации электронов. Подробное изложение теории квазиатомного газа применительно к описанию равновесных, оптических и кинетических свойств газообразных металлов даётся в обзоре [122].

В работах [122–125] на основе анализа закономерностей теории критических явлений для простых веществ отмечается возможность построения

единого уравнения состояния системы жидкость-газ. При этом используется известная гипотеза масштабной инвариантности [126] и скейлинговый подход [125].

VIII.1.4. Термодинамические свойства неидеальной атомарно-молекулярной плазмы сложного состава. Актуальной с точки зрения разработки перспективных плазмохимических [127] и разрядно-импульсных [128] технологий, а также в плане изучения физических закономерностей поведения многокомпонентных химически реагирующих смесей является исследование термодинамических параметров неидеальной атомарно-молекулярной плазмы сложного химического состава. Как теоретические так и экспериментальные исследования такой плазмы сопряжены с рядом дополнительных трудностей [127], не проявляющихся, вообще говоря, во всех рассмотренных выше случаях. Прежде всего это проявляется в многофакторности рассматриваемых задач. При построении моделей уравнения состояния таких систем, как правило, приходится рассматривать большое число возможных каналов химических превращений различных частиц, содержащихся в плазме. Это обстоятельство приводит к значительному росту числа уравнений ионизационного и химического равновесия в модельной системе, из которой рассчитываются термодинамические функции и состав плазмы. Кроме того, здесь следует учитывать также тот факт, что вид потенциалов взаимодействия частиц различных сортов (например: атом-атом, атом-молекула, молекула-ион и т.д.) может заметно изменяться при рассмотрении различных пар, троек и т.д. взаимодействующих частиц.

Учёт взаимодействия частиц в среде, в которой идут химические реакции и его вклад в термодинамические свойства среды обладают рядом особенностей, отличающих среду от неактивной. Эти особенности необходимо учитывать при разработке термодинамической модели химически реагирующих газов и плазмы, а именно: разделение сил [129], действующих между частицами, на «нехимические», отвечающие в основном за взаимодействие несвязанных частиц и являющиеся в хорошем приближении попарно-аддитивными, и «химические», отвечающие за образование устойчивых связей групп частиц и обладающие ярко выраженной неаддитивностью; нежесткость различных групп частиц и возможность их взаимных превращений [129]; возможность присутствия в реагирующих средах частиц с незаполненными электронными оболочками [129]; существенное ослабление «нехимических» сил из-за образования различных групп связанных состояний [130].

Исследование термодинамических свойств химически реагирующих систем осуществляется дву-

мя способами: метод исходных частиц [115] и метод смеси [129]. В первом — рассмотрение начинается с системы исходных (не распадающихся в данном интервале внешних условий) частиц, потенциал взаимодействия между которыми известен. Рассмотрение ведётся в большом каноническом ансамбле, что позволяет в принципе учесть как образование связанных состояний исходных частиц, так и взаимодействие в непрерывном спектре.

Использование этого подхода в массовых расчётах, особенно применительно к газам и плазме сложного химического состава, представляется затруднительным, поскольку в этом случае пришлось бы выбирать в качестве исходных большое число сортов частиц и считать вириальные коэффициенты старших порядков. В этой ситуации широкое использование получил метод смеси, в котором заранее предполагается определённая номенклатура сортов частиц, существенная в рассматриваемом диапазоне внешних условий. Для учёта сложных частиц в методе смеси необходимо знать константы электронных, колебательных и вращательных степеней свободы. В терминах метода исходных частиц при расчёте вириальных коэффициентов смеси идеальных газов учитывается только та часть фазового пространства, которая соответствует связанным состояниям реагирующих частиц. Однако в методе смеси возникает ряд дополнительных, принципиальных сложностей, связанных с учётом взаимодействия свободных (не связанных в уже учтённые комплексы) частиц. Как правило, вириальные поправки вычисляются с использованием исходного потенциала взаимодействия.

По-видимому, наиболее полное описание физических свойств химически активной плазмы и результатов исследований проведённых к настоящему времени по этой проблеме содержится в монографии [127]. Имеется обзор [131] тех же авторов, посвящённый проблеме плазмохимических процессов в СВЧ-разряде. Исследуется механизм химических реакций в неравновесной плазме и их влияние на термодинамические параметры плазмы и её состав.

Систематическое исследование импульсного пробоя атомарных газов и смесей атомов инертных газов с соединениями галогенов выполнено в [132]. Значительное внимание уделяется исследованию самостоятельного объёмного разряда в многокомпонентных смесях, инициированного УФ излучением и интенсивным электронным пучком. Перспективность таких исследований связана с возможностью разработки мощных лазеров на возбуждённых молекулах (эксимерных лазеров), частота излучения которых, в зависимости от выбора молекулярных соединений, лежит в широкой области спектра электромагнитного излучения

от вакуумного ультрафиолета до видимого света [132].

Исследованию процессов столкновения частиц различных сортов в химически активной плазме паров щелочных металлов посвящена монография [133]. Рассматриваются элементарные процессы в плазме с участием атомов и молекул щелочных металлов. Исследуется влияние различных видов взаимодействия между частицами на макроскопические характеристики среды. Большое внимание уделяется изучению процессов молекулярно-атомных столкновений. При этом учитываются как столкновения частиц, находящихся в основном состоянии, так и столкновения резонансно-возбуждённых атомов и молекул, причём сечения рассеяния последнего процесса оказывается заметно выше.

В [116, 117] методом групповых интегралов были вычислены термодинамические параметры умеренно плотной плазмы паров натрия и лития в приближении парных, тройных и четырёхкратных столкновений. Установлено, что в области давлений $p > 20$ атм, при сравнительно низких температурах $T = (2-3) \cdot 10^3$ К, влияние тройных и четырёхкратных взаимодействий становится довольно значительным. Суммарный вклад второго и третьего групповых интегралов в давление сравним со вкладом, обусловленным двухчастичными взаимодействиями. В [131, 135] метод групповых разложений был применён для расчёта термодинамических параметров частично возбуждённого газа тождественных атомов. Расчёты выполнены в большом каноническом ансамбле. Получены зависимости для термодинамического потенциала Ω и бинарной корреляционной функции с учётом резонансного диполь-дипольного взаимодействия возбуждённых атомов.

Как уже отмечалось, широкодиапазонный расчёт параметров плазмы паров щелочных металлов, а также урана выполнен в монографии [47]. Вычисления выполнены с использованием модели разложения в большом каноническом ансамбле. В этом же приближении вычислялись и поправки на взаимодействие свободных зарядов. Интервалы изменения давления и температуры равны $p = 1-500$ атм, $T = (1-40) \cdot 10^3$ К. Атом-атомное взаимодействие учитывалось в приближении второго вириального коэффициента. Остальные компоненты рассматривались как идеальный газ. Учитывалось образование молекул, а также отрицательных атомных и положительных молекулярных ионов. При высоких температурах вычисления проводились с учётом двух- и трёхкратной ионизации.

Расчёт термодинамических функций и состава атомарно-молекулярной плазмы водорода в рамках термодинамической теории возмущений выполнен в работах [136, 137]. Диапазон изменения расчётных параметров охватывает широкую об-

ласть фазовой диаграммы: $T = (1-30) \cdot 10^3$ К, $p = 1-10^9$ атм. В качестве базовой использовалась система заряженных и нейтральных твёрдых шаров различного диаметра. Расчёт поправок к термодинамическим функциям базовой системы выполнялся с использованием банка данных для парных функций распределения. Уделяется большое внимание исследованию роли ионизации и диссоциации давлением в плотном газе и неидеальной плазме.

Как уже отмечалось, весьма сложную для изучения систему представляет собой плазма с конденсированной дисперсной фазой (КДФ). Такая система содержит, помимо, большого числа компонентов микрочастиц (электронов, ионов, атомов, молекул и т. д.) также макроскопические частицы КДФ. В обзоре [138] подробно освещены вопросы исследования ионизационного равновесия в плазме с КДФ. Рассматривается плазма, содержащая как металлические, так и диэлектрические частицы КДФ. Большое внимание уделяется исследованию экранирования потенциала частиц КДФ в плазме. Изучается распределение электрического заряда внутри частиц КДФ.

Исследованию равновесных свойств многокомпонентной плазмы сложного химического состава посвящены работы [139-142]. В [139-141] выполнен широкодиапазонный расчёт термодинамических функций и состава плазмы, возникающей в канале подводного электрического разряда. Учёт взаимодействия свободных зарядов вычислен в рамках модели, использующей разложение по степеням активности в большом каноническом ансамбле [38]. Взаимодействиями, в которых принимают участие нейтральные частицы, пренебрегалось. Компонентный состав плазмы в указанных работах варьировался от 5 до 11 сортов частиц. Следует, однако, отметить, что сквозного расчёта термодинамических параметров плазмы паров воды в рассматриваемом интервале давлений $p = 1-10^4$ атм и температур $T = (5-70) \cdot 10^3$ К в рамках единой модели проведено не было. При низких температурах учитывалось наличие атомов и молекул различных сортов, при высоких — атомов и атомных ионов. Это не позволило проследить изменение степени диссоциации и степени ионизации плазмы по различным каналам реакций. Прежде всего — в области состояний, где вклады в термодинамические функции различных компонентов близки.

Полуэмпирическая модель калорического широкодиапазонного уравнения состояния полимерных материалов, применимая в широкой области изменения внутренней энергии E и давления p предложена в [142]. Связь между давлением, объ-

ёмом V и внутренней энергией задаётся обобщённой формулой [142]:

$$p(V, E) = p_0 + \frac{\gamma(V, E)}{V} [E - E_0(V)], \quad (20)$$

учитывающей упругие составляющие внутренней энергии E_0 и давления p . Получен вид выражения для коэффициента Грюнайзена $\gamma(V, E)$, с учётом упругой составляющей γ_0 , а также для E_0 . В рамках предложенной модели уравнения состояния выполнен расчёт термодинамических параметров двадцати восьми полимеров в широкой области фазовой диаграммы вплоть до давлений 1 Мбар. Предложенная модель удовлетворительно согласуется с данными известных экспериментов [143, 144].

Равновесные свойства многокомпонентной атомарно-молекулярной плазмы сложного химического состава с учётом всех возможных видов межчастичных взаимодействий в приближении парных и тройных столкновений исследовались также нами в ряде работ [145–148, 149–153].

При вычислении равновесных свойств неидеальной многокомпонентной плазмы одно из центральных мест занимает надёжное определение энергетического спектра внутренних состояний присутствующих в плазме составных частиц и параметров потенциальных кривых, характеризующих их взаимодействие друг с другом [1, 2, 47]. Энергетические спектры и электронные конфигурации подавляющего большинства атомов, однозарядных ионов и многих многозарядных ионов известны достаточно точно [95, 96]. Так что вычисление их внутренних статистических сумм особого труда не представляет. В справочной литературе имеются также данные о параметрах большого числа двухатомных молекул и многих молекулярных ионов [95, 96, 154]. Однако, этих данных во многих случаях оказывается недостаточно. Ещё больший недостаток информации ощущается, когда речь идёт об определении параметров внутренней структуры и характеристик потенциальных кривых, описывающих взаимодействия многоатомных молекул и молекулярных ионов [95, 96]. Экспериментальные данные об энергиях связи, равновесных расстояниях, колебательных и вращательных постоянных и т. д. для многих интересных с точки зрения приложений молекулярных соединений отсутствуют. Точный теоретический расчёт даже самых простых молекул невозможен [155]. При этом приходится прибегать к численным решениям уравнения Шрёдингера, используя те или иные приближения (напр. Томаса–Ферми, Хартри–Фока, вариационный принцип и т. д.). С усложнением электронной структуры молекулы высокой точности расчёта величин, характеризующих её внутренние степени свободы добиться, как пра-

вило, сложнее. Это утверждение можно отнести как к модельным расчётам, так и к расчётам из первых принципов. Определённых успехов в этой области можно, по-видимому, ожидать от разработки и применения методов аналитических вычислений на ЭВМ (компьютерной алгебры) к решению задач квантовой химии [156].

Следует отметить, что в последнее время появилось ряд экспериментальных и теоретических работ [133, 157–163], посвящённых определению параметров потенциальных кривых и энергетических спектров сложных атомов, молекул и молекулярных ионов, данные которых дополнили справочники [95, 96, 154]. Обширные данные об энергетических спектрах и потенциалах ионизации многоэлектронных атомов и ионов (в том числе многозарядных) представлены в обзоре [164].

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал в области исследования термодинамических свойств сильно неидеальной частично ионизованной низкотемпературной атомарной и атомарно-молекулярной плазмы. Методами ударно-волнового сжатия, электрического взрыва металлических проволок и др. удалось получить экспериментальным путём [1, 2, 19–38, 165–167] плазму с экстремально высокими значениями плотности, давления и параметра неидеальности. В рамках многих теоретических моделей удалось получить результаты, близкие к экспериментальным. Однако теория термодинамических свойств низкотемпературной плазмы пока ещё далека от завершения.

Необходимо дальнейшее исследование влияний всех видов взаимодействий на термодинамику плазмы. Это относится как к исследованию взаимодействий в заряженной подсистеме, так и взаимодействий с нейтралами. В отношении исследования свойств заряженной подсистемы значительный интерес представляет анализ межчастичного взаимодействия на малых расстояниях и возможности образования слабо связанных и локализованных состояний. Кроме того, при высоких плотностях частиц существенное влияние на равновесные свойства плазмы может оказывать отклонение потенциала взаимодействия ионов на малых расстояниях порядка атомных размеров от кулоновского за счёт наличия внутренних электронных оболочек иона. При высоких концентрациях электронов происходит их вырождение, что также должно учитываться при построении модели уравнения состояния. В области высоких температур $\sim 1/3$ следует учитывать также вторичную ионизацию атомов.

В случае взаимодействия с участием нейтральных частиц необходим более тщательный учёт всех видов взаимодействия в рамках вириального разложения с вычислением второго и высших вири-

альных коэффициентов. При этом, в зависимости от условий, необходимо учитывать наличие в плазме как атомных, так и молекулярных частиц с целью более детального исследования её компонентного состава. Следует помнить также, что при рассмотрении различных видов взаимодействия между нейтральными частицами его потенциал может заметно изменяться.

VIII.2. Кулоновское взаимодействие частиц в химически активной плазме

VIII.2.1. Некоторые замечания о соотношении физической и химической моделей плазмы. В основе наиболее последовательного метода расчёта термодинамических свойств атомарной плазмы лежит двухкомпонентная физическая модель [2]. Основное её допущение состоит в том, что плазма есть совокупность двух подсистем положительно и отрицательно заряженных частиц — ядер и электронов, а кулоновское взаимодействие между ними учитывается на основе квантово-механической теории. Для систем с кулоновским взаимодействием это предположение является наиболее разумным. Расчёт термодинамических свойств плазмы в рамках физической модели осуществляется путём их разложения по степеням активности, $z_k = \lambda_k^{-3} e^{\beta \mu_k}$, в макроканоническом ансамбле ($k = e, i$; $\beta = 1/T$ — обратная температура; $\lambda_k = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m_k}$ и μ_k — тепловая длина волны и химический потенциал частиц сорта k). Для этого применяются строгие методы квантовой статистики и диаграммной техники [6]. В ряде работ путём последовательного суммирования сходящихся последовательностей кольцевых и лестничных диаграмм диаграммного ряда теории возмущений усилиями многих авторов [6, 38, 48, 50] получено разложение термодинамических функций по степеням активности вплоть до членов $z^{5/2}$, $z^{5/2} \ln z$.

Следует заметить, однако, что единственной реально существующей системой, для которой можно получить точное разложение для термодинамических функций в рамках физической модели является водородная плазма. Кроме того, можно представить себе модельную зарядово-несимметричную систему, состоящую из электронов и водородоподобных ионов, которая также допускает аналитическое решение задачи [38]. В других случаях решение этой проблемы наталкивается на непреодолимые трудности, поскольку при этом приходится решать квантово-механическую задачу трёх и более взаимодействующих тел, которые находятся во внешнем поле, создаваемом остальными частицами системы. Поэтому уже для простейших систем, допускающих образование

многоэлектронных связанных состояний, точное аналитическое решение этой задачи оказывается невозможным. Всё же следует заметить, что применение разложения по степеням активности в большом каноническом ансамбле оказалось также весьма продуктивным и при вычислении равновесных свойств многозарядной плазмы [47]. Однако здесь уже нельзя считать задачу точно решаемой, поскольку все вклады многочастичных взаимодействий поэтапно сводятся к парным (например, тройная реакция $X^{++} + 2e^- = X$ сводится к двум парным $X^{++} + e^- = X^+$, $X^+ + e^- = X$, X — символ химического элемента).

Поэтому на практике для расчёта термодинамических функций и состава частично ионизованной атомарной плазмы наиболее широко используется химическая модель [98], в которой предполагается, что плазма представляет собой слабо взаимодействующую смесь N_e электронов, N_i ионов и N_a атомов, находящихся в объёме V , при температуре T . В настоящее время известно более 20 различных разновидностей химической модели плазмы. Все они различаются как по способу вычисления вкладов кулоновского взаимодействия в термодинамические величины, так и по виду статистических сумм, характеризующих внутренние степени свободы составных частиц. 12 разновидностей химической модели были критически проанализированы в работе [168]. Позднее был разработан ещё целый ряд различных химических моделей плазмы (см. напр. [3, 46, 137, 169, 170–172 и др.]). Ценность их состоит в том, что с их помощью удалось провести многочисленные расчёты термодинамических свойств плазмы различных веществ. Большинство из этих моделей в пределах границ их применимости вполне удовлетворительно описывает известные экспериментальные данные.

Однако, остаётся открытым вопрос, какая же из всего многообразия химических моделей является следствием единственно точного результата, полученного в рамках физической модели разложения термодинамических величин по степеням активности в большом каноническом ансамбле. Все виды традиционной химической модели плазмы содержат некоторые существенные внутренние противоречия, связанные с тем или иным способом разделения связанных и свободных одноэлектронных состояний [98]. Наиболее значимы из них следующие.

— При выводе выражений для термодинамических функций, уравнений состояния и ионизационного равновесия из свободной энергии даже в том случае, когда статистическая сумма атома является функцией объёма и концентраций частиц, этот факт не учитывается; сходящаяся статсумма просто подставляется в окончательные выражения для термодинамических величин.

— Снижение потенциала ионизации, равное дебаевской энергии, никак не связано с энергией связи последнего уровня, учитываемого в выражениях для большинства известных атомных статистических сумм, хотя по сути именно оно должно определять то граничное значение энергии, которое отделяет связанные электронные состояния от свободных.

В дальнейшем будет дан строгий вывод химической модели плазмы исходя из точных асимптотических разложений термодинамических величин по степеням активности в большом каноническом ансамбле.

VIII.2.2. Кольцевое дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле (БД-теория). Отмеченные в предыдущем параграфе противоречия химической модели плазмы удаётся устранить при работе в большом каноническом ансамбле с использованием методов квантовой статистики. Как уже отмечалось, усилиями многих авторов [6, 38, 48, 50] получены разложения по степеням активностей электронов z_e и ионов z_i для большого термодинамического потенциала Ω (или давления, $\Omega = -pV$), полной концентрации частиц n и ряда других термодинамических функций. Для водородной, классической в непрерывном спектре, плазмы с точностью до членов z^2 для p и n имеем:

$$\beta p = (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{8} \right) + \frac{1}{2} z_e z_i \lambda_e^3 \Sigma_{\text{PL}}, \quad (21)$$

$$n = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right) + \frac{1}{2} z_e z_i \lambda_e^3 \Sigma_{\text{PL}}, \quad (22)$$

где $\beta = 1/T$ — обратная температура, $\alpha = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(z_e + z_i)}$ — плазменный параметр, вычисленный через активности электронов и ионов, $\lambda_e = \sqrt{2\pi\hbar^2/mT}$ — тепловая длина волны де Бройля и m — масса электрона, \hbar — постоянная Планка, Σ_{PL} — статсумма Планка–Ларкина,

$$\Sigma_{\text{PL}} = \sum_{n=1}^{\infty} g_n (e^{\beta E_n} - 1 - \beta E_n), \quad (23)$$

g_n , E_n — статистический вес и энергия связи уровня с главным квантовым числом n . Если рассматривается неводородная плазма, то знаменатель 2 во втором слагаемом выражений (21), (22) заменяется на $2g_i$ (g_i — статистический вес иона). Будем в дальнейшем считать свободные электроны не рожденными ($n_e \lambda_e^3 \ll 1$), а их движение классическим ($\beta R_y \gg 1$, $R_y = m e^4 / 2 \hbar^2$ — постоянная Ридберга). Соотношения (21), (22) описывают переход от полностью ионизованной плазмы ($p = 2n$) к атомарному газу ($p = n$). В физической модели при расчёте уравнения состояния не требуется решать вопрос об ограничении статистической суммы и

о снижении потенциала ионизации, поскольку не требуется решать задачу о расчёте состава.

Однако для практики, тем не менее, оказывается весьма полезным построить аналог химической модели атомарной плазмы, взяв за основу соотношения (21), (22), полученные последовательно из точных асимптотических разложений [46]. Такая модель весьма широко используется в расчётной практике и получила название «дебаевская теория в большом каноническом ансамбле» или сокращённо — БД — теория [47]. Напомним вкратце её вывод из разложения в большом каноническом ансамбле, имея в виду в дальнейшем провести аналогичные рассуждения для других типов моделей разделения связанных и свободных электронных состояний (в [50] этот вывод дан более строго из разложений с точностью до $z^{5/2}$, $z^{5/2} \ln z$ с учётом квантовых поправок). Для получения химической модели следует исключить активности электронов z_e и ионов z_i из соотношений (21), (22). Разделим предварительно в этих выражениях все электронные состояния на связанные и свободные и перепишем их в следующем виде:

$$\beta p_{e,i} = (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{8} \right), \quad (24)$$

$$\beta p_a = z_e z_i \lambda_e^3 \frac{\Sigma_{\text{PL}}}{2}, \quad (25)$$

$$n_e = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right), \quad (26)$$

$$n_a = z_e z_i \lambda_e^3 \frac{\Sigma_{\text{PL}}}{2}. \quad (27)$$

Исключая из выражений z_e , z_i , получаем

$$\beta p = (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4} \right) + n_a, \quad (28)$$

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{PL}} e^{-2(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4)}. \quad (29)$$

Оставшийся при этом неизвестным параметр α определяется из уравнения

$$\Gamma^2 = \alpha^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right), \quad (30)$$

где $\Gamma = (\beta e^2)^{3/2} \sqrt{4\pi(n_e + n_i)}$ — параметр неидеальности плазмы, вычисленный через концентрации электронов n_e и ионов n_i .

При расчётах в большом каноническом ансамбле, обычно используют выражение для термодинамического потенциала Ω [47], из которого при переходе к химической модели получают остальные термодинамические величины (например (28), (29)). Сама же химическая модель записана уже в обычном каноническом ансамбле, для которого исходным термодинамическим потенциалом является свободная энергия F . Зная F , в рамках

химической модели значительно проще получить остальные термодинамические функции, чем из Ω . Хотя такая процедура никогда не делалась, на наш взгляд, полезно получить выражение для свободной энергии F из термодинамического потенциала Ω :

$$\frac{F}{TV} = \frac{\Omega}{TV} + n_e^* \frac{\mu_e}{T} + n_i^* \frac{\mu_i}{T}, \quad (31)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\mu_e}{T} &= -\ln \frac{2}{z_e \lambda_e^3}, \\ n_e^* &= z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right) + \frac{z_i z_e}{2g_i} \lambda_e^3 \Sigma_{PL}, \\ \frac{\mu_i}{T} &= -\ln \frac{g_i}{z_i \lambda_i^3}, \\ n_i^* &= z_i \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right) + \frac{z_i z_e}{2g_i} \lambda_e^3 \Sigma_{PL}. \end{aligned} \quad (32)$$

Подставляя (32) в (31) и переходя от активностей частиц к их концентрациям, получим выражение для свободной энергии плазмы в кольцевом дебаевском приближении:

$$\begin{aligned} F = -TV \left\{ n_a \ln \frac{e \Sigma_{PL}}{n_a \lambda_a^3} + n_i \ln \frac{e g_i}{n_i \lambda_i^3} + n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} + \right. \\ \left. + (n_i + n_e) \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \right) - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4} \right] \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

Параметр α по-прежнему определяется из (30).

Эта модель широко применяется при вычислении термодинамических свойств плазмы различных веществ. Статистическая сумма (23) эффективно учитывает все связанные состояния атомов с энергией связи $E_n \leq T$. Вместе с тем, снижение потенциала ионизации при $\alpha \rightarrow 0$ равно Γ , что существенно отличается от T . Таким образом, заселённость уровней, энергия связи которых по модулю меньше T , при таком разделении связанных и свободных состояний оказывается неправильной. Т.е. и в БД-теории одно из указанных в п.1.3 противоречий химической модели остаётся.

VIII.2.3. Вывод химических моделей атомарной плазмы из точных асимптотических разложений в большом каноническом ансамбле. Рассмотрим теперь другой способ получения химической модели плазмы из точного асимптотического разложения, основанный на использовании приближения ближайшего соседа (ПБС). В работе [72] на примере плотности состояний электрона в атомарной плазме, полученной в тех же приближениях, что и (21), (22) было явно показано, что величина Σ_{PL} , появляющаяся в разложениях термодинамических функций, есть

результат интегрируемой особенности в плотности состояний, возникающей от расходящихся вкладов высоковозбуждённых состояний атома и вклада непрерывного спектра.

В работе [49] эта особенность плотности состояний была устранена при замене парного приближения приближением ближайшего соседа с учётом дебаевских корреляций. Было построено разложение по степеням активностей в большом каноническом ансамбле для функции распределения микрopotенциала и плотности состояний электрона. При этом было строго показано, что результат интегрирования конечной плотности состояний не меняет коэффициентов разложения термодинамических функций по степеням активности вплоть до членов z^2 . Было установлено, что высоковозбуждённые состояния атома естественно присутствуют в плазме, но их вклад компенсируется при совместном учёте дискретного и непрерывного спектров электрона. Результатом такой компенсации и является статистическая сумма Планка–Ларкина. Для нахождения полного числа связанных состояний нужно проинтегрировать плотность электронных состояний по отрицательной области энергий. Как показано в [49] при этом можно использовать плотности состояний, полученную в приближении ион — ближайший электрон. Учёт дебаевских корреляций при этом даёт поправки более высокого порядка, чем члены с z^2 , что является превышением точности.

Проведём вывод химической модели атомарной плазмы из точных до z^2 разложений (21), (22), воспользовавшись иным по сравнению с (27) определением для концентрации атомов n_a , основанным на приближении ближайшего соседа (ПБС). Этот способ ограничения статистической суммы атома является, на наш взгляд, физически более разумным, поскольку он определяет характерный размер атома, на основе его взаимодействия с окружающей средой. Плотности состояний в ПБС соответствует статистическая сумма атома следующего вида:

$$\Sigma_N = \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta \cdot E_n} \omega_n, \quad (34)$$

где ω_n — режущий множитель, по физическому смыслу определяющий вероятность реализации связанного состояния атома, находящегося в n -м квантовом. Поскольку сходимость атомной статистической суммы обеспечивается взаимодействием атома с его окружением, величина ω_n в общем случае может зависеть от концентрации частиц и объёма плазмы. Так что статистическая сумма, помимо температуры, становится также функцией и этих величин. Выполним в (34) тождественное преобразование:

$$\Sigma_N = \sum_{n=1}^{\infty} g_n (e^{\beta E_n} - 1 - \beta E_n) \omega_n + \sum_{n=1}^{\infty} g_n (1 + \beta E_n) \omega_n. \quad (35)$$

Основной вклад в первое слагаемое (35) дадут члены с небольшими номерами n , для которых $E_n \gg \gg T$. Для этих состояний $\omega_n \approx 1$, поэтому первое слагаемое с большой точностью будет равно статистической сумме Планка–Ларкина (23). Кроме того, учёт отклонения ω_n от 1 приведёт к превышению точности, поскольку следующий член оказывается пропорциональным z^3 . Во втором слагаемом, наоборот решающую роль играют состояния с большими значениями главного квантового числа n , поскольку статистический вес состояния растёт пропорционально n^2 . Движение электрона в атоме в этих состояниях квазиклассично. Кроме того, высоко возбуждённые состояния атома можно считать ридберговскими. Так что для них статистический вес и энергия связи соответственно равны $g_n = 2n^2$, $E_n = \text{Ry}/n^2$. В связи со сказанным, во втором слагаемом (35) можно перейти от суммирования по n к интегрированию:

$$\sum_{n=1}^{\infty} g_n (1 + \beta E_n) \omega_n = \int_0^{\infty} g_n (1 + \beta E_n) \omega_n dn. \quad (36)$$

Все нижеследующие выкладки можно было бы провести в общем виде для произвольного ω_n , однако для наглядности и упрощения вычислений используем приближение ближайшего соседа [49, 172]. В этом случае ω_n определяется выражением

$$\omega_n = \exp \left(-\frac{4}{3} \pi (z_e + z_i) r_n^3 \right), \quad (37)$$

где $r_n = a_0 n^2$ — радиус электронной орбиты уровня с главным квантовым числом n , $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ — боровский радиус. Подставляя (37) в (36), имеем

$$\sum_{k=1}^{\infty} g_k (1 + \beta E_k) \omega_k = \int_0^{\infty} 2k^2 \left(1 + \frac{\beta \text{Ry}}{k^2} \right) \times \exp \left[-\frac{4}{3} (z_e + z_i) a_0^3 k^6 \right] dk. \quad (38)$$

Теперь последние слагаемые в выражениях (34), (35) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_{\text{PL}} = \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N - \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \int_0^{\infty} 2k^2 \left(1 + \frac{\beta \text{Ry}}{k^2} \right) \times \exp \left[-\frac{4}{3} (z_e + z_i) a_0^3 k^6 \right] dk. \quad (39)$$

После интегрирования в (39), получим

$$\frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_{\text{PL}} = \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N - \frac{2 z_e z_i}{z_e + z_i} f_1, \quad (40)$$

откуда связь между статсуммами в форме Планка–Ларкина и ПБС запишется в следующем виде:

$$\Sigma_{\text{PL}} = \Sigma_N - \frac{4}{(z_e + z_i) \lambda_e^3} f_1. \quad (41)$$

В общем случае, выражение (41) можно рассматривать как определение величины f_1 . Здесь же, поскольку справедливо соотношение (38), после интегрирования в (39) получим:

$$f_1(\alpha) = \frac{\pi \sqrt{6}}{24} \alpha + \frac{\sqrt{2\pi} \cdot 3^{1/6} \Gamma(1/6)}{48} \alpha^{5/3}, \quad (42)$$

где $\Gamma(1/6)$ — гамма-функция Эйлера.

Используя полученные выше соотношения, можно непосредственно перейти к вычислению термодинамических функций. Из выражений (21), (22) для термодинамического потенциала Ω и полной концентрации частиц n с учётом (41), имеем:

$$-\frac{\Omega}{TV} = \frac{p}{T} = \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N + (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{8} - \frac{f_1}{2} \right), \quad (43)$$

$$n = \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N + z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right). \quad (44)$$

Выражения (43), (44) по-прежнему представляют собой разложения давления p (термодинамического потенциала Ω) и концентрации частиц n по степеням активности электронов z_e и ионов z_i . Учёт высоковозбуждённых состояний приводит к замене статсуммы Планка–Ларкина на статсумму в ПБС, при этом изменяется также поправка на межчастичное взаимодействие. Это изменение следует считать весьма существенным, поскольку f_1 (42) содержит линейный по параметру α член, который и приводит к отсутствию дебаевской асимптотики в окончательных выражениях для термодинамических величин, как будет показано ниже. Это уменьшение поправки на взаимодействие, которое возникает вследствие разделения связанных и свободных состояний электрона, можно рассматривать как аналог известного [130] результата Хилла для нейтральных газов, обобщённый на случай кулоновского взаимодействия.

При переходе к химической модели из выражений (43), (44) следует исключить активности z_e и z_i . В трёхкомпонентной плазме полная концентрация тяжёлых частиц равна $n = n_a + n_i$ ($n_e = n_i$). В ПБС для исключения активностей в (43), (44)

по аналогии с БД-теорией [46, 47] переопределим концентрации n_a, n_e :

$$n_a = \frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N, \quad n_e = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right). \quad (45)$$

В неводородной плазме комбинации вида

$$\frac{z_e z_i}{2} \lambda_e^3 \Sigma_N$$

следует заменить выражениями

$$\frac{z_e z_i}{2 g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N,$$

учитывающими статистический вес иона g_i . Из (45) имеем уравнение ионизационного равновесия

$$n_a = \frac{n_e n_i}{2 \left(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1 \right)^2} \lambda_e^3 \Sigma_N; \quad (46)$$

при этом снижение потенциала ионизации выражается следующей формулой:

$$\frac{\Delta I}{T} = -2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right). \quad (47)$$

Выражение (43) в новых обозначениях запишется следующим образом:

$$\frac{p}{T} = n_a + (n_e + n_i) \left[1 - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1} \right]. \quad (48)$$

Выражения (46)–(48) ещё зависят от z_e и z_i через плазменный параметр α . Умножая второе из уравнений (45) на $8\pi (e^2/T)^{3/2}$, получаем уравнение

$$\Gamma^2 = \alpha^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right), \quad (49)$$

из которого можно определить параметр α как функцию Γ .

Вычислим теперь другие функции состояния плазмы с учётом высоко возбуждённых состояний. По-прежнему будем считать число частиц в системе переменным и исходить из большого термодинамического потенциала Ω . Для вычисления внутренней энергии плазмы E воспользуемся известным [99] соотношением, связывающим E с Ω :

$$\frac{E}{TV} = -\frac{1}{TV} \left[T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{T} \right) \right]_{V, z_i, z_e} - \frac{3}{2} \frac{1}{TV} \left[z_i \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z_i} \right)_{T, V, z_e} + z_e \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z_e} \right)_{T, V, z_i} \right]. \quad (50)$$

Выполняя дифференцирование выражения (43) по температуре и активностям и имея в виду при этом, что $\alpha = \alpha(z_i, z_e, T)$, получаем:

$$E = TV \left\{ \frac{3}{2} n_a - \frac{n_a E'_a}{T \Sigma_N} + (z_i + z_e) \left[\frac{3}{2} + \frac{\alpha}{4} - \frac{\pi \sqrt{6}}{32} \alpha - \frac{\sqrt{2\pi} 3^{1/6} \Gamma(1/6)}{192} \alpha^{5/3} \right] \right\}, \quad (51)$$

где $E'_a = \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{\beta \cdot E_n} E_n \omega_n$. Исключив из (51) z_i, z_e , окончательно для внутренней энергии плазмы имеем следующее выражение:

$$E = TV \left\{ \frac{3}{2} (n_a + n_i + n_e) - \frac{n_a E'_a}{T \Sigma_N} - (n_i + n_e) \frac{\frac{\alpha}{2} + \frac{3}{8} \alpha^2 - \frac{3}{4} \alpha \frac{\partial f_1}{\partial \alpha}}{1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1} \right\}, \quad (52)$$

неизвестное значение α по-прежнему определяется из решения уравнения (49), а f_1 — формулой (42). С учётом термодинамического равенства $H = E + pV$ [173], для энтальпии плазмы имеем:

$$H = TV \left\{ \frac{5}{2} (n_a + n_i + n_e) - \frac{n_a E'_a}{T \Sigma_N} - (n_i + n_e) \frac{\frac{2\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{f_1}{2} - \frac{3}{4} \alpha \frac{\partial f_1}{\partial \alpha}}{1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1} \right\}. \quad (53)$$

Свободная энергия плазмы F связана с большим термодинамическим потенциалом Ω выражением (31). Химические потенциалы μ_e электронов и ионов μ_i по-прежнему определяются выражениями (32). Полные концентрации электронов и ионов в ПБС имеют следующий вид:

$$n_e^* = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) + \frac{z_i z_e}{2 g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N, \quad (54)$$

$$n_i^* = z_i \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) + \frac{z_i z_e}{2 g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N.$$

Подставляя (32), (54) в (31) и проводя выкладки, аналогичные п. 2.2, имеем

$$F = -TV \left\{ n_a \ln \frac{e \Sigma_N}{n_a \lambda_a^3} + n_i \ln \frac{e g_i}{n_i \lambda_i^3} + n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} + (n_i + n_e) \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) - \frac{(\alpha/6) + (\alpha^2/8) - (f_1/2)}{1 + (\alpha/2) + (\alpha^2/4) - f_1} \right] \right\}. \quad (55)$$

Следует помнить, что теперь входящая в статистическую сумму Σ_N и в E_a величина ω_n выражается также через концентрации электронов

и ионов, а не через их активности, согласно формуле

$$\omega_n = \exp \left(-\frac{4\pi (n_i + n_e) r_n^3/3}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1} \right). \quad (56)$$

Аналогично вычисляются остальные термодинамические величины, например энтропия S , теплоёмкости C_p , C_V и т.д. Из выражений для термодинамических величин следует, что в области слабой неидеальности, формальный предельный переход $\alpha \approx \Gamma \rightarrow 0$ не даёт дебаевской асимптотики. Способ осуществления предельного перехода от модели, рассмотренной в настоящем параграфе к теории Дебая обсуждается в п. 2.5.

VIII.2.4. Бесконечно-компонентная модель атомарной плазмы. Корреляционная и конфигурационная составляющие поправок на неидеальность. Здесь мы приведём вывод модели химической термодинамики, рассматривая каждое связанное электронное состояние атома как отдельный сорт частиц (аналогично [174]). Вначале также используем разложение в большом каноническом ансамбле, а затем перейдём к каноническому ансамблю.

Для получения окончательных выражений термодинамических величин в общепринятой форме откажемся в дальнейшем от предположения о том, что плазма является водородной, что фактически сделано ранее. Будем учитывать внутренний статистический вес ионов (для ионов водорода $g_i = 1$). Поскольку при выводе химической модели исходным термодинамическим потенциалом обычно является свободная энергия F , разложение в большом каноническом ансамбле сразу запишем для этой величины согласно формуле (31). Используя выражения (32) и (54), имеем

$$\begin{aligned} \frac{F}{TV} = & -z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \times \\ & \times \ln \frac{2e(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)}{z_e \lambda_e^3} - \\ & - z_i \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \times \\ & \times \ln \frac{eg_i(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)}{z_i \lambda_i^3} - \\ & - \frac{z_e z_i}{2g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N \ln \frac{2eg_i}{z_e z_i \lambda_e^3 \lambda_i^3} - \\ & - (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \times \\ & \times \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right]. \end{aligned} \quad (57)$$

Учитывая последнее равенство (45), в первом, втором и четвёртом слагаемых соотношения (57) перейдём от активностей электронов и ионов к их концентрациям:

$$\begin{aligned} \frac{F}{TV} = & -n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} - n_i \ln \frac{eg_i}{n_i \lambda_i^3} - \\ & - (n_e + n_i) \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right] - \frac{z_e z_i}{2g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N \ln \frac{2eg_i}{z_e z_i \lambda_e^3 \lambda_i^3}. \end{aligned} \quad (58)$$

Последний член в (58) преобразуем с учётом (34) к следующему виду:

$$\frac{z_e z_i}{2g_i} \lambda_e^3 \sum_k g_k e^{\beta E_k} \omega_k \ln \left[\frac{2eg_i}{z_e z_i \lambda_e^3 \lambda_i^3} \times \frac{g_k e^{\beta E_k} \omega_k}{g_k e^{\beta E_k} \omega_k} \right]. \quad (59)$$

Введём далее концентрацию частиц сорта n_k — число атомов в единице объёма, находящихся в k -м квантовом состоянии

$$n_k = \frac{z_e z_i}{2g_i} \lambda_e^3 g_k e^{\beta E_k} \omega_k, \quad (60)$$

и статистическую сумму k -го состояния $\Sigma_k = g_k e^{\beta E_k}$. Тогда (59) переписется в виде

$$\sum_k n_k \ln \frac{e \Sigma_k \omega_k}{n_k \lambda_k^3}. \quad (61)$$

С учётом последнего, свободная энергия плазмы примет вид

$$\begin{aligned} \frac{F}{TV} = & -n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} - n_i \ln \frac{eg_i}{n_i \lambda_i^3} - \sum_k n_k \ln \frac{e \Sigma_k}{n_k \lambda_k^3} - \\ & - \sum_k n_k \ln \omega_k - (n_e + n_i) \left[\ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right]. \end{aligned} \quad (62)$$

В работе [174] при выводе выражения для свободной энергии также использовалось представление о совокупности атомов в каждом квантовом состоянии как об отдельном сорте частиц. Полученное в итоге выражение отличалось от истинного на некоторую величину $n_a v_0$, названную энтропийным членом, которая была добавлена в [174] несколько искусственно. Покажем, что слагаемое $\sum_k n_k \ln \omega_k$ и представляет собой этот энтропийный член, фактически учитывающий, что электронам и ионам запрещено проникать внутрь орбиты атомного электрона, находящегося в k -м кванто-

вом состоянии. Приближение ближайшего соседа (ПБС) обеспечивает сходимость атомной статистической суммы из-за наличия множителя ω_k , определяющегося выражением (37). Перепишем его в следующем виде:

$$\omega_k = e^{-(z_e + z_i)v_k}, \quad (63)$$

где v_k — объём, занимаемый атомом в k -м квантовом состоянии. Подставляя ω_k в энтропийный член и учитывая (45), имеем

$$\begin{aligned} \sum_k n_k \ln \omega_k &= -(z_e + z_i) \sum_k n_k v_k = \\ &= -\frac{n_e + n_i}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1} \sum_k n_k v_k. \end{aligned} \quad (64)$$

Очевидно, что суммирование по всем квантовым состояниям даст полную концентрацию атомов в плазме,

$$\sum_k n_k = n_a, \quad (65)$$

поэтому величина

$$\sum_k n_k v_k = n_a v_0 \quad (66)$$

есть доля объёма плазмы, занимаемая атомами во всех состояниях, а параметр

$$v_0 = \sum_k n_k v_k / \sum_k n_k \quad (67)$$

— средний (эффективный) объём атома. Таким образом, учёт высоко возбуждённых состояний атомов приводит к двум существенно различным эффектам в термодинамике плазмы: изменяется величина поправок на кулоновское взаимодействие; возникает энтропийный член, пропорциональный объёму атомов плазмы. Совокупность членов $-n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} - n_i \ln \frac{eg_i}{n_i \lambda_i^3} - \sum_k n_k \ln \omega_k$

из (62) в линейном по α приближении можно представить в виде

$$-n_e \ln \frac{2e(1 - n_a v_0)}{n_e \lambda_e^3} - n_i \ln \frac{eg_i(1 - n_a v_0)}{n_i \lambda_i^3}. \quad (68)$$

Указанное разделение вкладов в термодинамические величины плазмы удобно с точки зрения их физической интерпретации. Причём, следует ожидать появление энтропийного члена $\approx n_a v_0$ в выражениях для термодинамических величин плазмы при любом выборе сходящейся статистической суммы атомов, зависящей от плотности, а не только в форме ПБС.

Более строгим, однако, представляется вывод химической модели из приближения бесконечно-компонентной плазмы (БКП) без разделения вкладов возбуждённых состояний атомов на корреля-

ционную и конфигурационную части. Для этого перепишем свободную энергию (62) с учётом выражения (64):

$$\begin{aligned} \frac{F}{TV} &= -n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} - n_i \ln \frac{eg_i}{n_i \lambda_i^3} - \sum_k n_k \ln \frac{eZ_k}{n_k \lambda_k^3} + \\ &+ \frac{n_e + n_i}{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1} \sum_k n_k v_k - \\ &- (n_e + n_i) \left[\ln(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1) - \right. \\ &\left. - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{(1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right]. \end{aligned} \quad (69)$$

Процедура вывода химической модели из приближения бесконечно-компонентной плазмы (БКП) является довольно громоздкой, поэтому приведём здесь лишь один (хотя и наиболее сложный) пример — вывод уравнения ионизационного равновесия. Для этого рассмотрим процесс ионизации-рекомбинации атомов k -го сорта. В состоянии равновесия имеет место равенство

$$\mu_k = \mu_e + \mu_i, \quad (70)$$

где μ_k — химический потенциал частиц сорта k . Химический потенциал μ_k связан со свободной энергией F соотношением

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_{m \neq k}}. \quad (71)$$

При выводе уравнения ионизационного равновесия удобно пользоваться величиной F/TV и безразмерным химическим потенциалом:

$$\mu_k^* = \frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{F}{TV} \right)_{T, V, n_{m \neq k}}, \quad (72)$$

т. е.

$$\mu_k^* = \mu_e^* + \mu_i^*. \quad (73)$$

Прежде, чем выписывать выражения для химических потенциалов частиц, отметим, что входящая в формулу (69) для свободной энергии параметр α является функцией концентраций электронов n_e и ионов n_i , а также — температуры T и объёма V . Поэтому производная любой функции $\varphi(\alpha)$ по одному из указанных параметров $x \in (n_e, n_i, T, V)$ представляется в виде

$$\frac{\partial \varphi(\alpha)}{\partial x} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right). \quad (74)$$

Из уравнения (49) по правилу дифференцирования обратной функции, имеем:

$$\partial \alpha / \partial \Gamma = \frac{\sqrt{1 + \alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1}}{1 + 3\alpha/4 + \alpha^2/2 - f_1 - (\alpha/2)(\partial f_1 / \partial \alpha)}, \quad (75)$$

а также, например, для $\partial\Gamma/\partial n_e$,

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial n_e} = \frac{\alpha\sqrt{1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1}}{2(n_e+n_i)}. \quad (76)$$

Дифференцируя выражение (69) по n_k , n_i , n_e и учитывая формулы (74)–(76), получаем:

$$\mu_k^* = -\ln \frac{Z_k}{n_k \lambda_k^3} + \frac{(n_e+n_i)v_k}{1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1}, \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \mu_e^* = & -\ln \frac{Z_e}{n_e \lambda_e^3} - \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) + \\ & + \frac{\sum_k n_k v_k}{1+3\alpha/4+\alpha^2/2-f_1-(\alpha/2)(\partial f_1/\partial\alpha)} - \\ & - \left[\frac{f_1(1-f_1)}{2} + \frac{\alpha f_1}{4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha}{4} \frac{\partial f_1}{\partial\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) \right] \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right)^{-1} \times \\ & \times \left(1 + \frac{3\alpha}{4} + \frac{\alpha^2}{2} - f_1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{\partial f_1}{\partial\alpha}\right)\right)^{-1}, \quad (78) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_i^* = & -\ln \frac{Z_i}{n_i \lambda_e^3} - \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) + \\ & + \frac{\sum_k n_k v_k}{1+3\alpha/4+\alpha^2/2-f_1-(\alpha/2)(\partial f_1/\partial\alpha)} - \\ & - \left[\frac{f_1(1-f_1)}{2} + \frac{\alpha f_1}{4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha}{4} \frac{\partial f_1}{\partial\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) \right] \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right)^{-1} \times \\ & \times \left(1 + \frac{3\alpha}{4} + \frac{\alpha^2}{2} - f_1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{\partial f_1}{\partial\alpha}\right)\right)^{-1}, \quad (79) \end{aligned}$$

Откуда из условия химического равновесия с учётом (77)–(79), имеем

$$\begin{aligned} \frac{n_k}{n_e n_i} = & -\frac{Z_k \lambda_e^3}{2g_i (1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1)^2} \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{2 \sum_k n_k v_k}{1+3\alpha/4+\alpha^2/2-f_1-(\alpha/2)(\partial f_1/\partial\alpha)} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \frac{(n_e+n_i)v_k}{1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1} - \left[\frac{f_1(1-f_1)}{2} + \frac{\alpha f_1}{4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha}{4} \frac{\partial f_1}{\partial\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) \right] \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right)^{-1} \times \\ & \times \left(1 + \frac{3\alpha}{4} + \frac{\alpha^2}{2} - f_1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{\partial f_1}{\partial\alpha}\right)\right)^{-1} \Big\}. \quad (80) \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\exp \left\{ -\frac{(n_e+n_i)v_k}{1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1} \right\} = \omega_k, \quad (81)$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{n_k}{n_e n_i} = & -\frac{Z_k \omega_k \lambda_e^3}{2g_i (1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1)^2} \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{2 \sum_k n_k v_k}{1+3\alpha/4+\alpha^2/2-f_1-(\alpha/2)(\partial f_1/\partial\alpha)} - \right. \\ & - \left[\frac{f_1(1-f_1)}{2} + \frac{\alpha f_1}{4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha}{4} \frac{\partial f_1}{\partial\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right) \right] \left(1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1\right)^{-1} \times \\ & \times \left(1 + \frac{3\alpha}{4} + \frac{\alpha^2}{2} - f_1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right) \left(\frac{\partial f_1}{\partial\alpha}\right)\right)^{-1} \Big\}. \quad (82) \end{aligned}$$

В первом слагаемом под знаком экспоненты в (82) можно перейти от суммирования к интегрированию по главному квантовому числу аналогично тому, как это было сделано в (36):

$$\sum_k n_k v_k = \frac{z_e z_i}{2g_i} \lambda_e^3 \int_0^\infty g_k \omega_k (1+\beta E_k) v_k dk. \quad (83)$$

Вычислив интеграл в (83), получим:

$$\sum_k n_k v_k = \frac{1}{2} \left(f_1 - \frac{\alpha}{2} \frac{\partial f_1}{\partial\alpha} \right). \quad (84)$$

Подстановка (84) в (82) обращает в нуль выражение под знаком экспоненты. Поэтому окончательно для бесконечно компонентной плазмы имеем систему уравнений ионизационного равновесия в следующем виде:

$$n_k = \frac{n_e n_i Z_k \omega_k \lambda_e^3}{2g_i (1+\alpha/2+\alpha^2/4-f_1)^2}, \quad (k=1, 2, 3, \dots) \quad (85)$$

Для перехода от приближения БКП к трёхкомпонентной химической модели необходимо просуммировать выражение (85) по всем n_k , что, как

и следовало ожидать, при учёте статистического веса иона вновь приведёт к формуле (46).

Аналогично, используя основные термодинамические равенства, из (69) можно получить другие функции состояния термодинамической системы. Применяя соотношение $p = -(\partial F / \partial V)_T$ к выражению (69), получим уравнение состояния в форме (48), а используя равенство $E = -T^2 (\partial (F/T) / \partial T)_V$ — выражение для внутренней энергии в виде (52) и т. д.

VIII.2.5. Предельные случаи. Некоторые примеры расчёта. Для более детального выяснения физического смысла поправок к термодинамическим функциям, полученным в рамках модели, учитывающей высоковозбуждённые состояния атомов, исследуем некоторые предельные случаи.

Рассмотрим вначале слабо неидеальную плазму и ограничимся линейными по параметру неидеальности членами. В этом случае, как следует из (49), $\alpha \sim \Gamma$, кроме того, согласно (42),

$$f_1 \approx \frac{\pi\sqrt{6}}{24} \alpha = a\alpha, \quad \alpha \frac{\partial f_1}{\partial \alpha} = a\alpha. \quad (86)$$

Поэтому в линейном приближении выражения для термодинамических величин плазмы будут иметь следующий вид:

$$F = -TV \left\{ n_a \ln \frac{e\Sigma_N}{n_a \lambda_a^3} + n_i \ln \frac{eg_i}{n_i \lambda_i^3} + n_e \ln \frac{2e}{n_e \lambda_e^3} + (n_e + n_i) \frac{\Gamma}{3} \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$p = T \left\{ n_a + (n_e + n_i) \left[1 - \frac{\Gamma}{6} (1 - 3a) \right] \right\},$$

$$E = TV \left\{ \frac{3}{2} (n_a + n_e + n_i) - \frac{n_a E'_a}{T\Sigma_N} - (n_e + n_i) \frac{\Gamma}{2} \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$H = TV \left\{ \frac{5}{2} (n_a + n_e + n_i) - \frac{n_a E'_a}{T\Sigma_N} - (n_e + n_i) \frac{2}{3} \Gamma \left(1 - \frac{15}{8} a \right) \right\},$$

$$n_a = \frac{n_e n_i}{2g_i} \lambda_e^3 \Sigma_N e^{-\Gamma(1-2a)}. \quad (87)$$

Поправки на неидеальность в термодинамических функциях отличаются от дебаевских на величину множителя при параметре Γ . Так, поправка в давлении уменьшилась по сравнению с дебаевской почти в 25 раз, снижение потенциала ионизации в 3 раза. Полученный результат качественно объясняет «идеальногазовое» поведение неидеальной

плазмы, зафиксированное в экспериментах [1, 28–31].

Поправки на неидеальность в (87) не связаны между собой соотношениями, следующими из теоремы вириала, например $\Delta p \neq 2/3 \Delta E$ (множители при Γ в (87) различны). Это обусловлено тем, что поправки содержат вклады различной природы: конфигурационный и корреляционный. Если их разделить, то соотношения теоремы вириала будут выполняться для всех термодинамических величин, и множитель $(1 - 3a/2)$ при Γ будет во всех выражениях. Конфигурационная поправка может быть вычислена аналитически, и в линейном по Γ приближении равна

$$\sum_k n_k v_k = n_a v_0 = \frac{a\Gamma}{4}. \quad (88)$$

Если в системе уравнений (87) разделить конфигурационный и корреляционный вклады и ограничиться линейными по Γ членами, то получим:

$$F = -TV \left\{ n_a \ln \frac{e\Sigma_{PL}}{n_a \lambda_a^3} + n_i \ln \frac{eg_i (1 - n_a v_0)}{n_i \lambda_i^3} + n_e \ln \frac{2e (1 - n_a v_0)}{n_e \lambda_e^3} + (n_e + n_i) \frac{\Gamma}{3} \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$p = T \left\{ n_a + \frac{n_e + n_i}{1 - n_a v_0} - (n_e + n_i) \frac{\Gamma}{6} \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$E = TV \left\{ \frac{3}{2} (n_a + n_e + n_i) - \frac{n_a E'_a}{T\Sigma_{PL}} - (n_e + n_i) \frac{\Gamma}{2} \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$H = TV \left\{ \frac{3}{2} (n_a + n_e + n_i) + \frac{n_e + n_i}{1 - n_a v_0} - \frac{n_a E'_a}{T\Sigma_{PL}} - (n_e + n_i) \frac{2}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{2} a \right) \right\},$$

$$n_a = \frac{n_e n_i}{2g_i} \frac{\lambda_e^3 \Sigma_{PL}}{(1 - n_a v_0)^2} e^{-\Gamma(1-\frac{3}{2}a)}. \quad (89)$$

Теперь, как видно из (89), множитель $(1 - 3a/2)$ имеется во всех корреляционных поправках. Соотношения (87), (89) можно рассматривать как химическую модель слабонеидеальной плазмы, полностью соответствующую точным асимптотическим разложениям (21), (22). Ни одна из химических моделей, отмеченных в обзоре, не соответствует полученным результатам.

Таким образом, можно утверждать, что вклад высоко возбуждённых состояний атомов в термодинамические функции плазмы распределяется между корреляционным и энтропийным членами. Корреляционный член приводит к существенному

уменьшению по абсолютной величине поправок на взаимодействие свободных зарядов и отсутствию дебаевской асимптотики при $\Gamma \rightarrow 0$. Энтропийный член имеет чисто конфигурационный (комбинаторный) смысл. Поэтому он не даёт вклада во внутреннюю энергию. Этот член можно рассматривать как вклад некоторого исключённого объёма атомов. Энтропийный член даёт вклад только в давление, причём энтропийная и корреляционная поправки к давлению, обусловленные влиянием высоковозбуждённых состояний атомов имеют разные знаки и близки по абсолютной величине, что и приводит к «идеальногазовому» уравнению состояния. Несмотря на формальную аналогию (89), энтропийный член не следует путать с ван-дер-ваальсовым, поскольку он не является следствием межатомного (атом-ионного) отталкивания. Заметим также, что в данной модели энтропийный член возникает естественным образом в отличие от [174], где его приходилось добавлять, чтобы получить сходящиеся выражения для свободной энергии.

В другом предельном случае $\alpha \gg \Gamma$, развитая в настоящей работе модель вычисления термодинамических свойств плазмы является, как и БД-теория, термодинамически устойчивой во всей области изменения параметров плазмы. Вследствие этого данная модель может рассматриваться в качестве интерполяционной в область сильно неидеальной плазмы.

Обсудим теперь переход к дебаевской асимптотике. Для этого рассмотрим высокотемпературную ($\beta R u \ll 1$) слабонеидеальную плазму. В этом случае в статистической сумме (35) остаётся только второе слагаемое, и уравнение ионизационного равновесия имеет вид

$$n_a = \frac{2n_e n_i}{(n_e + n_i)} f_1(\Gamma). \quad (90)$$

Используя условие электронейтральности, выразим концентрации $n_{e,i,a}$ через полную концентрацию ядер $n = n_i + n_a$ в линейном по параметру Γ приближении:

$$n_{e,i} = n(1 - a\Gamma), \quad n_a = na\Gamma. \quad (91)$$

При выводе (91) мы использовали линейное приближение (88) для функции $f_1(\Gamma)$.

Подставляя (91) в (89) для давления, в линейном по Γ приближении, получаем

$$\beta p = n_a + (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\Gamma}{6}(1 - 3a)\right) = 2n \left(1 - \frac{\Gamma}{6}\right), \quad (92)$$

что соответствует классическому дебаевскому результату.

Из соотношений (91) следует, что неидеальная плазма всегда частично ионизована. Даже при высоких температурах в неидеальной плазме присут-

ствуют возбуждённые атомы и они участвуют в формировании классической дебаевской поправки. Использовать дебаевскую теорию в химической модели атомарной плазмы следует достаточно осторожно, поскольку это может привести к двойному учёту вклада возбуждённых атомов. Использование дебаевской теории для атомарной плазмы вполне правомерно только в одном варианте химической модели, рассмотренном в п. 2.2 и только для расчёта термодинамических функций атомарной плазмы. Состав плазмы, рассчитанный по этой модели, даст завышенные концентрации свободных зарядов, поэтому распространение этой модели на плазму сложного химического состава, в которой учитываются поправки на атом-атомное и заряд-атомное взаимодействие, также требует обоснование в каждом конкретном случае.

Проиллюстрируем далее на примерах некоторые основные результаты, к которым приводит в термодинамике плазмы учёт высоко возбуждённых состояний атомов и предложенный способ разделения связанных и свободных состояний электрона в атоме. Прежде всего, заметим, что вклады в термодинамические функции плазмы, обусловленные межчастичными взаимодействиями свободных зарядов, согласно (46), (48), (52), (53), (55), оказываются существенно меньше не только дебаевских, но и поправок, даваемых БД-теорией. Т.е. практически в очень широкой области фазовой диаграммы плазма ведёт себя почти как идеальный газ, что подтверждается многими исследователями, (см. напр. [1, 2]). Кроме того, хорошо известно также [1, 2], что идеально-газовая модель даёт весьма близкие к эксперименту результаты в тех областях диаграммы состояний, где она уже заведомо неприменима.

На рис. 1 представлены зависимости снижения потенциала ионизации атома в плазме от параметра неидеальности Γ , выраженного через концентрации свободных зарядов, даваемые различными,

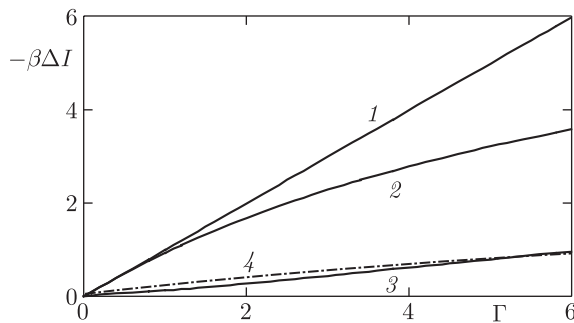


Рис. 1. Зависимость снижения потенциала ионизации атома (в единицах kT) от параметра неидеальности: 1 — теория Дебая, 2 — БД-теория, 3 — энергия взаимодействия зарядов на среднем межйонном расстоянии, отнесённая к температуре, 4 — данная работа

обсуждаемыми в данной главе теориями. Здесь же нанесена величина, равная половине энергии взаимодействия двух зарядов, находящихся на среднем межионном расстоянии. Эта величина качественно правильно описывает эффективную минимальную энергию связи, учитываемую при расчёте статистической суммы атома в приближении ближайшего соседа. Именно в данной модели эта величина качественно согласуется с величиной снижения потенциала ионизации. Обращает на себя внимание, что снижение потенциала ионизации в широком диапазоне изменения параметра неидеальности не превосходит температуры, т. е. для низкотемпературной плазмы ($\beta R_y > 1$) является малым.

На рис. 2 нанесены безразмерные поправки к давлению (с обратным знаком), делённые на $1/6$, даваемые различными моделями уравнения состояния плазмы, рассмотренными в данной работе. Величина поправки к давлению, полученная нами, оказалась также весьма малой в очень широкой области диаграммы состояний: $p < 10^6$ атм, $T = 4 \cdot 10^3$ – 10^5 К. Кроме того, корреляционная поправка к давлению оказалась немонотонной функцией параметра неидеальности Γ . Она дважды меняет знак, причём не превосходит единицу даже при больших Γ , $\Gamma > 10$.

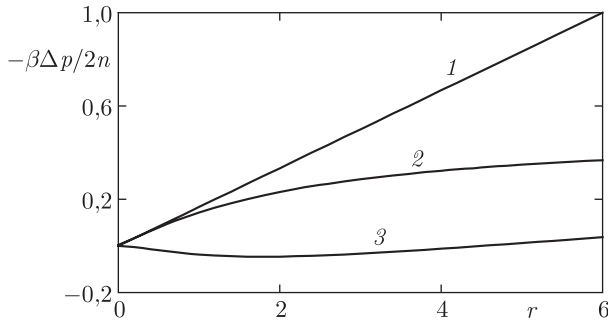


Рис. 2. Приведённая поправка к давлению: 1 — теория Дебая, 2 — БД-теория, 3 — данная работа

Как следует из предыдущих рассуждений, использование приближения ближайшего соседа приводит к тому, что межчастичное взаимодействие имеет два существенно различных проявления в термодинамике плазмы. Во-первых, это рассмотренные выше корреляционные и энтропийные вклады в термодинамические величины. Во-вторых, существенно меняется заселённость высоковозбуждённых состояний атомов и, соответственно, величина атомной статистической суммы. На рис. 3 изображены зависимости статистического веса атома водорода от температуры при различных значениях концентрации электронов. Для сравнения приводится статистический вес, рассчитанный по формуле Планка–Ларкина. Из рисунка видно, что при высоких температурах

расчёт состава плазмы с использованием статистической суммы Планка–Ларкина может привести к существенной ошибке.

Различные способы ограничения статистических сумм водородоподобных атомов и ионов рассматривались в [175]. Уже там отмечалось существенное отклонение заселённости атомных уровней от тех значений, к которым приводит статсумма Планка–Ларкина. Причём, зависимости статистического веса атома от плотности и температуры среды, вычисленные в [175] с учётом влияния плазменных микрополей весьма схожи с теми, которые представлены на рис. 3. Учёт микрополя также приводит к росту статистического веса атома с повышением температуры вдоль линии постоянных значений концентрации электронов.

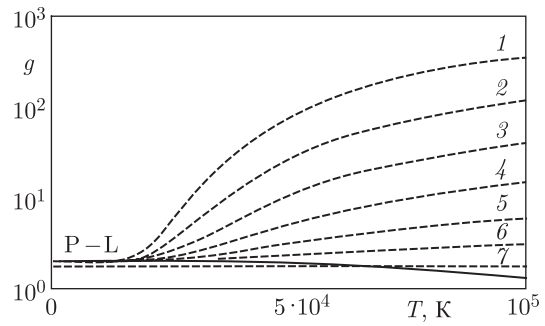


Рис. 3. Зависимость статистического веса атома водорода от температуры и плотности: P–L — расчёт по формуле Планка–Ларкина; 1–7 — данная работа; 1 — $n_e = 10^{17}$ см $^{-3}$, 2 — 10^{18} см $^{-3}$, 3 — 10^{19} см $^{-3}$, 4 — 10^{20} см $^{-3}$, 5 — 10^{21} см $^{-3}$, 6 — 10^{22} см $^{-3}$, 7 — 10^{23} см $^{-3}$

Из сказанного ясно, что при вычислении термодинамических функций выбор того или иного способа расчёта статсуммы атома наиболее сильно будет сказываться на результатах расчёта степени ионизации плазмы. Это подтверждается также сравнительными исследованиями, проведёнными в [168]. В этой работе проанализированы 12 различных моделей учёта кулоновского взаимодействия и способов ограничения статсуммы. Показано, что в некоторых областях диаграммы состояний концентрация электронов n_e , полученная из разных моделей отличается почти на порядок. На рис. 4 представлены зависимости n_e от температуры T вдоль некоторых изобар для плазмы цезия, рассчитанные для разных моделей уравнения состояния. Из графика видно, что применение ПБС и учёт высоко возбуждённых состояний атомов приводит к существенному ослаблению вклада кулоновского взаимодействия в термодинамические свойства плазмы. Концентрация электронов в широкой области фазовой диаграммы близка к идеально-газовой (кривые 1, 4). Расчёт же по другим моделям в условиях сильной неидеальности $\Gamma >$

> 1 даёт заметно большие значения n_e . Другие термодинамические параметры не столь чувствительны к выбору модели расчёта кулоновских поправок и вида статсуммы атома. Хотя в ряде случаев для различных моделей различие и достигает

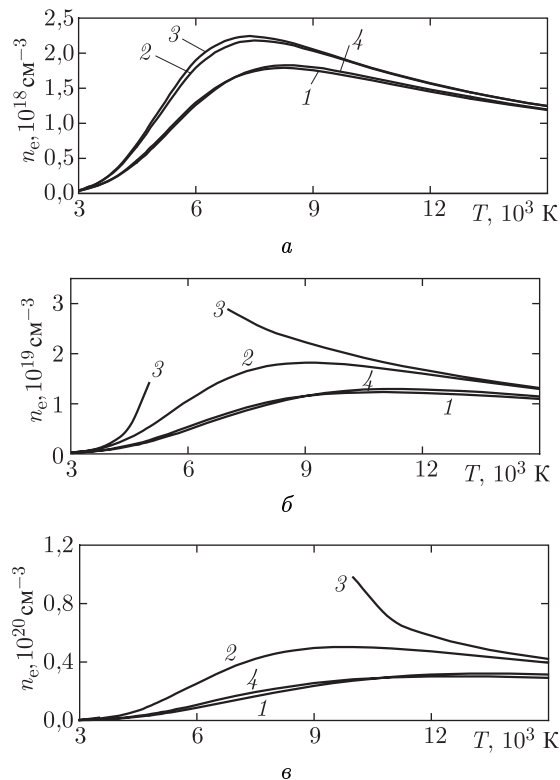


Рис. 4. Зависимость концентрации электронов от температуры для различных термодинамических моделей: 1 — модель идеального газа, 2 — БД-теория, 3 — модель Дебая, 4 — данная работа; 1-3 — статсумма Планка-Ларкина; 4 — ПБС. а) $p = 5$ атм, б) $p = 50$ атм, в) $p = 150$ атм

полутора, двух раз [168]. На рис. 5 представлены зависимости энтальпии плазмы цезия от температуры для различных моделей вдоль тех же изобар, что и на рис. 4. Значения энтальпии полученные в данной работе (кривая 4) лежат между результатами расчёта для идеального газа (кривая 1) и БД-теории (кривая 2), причём заметно ближе к первым. Остальные термодинамические величины ведут себя аналогично.

На рис. 6 приведены [47] зависимости $E - 3pv/2$ от p для calorического уравнения состояния плазмы паров цезия вдоль изохоры $v = 200$ см³/г. Результаты расчёта, полученные в рамках предложенной модели (§§ 3.3, 3.4), попадают в интервал ошибок эксперимента практически вдоль всей изохоры (кривая 4). Этот факт весьма примечателен, поскольку ве-

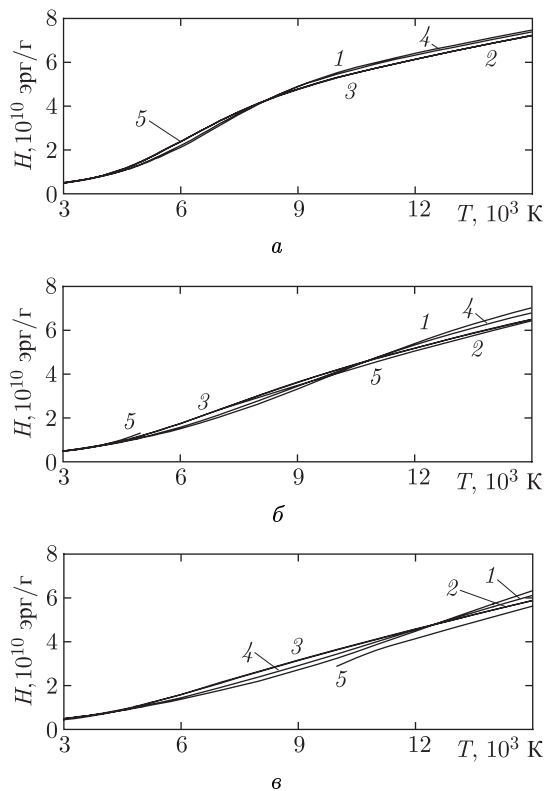


Рис. 5. Зависимость энтальпии от температуры для различных термодинамических моделей: 1 — модель идеального газа, 2 — БД-теория, 3 — модель Дебая, 4 — данная работа; 1-3 — статсумма Планка-Ларкина; 4 — ПБС. а) $p = 5$ атм. б) $p = 50$ атм. в) $p = 150$ атм.

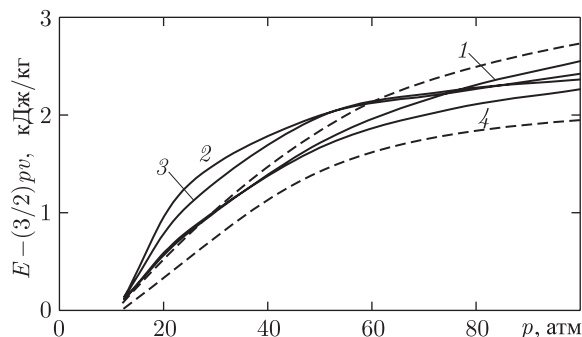


Рис. 6. Изохора плазмы цезия $v = 200$ см³/г: 1 — идеальная плазма, 2 — модель Дебая, 3 — БД-теория, 4 — данная работа, штриховые линии — границы экспериментальных погрешностей

личина $E - 3pv/2$ очень чувствительна к выбору модели уравнения состояния и способа расчёта статистических сумм, и большинство известных результатов теоретических расчётов лежат вне границ экспериментальных погрешностей, например кривые 2 и 3. Непротиворечивое объяснение утверждения [47, 176] о том, что учёт одних только корреляционных поправок в каком бы то ни было виде (за исключением их отсутствия) не позволяет объяснить зафиксированное экспериментально поведение калорического уравнения состояния плазмы щелочных металлов, может состоять, по-видимому, в следующем. Величина поправки на кулоновское взаимодействие свободных зарядов тесно взаимосвязана с внутренней статистической суммой атома. Кроме того, сама эта поправка содержит два различных вклада: корреляционный и энтропийный. Причём последний имеет чисто конфигурационный смысл и содержится только в поправке к давлению. Эти эффекты в совокупности и приводят к тому, что поведение калорического уравнения состояния является с большой точностью идеально-газовым (рис. 6).

Обсудим теперь границы применимости модели уравнения состояния, разработанной в п.п. 2.3 и 2.4. Прежде всего, отметим, что этот вопрос в данном случае важен не столько в том смысле, что данная модель может приводить к существенно неправильным результатам при вычислении термодинамических величин плазмы в области сильной неидеальности. Это произойдёт, скорее всего, лишь для состояний с очень большими значениями параметра неидеальности, $\Gamma > 10$, поскольку поправки к термодинамическим функциям практически всегда малы. Более важным, на наш взгляд, в данном случае является вопрос об адекватной физической интерпретации полученных соотношений, например: разделение конфигурационных и корреляционных членов, возможность замены суммирования в статсумме интегрированием и т. д. Именно это в первую очередь и определит те ограничения, которые физически следуют из сделанных нами допущений.

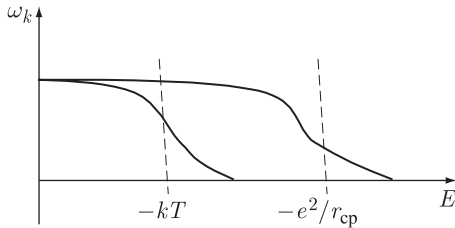


Рис. 7. К иллюстрации границ применимости модели: Σ_{PL} — обрезание на $-kT$, Σ_N — обрезание на $-e^2/r_{cp}$

Основное условие, ограничивающее применимость модели, учитывающей высоковозбуждённые

атомы следующее: $\gamma = \beta e^2/r_{cp} < 1$. Это ограничение связано не только с требованием малости параметра взаимодействия γ , но и с характерной величиной режущего множителя в статсумме, что в данном случае более существенно. Для того чтобы это пояснить, отметим следующее: как известно, статсумма Планка–Ларкина Σ_{PL} ограничивает возбуждённые состояния атома величиной $\sim -kT$. При этом заселённость высоко возбуждённых атомных уровней оказывается сильно заниженной, что, как отмечалось в [168], резко противоречит известным экспериментам. Режущий множитель в Σ_{PL} имеет вид $\omega_k^{PL} \sim 1 - (1 + \beta E_k) e^{-\beta E_k}$. При использовании статсуммы в приближении ближайшего соседа Σ_N режущий множитель $\omega_k^N \sim e^{-(n_e + n_i)v_k}$ ограничивает возбуждённые состояния атома величиной $-e^2/r_{cp}$, т.е. даёт большие значения для заселённости атомных уровней. Из условия $\gamma < 1$ следует, что $\omega_k^N/\omega_k^{PL} > 1$. Иначе говоря, данная модель может удовлетворительно работать при условиях, когда заселённости уровней, вычисленные в её рамках превосходят аналогичные величины, полученные при использовании Σ_{PL} . Схематически это проиллюстрировано на рис. 7. Выполнение условия $\omega_k^N/\omega_k^{PL} > 1$ автоматически обеспечивает также $\omega_k \sim 1$, что даёт возможность заменить первое слагаемое в (35) на Σ_{PL} .

Другое ограничение сводится к тому, чтобы эффективное значение главного квантового числа n^* , характеризующее наибольший из реализующихся дискретных уровней атома должно быть большим: $n^* \gg 1$, тогда возможна замена суммирования интегрированием в (35). Хотя это условие может быть и слабым неравенством: $n^* > 1$.

VIII.3. Взаимодействия нейтральных частиц в химически реагирующей плазме. Псевдопотенциал Хилла

VIII.3.1. Вводные замечания. Как уже упоминалось выше, в плотной частично ионизованной плазме, наряду с кулоновским взаимодействием свободных зарядов, могут играть существенную роль взаимодействия, в которых участвуют нейтральные частицы: атомы, молекулы, кластеры и т. д. Их интенсивность сильно возрастает при больших давлениях p и относительно малых значениях степени ионизации $\alpha_0 = n_e/n$. Если плотность плазмы n достаточно высока и, в то же время, $\alpha_0 \ll 1$, то интенсивность некулоновских взаимодействий оказывается сравнимой или даже превосходит интенсивность взаимодействия свободных зарядов. В этом случае их вклад в термодинамические величины плазмы становится определяющим, и его учёт является

обязательным при разработке термодинамических моделей плазмы.

Основной особенностью взаимодействий с участием нейтральных частиц, отличающей их от кулоновского, является тот факт, что характеризующий их потенциал является сравнительно быстро убывающим с ростом межчастичного расстояния.

Все виды взаимодействий с участием нейтральных частиц можно приближённо описать потенциалом Леннарда-Джонса [177]:

$$U(r) = \frac{\varepsilon (n/m)^{m/(n-m)}}{1 - m/n} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]. \quad (93)$$

Следующим после кулоновского по интенсивности, при прочих равных условиях, является взаимодействие вида заряд-нейтрал. Значения констант n и m при этом соответственно равны 12 и 4. На малых расстояниях $r \sim \sigma$ частицы испытывают сильное отталкивание вследствие обменного взаимодействия электронов, принадлежащих атому и ионному остову (молекуле, молекулярному иону и т. д.). При $r \gg \sigma$ взаимодействия между нейтральными и заряженными частицами носят поляризационный характер, поэтому потенциал убывает как $1/r^4$.

Парные взаимодействия между нейтральными частицами на больших расстояниях оказываются ещё более слабыми, чем взаимодействия заряд-нейтрал. Значения констант n и m равны 12 и 6. Потенциал убывает на больших расстояниях как $1/r^6$.

В значительной области диаграммы состояний плазмы, когда её плотность велика, а степень ионизации или диссоциации относительно мала, $\alpha_0 < 0,1 \dots 0,3$, интенсивность различных типов взаимодействий может оказаться сравнимой. В этом случае их вклад должен учитываться при построении термодинамической модели плазмы.

В настоящей главе исследуются различные способы учёта некулоновских взаимодействий тяжёлых частиц в термодинамике неидеальной плазмы. Рассматривается модель Ван-дер-Ваальса для многокомпонентной системы. Вычисляются вириальные коэффициенты для различных потенциалов взаимодействия тяжёлых частиц в химически неактивных и химически активных системах.

VIII.3.2. Приближение Ван-дер-Ваальса для многокомпонентной системы с развитой ионизацией. Наиболее распространённым способом построения термодинамических функций не слишком плотных газов и плазмы является вириальное разложение по степеням плотности [173]. Вначале рассмотрим плотную неидеальную низкотемпературную трёхкомпонентную плазму, состоящую из N_a атомов, N_i ионов и N_e электронов. Будем считать, что плотность плазмы n такова, что существенную роль играют не только

кулоновские взаимодействия между заряженными частицами, но и взаимодействия частиц других сортов. Уравнения состояния вещества, построенные на основе вириального разложения, называются вириальными уравнениями состояния [177]. Согласно [173] имеем

$$p = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) + \frac{N^2}{V^2} C(T) + \dots \right], \quad (94)$$

где V — объём системы, $B(T)$, $C(T)$, ... — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты. С точки зрения микроскопического подхода к расчёту термодинамических функций системы, обрыв вириального разложения на втором коэффициенте $B(T)$ означает пренебрежение всеми видами взаимодействий, кроме двухчастичных.

При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса для $B(T)$ используется следующее представление [173]:

$$B(T) = b - \frac{a}{T}, \quad (95)$$

где a , b — коэффициенты Ван-дер-Ваальса, характеризующие двухчастичное притяжение и отталкивание соответственно. Подставляя (95) в (94), получаем

$$p = \frac{NT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{T} \right) \right]. \quad (96)$$

Для получения уравнения Ван-дер-Ваальса используется следующий приём [173]. Величину $1 + Nb/V$ заменим приближённо равным ей выражением $1/(1 - Nb/V)$. В результате этой интерполяции приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2} a. \quad (97)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в (94) при $Nb/V \rightarrow 0$. Строго говоря, уравнение (97) не является уравнением в приближении парных взаимодействий, а содержит некоторые доли вкладов межчастичного отталкивания различных групп частиц (пар, троек, четвёрок и т. д.). Сохраним, однако, данную терминологию, подчёркивая тем самым, что величины b и a вычисляются из второго вириального коэффициента.

Распространим теперь модель Ван-дер-Ваальса на случай атомарной плазмы. Для дальнейших обобщений более удобной представляется запись вириального разложения свободной энергии F по степеням плотности $n = N/V$, так как из неё путём дифференцирования легко получить остальные термодинамические функции, и при этом выполняются все необходимые термодинамические соотношения. Вириальное разложение будем записывать, предполагая, что в плазме имеют место также кулоновские взаимодействия заряженных частиц в каком либо приближении, связанные с электростатическим экранированием заряда. Учи-

тывая вклад всех взаимодействий, в результате получим выражение для свободной энергии атомарной плазмы в следующем виде:

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{кул}} + \frac{N_a^2}{V} (b_{aa}T - a_{aa}) + \frac{2N_a N_i}{V} (b_{ai}T - a_{ai}) + \frac{2N_a N_e}{V} (b_{ae}T - a_{ae}), \quad (98)$$

$F_{\text{кул}}$ и $F_{\text{ид}}$ — кулоновская часть свободной энергии, связанная с взаимодействием свободных зарядов, и свободная энергия смеси идеальных газов электронов ионов и атомов, определяемая выражением

$$F_{\text{ид}} = -T \left[N_a \ln \left(\frac{eV Z_a}{N_a} \right) + N_i \ln \left(\frac{eV Z_i}{N_i} \right) + N_e \ln \left(\frac{eV Z_e}{N_e} \right) \right]. \quad (99)$$

В (98) $b_{\alpha\beta}$ и $a_{\alpha\beta}$ — коэффициенты Ван-дер-Ваальса, характеризующие отталкивание и притяжение частиц сортов α и β , соответственно. Полная статистическая сумма частиц сорта k определяется выражением

$$Z_k = \frac{Z'_k}{\lambda_k^3}, \quad (100)$$

где Z'_k , λ_k^3 — внутренняя статистическая сумма и тепловая длина волны де Бройля частиц сорта k . Поправки на кулоновское взаимодействие и статсумма Z'_k вычисляются в зависимости от типа выбираемой термодинамической модели. В дальнейшем будут рассматриваться различные типы химических моделей, поэтому например для дебаевской модели с учётом ван-дер-ваальсовского взаимодействия свободная энергия атомарной плазмы запишется в виде

$$F = -T \left\{ N_a \ln \left(\frac{eZ_a(V - N_a b_{aa} - N_i b_{ai})}{N_a} \right) + N_i \ln \left(\frac{eZ_i(V - N_a b_{ai})}{N_i} \right) + N_e \ln \left(\frac{eZ_e(V - N_a b_{ae})}{N_e} \right) + \frac{N_a}{VT} [N_a a_{aa} + 2(N_i a_{ai} + N_e a_{ae})] + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\pi}{V}} \left(\frac{e^2 (N_e + N_i)}{T} \right)^{3/2} \right\}. \quad (101)$$

Зная свободную энергию плазмы, можно выписать и остальные термодинамические величины. Однако, для модели (101) мы их приводить не будем, поскольку в дальнейшем будет разработана модель уравнения состояния, включающая в себя выражение (101) как частный случай.

Можно осуществить обобщение модели Ван-дер-Ваальса с ионизацией (101) на случай плазмы произвольного состава. При этом в плазме могут присутствовать частицы различных сортов: наряду с атомами, ионами и электронами — молекулы (двух- и многоатомные), молекулярные, комплексные, отрицательные и многозарядные ионы и т. д. Если, например, в плазме имеется M сортов частиц, то (101) можно записать в виде

$$F = -TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i \ln \frac{eZ_i}{n_i} \left[1 - \sum_{j=1}^M n_j b_{ij} \right] + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^M n_i \sum_{j=1}^M n_j a_{ij} + \frac{e^2}{3T} \sqrt{\frac{4\pi e^2}{T}} \left[\sum_{i=1}^M n_i z_i^2 \right]^{3/2} \right\}. \quad (102)$$

Физический смысл каждого слагаемого в (102) ясен. Исключённый объём, недоступный для свободного движения частиц плазмы, формируется за счёт отталкивания между ними. Сюда вносят вклад преимущественно нейтральные частицы, а также молекулярные и комплексные ионы (если их достаточно много), поскольку их характерные размеры, как правило, превосходят размеры ионных остовов атомных ионов. Таким образом, ввиду аддитивности вкладов взаимодействий различных сортов частиц, при построении широкодиапазонной модели уравнения состояния плазмы всегда можно использовать различные приближения как для кулоновского, так и для всех видов некулоновских взаимодействий (рис. 8).

Таким образом, учёт взаимодействия нейтральных частиц в приближении Ван-дер-Ваальса позволяет дать качественное, а в значительном числе случаев и хорошее количественное описание поведения термодинамических свойств плотной частично ионизованной плазмы. Приближение Ван-дер-Ваальса обладает, кроме того, хорошими интерполяционными свойствами, что позволяет приближённо описывать свойства вещества от жидкого состояния до плазменного. При этом, как следует из (101), при низких температурах основной вклад даёт нейтральный компонент, а наличие ван-дер-ваальсовой петли на фазовой диаграмме обеспечивает фазовый переход при состояниях, с температурой ниже критической для данного вещества. При высоких температурах, наоборот, вклад нейтральных частиц становится пренебрежимо малым вследствие их ионизации, и плазма ведёт себя как идеальная смесь ионов и электронов.

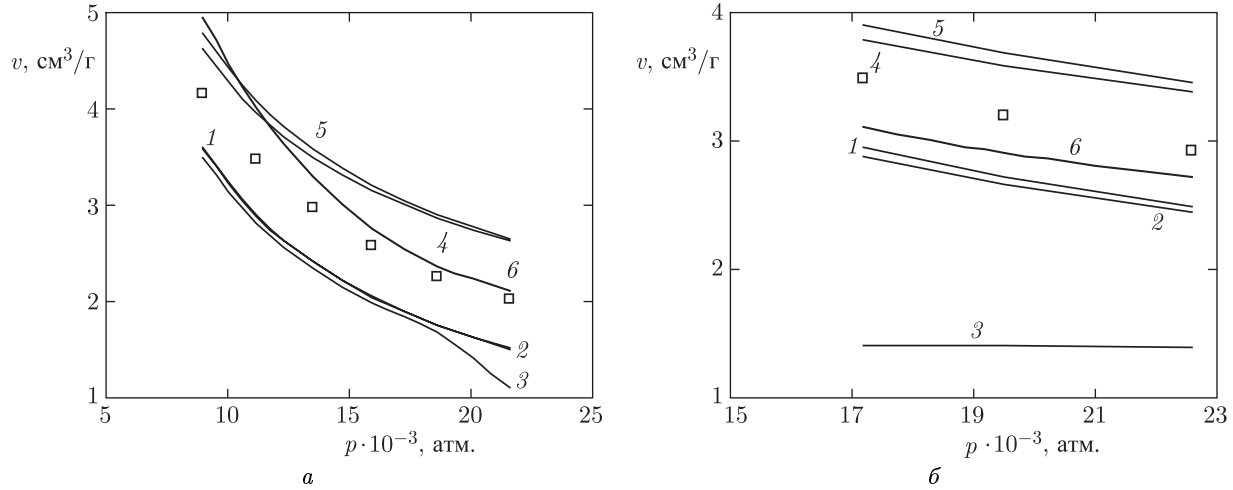


Рис. 8. Изоэнтальпы плазмы аргона: 1 — модель идеального газа, 2 — БД-теория, 3 — модель Дебая, 4 — кулоновские взаимодействия по Дебаю, некулоновские взаимодействия — модель Ван-дер-Ваальса, 5 — кулоновские взаимодействия по модели электрон-ионных пар, некулоновские взаимодействия — модель Ван-дер-Ваальса, 6 — учёт ионного кора на фоне модели 4, эксперимент [19–20]: а) $H = 8,55 \times 10^{10}$ эрг/г, б) $H = 12,3 \times 10^{10}$ эрг/г

Поскольку, согласно нашим предложениям, в плазме имеет место взаимодействие между различными сортами частиц, необходимо вычислить коэффициенты Ван-дер-Ваальса $b_{\alpha\beta}$ и $a_{\alpha\beta}$ для всех возможных видов этих взаимодействий. Расчёт коэффициентов Ван-дер-Ваальса сводится к вычислению второго вириального коэффициента $B(T)$, который далее представляется в виде (95). Второй вириальный коэффициент определяется соотношением [173]

$$B = -2\pi N \int_0^\infty \left(e^{-U(r)/T} - 1 \right) r^2 dr, \quad (103)$$

где $U(r)$ — потенциал парного взаимодействия, зависящий лишь от расстояния между взаимодействующими частицами. При вычислении коэффициентов $b_{\alpha\beta}$ и $a_{\alpha\beta}$ для взаимодействий нейтрал-нейтрал и заряд-нейтрал в настоящей работе используется потенциал Леннард-Джонса:

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{1 - m/n} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] = \frac{\varepsilon}{1 - m/n} \left[\frac{m}{n} \left(\frac{r_m}{r} \right)^n - \left(\frac{r_m}{r} \right)^m \right], \quad (104)$$

где ε , r_m — энергетическая глубина потенциальной ямы и точка минимума потенциала $U(r)$, соответственно, σ — расстояние между частицами при нулевом значении потенциала; m, n — натуральные числа, причём $n > m > 3$. Для межчастичного взаимодействия атом-атом используется потенциал $U(r)$ с $n = 12$, $m = 6$. Коэффициенты b_{aa} и a_{aa}

хорошо известны [173] и определяются следующим образом:

$$b_{aa} = 2^{1/4} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) b_0; \quad a_{aa} = \frac{2^{1/4}}{4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) b_0 \varepsilon, \quad (105)$$

где

$$b_0 = \frac{2\pi}{3} \sigma_{aa}^3, \quad \sigma_{aa} = \frac{r_{maa}}{2^{1/6}}; \quad (106)$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = 1,225; \quad \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 3,625.$$

Для проведения сравнения результатов расчёта с экспериментом нам в дальнейшем понадобятся ε и r_{maa} для аргона и ксенона, которые были взяты из таблиц [95]. Они, соответственно, равны: $\varepsilon^{\text{Ar}} = 1,22 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\varepsilon^{\text{Xe}} = 2,3 \cdot 10^{-2}$ эВ; $r_{maa}^{\text{Ar}} = 3,8 \cdot 10^{-8}$ см, $r_{maa}^{\text{Xe}} = 4,1 \cdot 10^{-8}$ см. Вычисление остальных коэффициентов Ван-дер-Ваальса проводилось с использованием потенциала (104) и мультипольного разложения для взаимодействующих частиц, обладающих электрическим зарядом, электрическим дипольным, квадрупольным и т. д. моментами. Мультипольное разложение имеет следующий вид:

$$U_{mp}(r) = -\frac{C_k}{r^k} - \frac{C_{k+2}}{r^{k+2}}. \quad (107)$$

Потенциал мультипольного разложения описывает притяжение между частицами на больших расстояниях. Для двухчастичного взаимодействия заряд-нейтрал $k = 4$, так как одна из частиц обладает зарядом, другая — индуцированным дипольным моментом. Следовательно, в выражении для потенциала Леннард-Джонса (104) для пары взаимодействующих частиц атом-ион (атом-элек-

трон) следует положить $m = 4$, $n = 12$ в (103) и, выполнив интегрирование, получим, используя представление (95), коэффициенты:

$$b_{ai} = \frac{2\pi\sigma_{ai}^3}{3} 3^{3/8} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{ai}}{T} \right)^{1/4} \int_0^1 e^{-t^{-4}} dt \right]; \quad (108)$$

$$a_{ai} = a_{ae} = 3^{11/8} \pi \sigma_{ai}^3 \varepsilon_{ai},$$

где $\sigma_{ai} = r_{mai}/3^{1/8}$; r_{mai} , ε_{ai} — расстояние и энергия в минимуме потенциала взаимодействия (104) для пары частиц атом-ион. Как уже говорилось в предыдущем параграфе, $b_{ae} = 0$. Величина ε_{ai} определяется следующим образом: $\varepsilon_{ai} = \alpha e^2 / \sigma_{ai}^4$, где α — поляризуемость атома. Значения r_{mai} и α также были взяты для расчётов из таблиц [95, 96]. Для аргона и ксенона они, соответственно, равны: $r_{mai}^{Ar} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см, $r_{mai}^{Xe} = 3,3 \cdot 10^{-8}$ см; $\alpha^{Ar} = 1,642 \cdot 10^{-24}$ см³, $\alpha^{Xe} = 4,01 \cdot 10^{-24}$ см³. Из формулы (108) видно, что величины b_{ai} , характеризующие двухчастичное отталкивание в системе атом-ион, являются функциями температуры.

VIII.3.3. Вириальное и групповое разложение по математическим группам для многокомпонентных систем. Рассмотренное в предыдущих параграфах данной главы приближение Ван-дер-Ваальса для многокомпонентной термодинамической системы, даёт возможность качественно верно охарактеризовать вклады в термодинамические функции плазмы, обусловленные взаимодействием нейтральных частиц. Однако это приближение не лишено недостатков и становится всё более грубым при увеличении плотности плазмы. Прежде всего, представление (95) для второго вириального коэффициента $B(T)$ при больших концентрациях n уже не соответствует действительности, поскольку сами коэффициенты a и b становятся функциями температуры и плотности. Вид этих функций не всегда удаётся рассчитать из первых принципов, поскольку при этом необходимо учитывать влияние окружающих частиц, и поэтому приходится пользоваться какими либо независимыми, например экспериментальными, данными для a и b . В общем же случае, такой подход даёт существенное занижение значений плотности среды при высоких давлениях ввиду наличия мягкой стенки в потенциале. Кроме того, вклад в свободную энергию (101) от старших вириальных коэффициентов вычисляются не точно. Поэтому, регулярный способ расчёта может быть основан на применении вириального (или группового) разложения по степеням плотности среды. Поскольку среда является многокомпонентной, разложение должно вестись сразу по нескольким малым параметрам, характеризующим различные взаимодействия. В случае химически активной среды вириальное разложение должно учитывать воз-

можность образования связанных состояний различных сортов частиц.

Отметим сразу, что в настоящем параграфе будет рассмотрено вириальное разложение для многокомпонентной системы с различными потенциалами взаимодействия частиц для случая, когда в системе нет химических реакций. Для этого можно использовать традиционный метод групповых интегралов Майера. Вообще говоря, этот подход может быть использован и для химически активной плазмы, но по мере роста плотности, он также будет давать всё возрастающие погрешности. Везде в дальнейшем, кроме тех случаев, где это специально не оговорено, будем ограничиваться приближением трёхчастичных взаимодействий. В этом случае поправка к свободной энергии в рамках вириального разложения для многокомпонентной системы имеет вид

$$F_n = TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i^2 B_{ii} + 2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j B_{ij} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i^3 C_{iii} + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1(j \neq i)}^M n_i n_j^2 C_{ijj} + \right. \\ \left. + 3 \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=i+1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M n_i n_j n_k C_{ijk} \right\}. \quad (109)$$

Основная проблема, которую необходимо решить, прежде чем переходить к расчёту термодинамических свойств, сводится к вычислению вириальных коэффициентов B_{ij} , C_{ijk} для различных типов центральных парных потенциалов межчастичного взаимодействия. В настоящем параграфе это будет сделано для термодинамических систем, в которых не возникает связанных состояний тяжёлых частиц.

Вычисление вириальных коэффициентов, характеризующих вклады в термодинамические функции от различных видов парных и тройных взаимодействий тяжёлых частиц в условиях, когда в системе нет химических реакций можно осуществить в рамках традиционной схемы Майера [9]. Расчёт второго вириального коэффициента представляет собой достаточно простую задачу [173]:

$$B(T) = -2\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr, \quad (110)$$

где $f(r) = \exp(-U(r)/T) - 1$ — функция Майера, $U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, находящихся на расстоянии r , T — температура газа (плазмы) в энергетических единицах. Вычисление термодинамических величин газа или плазмы в приближении второго вириаль-

ного коэффициента сопровождается учётом лишь парных взаимодействий частиц. С повышением плотности термодинамической системы приближение парных взаимодействий оказывается недостаточным. Следующее приближение по межчастичному взаимодействию требует расчёта третьего вириального коэффициента $C(T)$ и т. д. При вычислении термодинамических величин частично ионизованной плазмы, содержащей большое число сортов частиц, приходится сталкиваться с проблемой расчёта вириальных коэффициентов для различных потенциалов, описывающих как взаимодействие между нейтральными частицами, так и взаимодействие нейтральных частиц с заряженными. Уделим в этом параграфе основное внимание вычислению $C(T)$, поскольку вычисление $B(T)$ по формуле (110) для любых парных потенциалов не вызывает затруднений.

Третий вириальный коэффициент $C(T)$ связан с вторым неприводимым групповым интегралом Майера β_2 следующим выражением [8]:

$$C(T) = -\frac{2}{3} \beta_2 N^2, \quad (111)$$

где N — число частиц в газе, β_2 определяется выражением

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \iint_{VV} f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (112)$$

Интегралы вида (112) не вычисляются аналитически даже в простейших случаях — парноаддитивных сферически симметричных потенциалов. Прямой численный расчёт по (112) требует больших затрат машинного времени, либо выполняется с некоторой потерей точности, обусловленной выбором того или иного способа ограничения области интегрирования.

Задача вычисления третьего вириального коэффициента значительно упрощается при использовании фурье-преобразования [118]:

$$C(T) = -\frac{4\pi}{3} (2\pi)^{3/2} N^2 \int_0^\infty dk k^2 [\tilde{f}(k)]^3. \quad (113)$$

Фурье-образ функции Майера $\tilde{f}(k)$ вычисляется по формуле

$$\tilde{f}(k) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2} k} \int_0^\infty r \sin(kr) f(r) dr. \quad (114)$$

В результате применения процедуры преобразования Фурье, шестикратный интеграл (112) сводится к двукратному, что приводит к значительной экономии машинного времени.

Расчёт третьего вириального коэффициента проводился по формулам (38), (39) для потенциалов Леннард-Джонса [177]:

$$U(r) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{1 - m/n} \left[\left(\frac{m}{n} \right) \exp\left(\frac{r_m}{r}\right)^n - \exp\left(\frac{r_m}{r}\right)^m \right], & r \geq r_{\max}, \\ \infty, & r < r_{\max}, \end{cases} \quad (115)$$

где ε — энергетическая глубина потенциальной ямы; r_m — расстояние в минимуме потенциала взаимодействия. Стенка ставилась с целью исключения машинного переполнения при малых r .

Использованы потенциалы «12–6» ($r_{\max}/r_m = 0,5229588$) и «12–4» ($r_{\max}/r_m = 0,494865$), характерные для взаимодействия между нейтральными частицами и нейтральных частиц с заряженными соответственно. Оптимальный выбор численного значения для отношений вида r_{\max}/r_m осуществлялся, исходя из необходимости учёта с максимальной возможной точностью вклада в (114) при интегрировании по малым относительным расстояниям. Поскольку при $r/r_m < r_{\max}/r_m$ возникает переполнение на этапе вычисления функции Майера, полагалось $f = -1$, при $r < r_{\max}$. При этом, однако, $r_{\max} < \sigma$, где σ — корень уравнения $U(r) = 0$. Это позволяет учесть отклонение $f(r)$ от единицы на малых расстояниях и тем самым повысить точность расчёта третьего вириального коэффициента как при низких, так и при высоких температурах. Из рис. 9 видно, что при выборе стенки на расстоянии $r =$

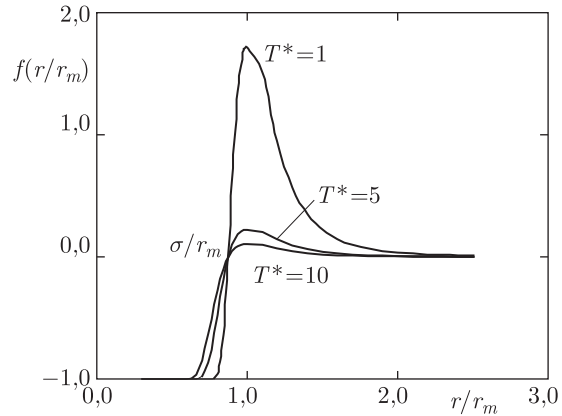


Рис. 9. Функция Майера потенциала Леннард-Джонса «12–6» при различных температурах

$= \sigma$, вклад части состояний учитывается не точно. В случае выбора $r_{\max} < \sigma$ имеет место деформация электронных оболочек, что соответствует приближению «мягких сфер» и является более реалистичной картиной столкновения атомных и молекулярных частиц.

Расчёт проводился по схеме, использованной в [118]. При этом сначала с шагом по $k = 0,1$ (начальное значение $k_0 = 10^{-6}$) вычислялся фурье-образ (114). Интегрирование по r осуществлялось методом прямоугольников с переменным шагом в зависимости от поведения подинтегральной функции с относительной погрешностью не более 10^{-7} . Верхний предел интегрирования по r был равен $r/r_m + 25$. Дальнейшее его увеличение не приводило к изменению результата в рамках данной погрешности. Относительная погрешность вычисления значений $C(T)$ во всей области изменения температуры не превышала 10^{-6} . Результаты расчётов приведённого третьего вириального коэффициента

$$\tilde{C}(T^*) = C(T^*) \left(\frac{2}{3} \pi N_A r_m^3 \right)^{-2}$$

для различных потенциалов приведены на рис. 10 ($T^* = T/\varepsilon$, N_A — число Авогадро). Помимо потен-

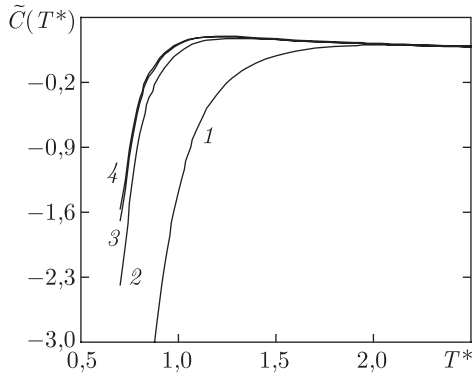


Рис. 10. Зависимость приведенного третьего вириального коэффициента от температуры для различных потенциалов межчастичного взаимодействия: 1, 2 — потенциал Леннарда-Джонса «12-4», «12-6»; 3, 4 — потенциал (116) при $\alpha = 13,5$; 12

циалов Леннарда-Джонса «12-4» и «12-6», представлен также потенциал «exp-6»:

$$U(r) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], & r \geq r_{\max} \\ \infty, & r < r_{\max}, \end{cases} \quad (116)$$

при различных α , для которого имеются данные в литературе [118, 178, 179]. Поскольку графическое представление результатов расчёта $C(T^*)$ в широком интервале температур $T^* = 0,2-10^3$ оказывается неудобным в плане их дальнейшего использования для вычисления термодинамических функций, приведём их также в виде таблицы. Интерполяция табличных данных для $C(T^*)$ внутри указанного интервала температур позволит ис-

ключить из итерационного процесса вычисление многомерных интегралов на этапе расчёта термодинамических функций и состава газа (плазмы). Для сравнения в табл. 1 представлены также расчёты, выполненные в [118, 178, 179]. Следует отметить, что при низких температурах заявленная в [178] оценка точности расчёта $C(T^*)$ заметно завышена.

Используя теперь результаты расчёта вириальных коэффициентов $B(T)$, $C(T^*)$, можно вычислить вклады в термодинамические функции плазмы, обусловленные взаимодействием нейтральных частиц в трёхчастичном приближении. Ещё раз напомним, что, строго говоря, такая схема расчёта применима, если в системе не возникают связанные состояния тяжёлых частиц. Полученные поправки в (109) описывают взаимодействия нейтральных атомов, атомов с ионами и т. д. Если же в термодинамической системе идут химические реакции, то схема расчёта вириальных коэффициентов должна быть изменена таким образом, чтобы правильно разделить свободные и связанные парные состояния. Этим вопросом посвящён следующий параграф данной главы.

VIII.3.4. Вириальное и групповое разложение по физическим группам. Псевдопотенциал Хилла. Взаимодействие частиц в среде, в которой идут химические реакции и его вклад в термодинамические свойства среды обладают рядом особенностей, отличающих среду от неактивной. Эти особенности необходимо учитывать при разработке термодинамической модели химически реагирующих газов и плазмы, а именно: разделение сил [129], действующих между частицами, на «нехимические», отвечающие в основном за взаимодействие несвязанных частиц и являющиеся в хорошем приближении попарно-аддитивными, и «химические», отвечающие за образование устойчивых связей групп частиц и обладающие ярко выраженной неаддитивностью; нежесткость различных групп частиц и возможность их взаимных превращений [129]; возможность присутствия в реагирующих средах частиц с незаполненными электронными оболочками [129]; существенное ослабление «нехимических» сил из-за образования различных групп связанных состояний [130].

Исследование термодинамических свойств химически реагирующих систем осуществляется двумя способами: метод исходных частиц [115] и метод смеси [129]. В первом рассмотрении начинается с системы исходных (не распадающихся в данном интервале внешних условий) частиц, потенциал взаимодействия между которыми известен. Рассмотрение ведётся в большом каноническом ансамбле, что позволяет в принципе учесть как образование связанных состояний исходных частиц, так и взаимодействие в непрерывном спектре.

Таблица 1. Приведённый $\tilde{C}(T^*)$ для сферически симметричных потенциалов

T^*	Л-Д «12-6»	Л-Д «12-4»	«exp-6», $\alpha=12$			«exp-6», $\alpha=13,5$		
	Данная работа	Данная работа	Данная работа	[118]	[178]	Данная работа	[118]	[179]
0,2	-82194,69	-182 770,7	-102 395,8					
0,3	-1028,972	-2659,883	-1265,182					
0,4	-99,5637	-302,3555	-122,8994					
0,5	-20,08199	-73,02851	-25,24698	-25,2451		-19,14101	-19,1319	
0,6	-5,551 737	-25,27962	-7,245 484	-7,24499		-5,228 901	-5,2258	
0,7	-1,68836	-10,67723	-2,381 888	-2,38171		-1,560 464	-1,55907	
0,8	-0,424 535	-5,071 849	-0,750 444	-0,75037		-0,371 122	-0,37037	
0,9	0,038 335	-2,577 143	-0,129 484	-0,12945		0,059 532	0,05999	
1	0,214 841	-1,347 239	0,122 625	0,12264	0,12253	0,220 898	0,2212	0,22094
1,1	0,278 829	-0,694 597	0,225 504	0,22551		0,277 368	0,27757	
1,2	0,296 213	-0,329 067	0,263 883	0,26389		0,290 887	0,29104	
1,3	0,294 076	-0,11607	0,273 398	0,27340		0,286 727	0,28684	
1,4	0,284 154	0,011 597	0,269 985	0,26999		0,275 747	0,27584	
1,5	0,271 685	0,089 533	0,261 075	0,26107		0,262 734	0,2628	
1,6	0,259 003	0,13752	0,250 211	0,25021		0,249 785	0,24984	0,24973
1,7	0,247 107	0,166 995	0,239 079	0,23908		0,237 768	0,23782	
1,8	0,236 368	0,184 795	0,228 459	0,22846		0,226 983	0,22702	
1,9	0,226 862	0,195 116	0,218 677	0,21868		0,217 466	0,2175	
2	0,218 535	0,200 599	0,209 832	0,20983	0,20984	0,209 139	0,20917	0,20907
2,5	0,190 518	0,197 946	0,178 033	0,17803		0,181 031	0,18105	
3	0,17615	0,183 941	0,159 985	0,15998		0,166 332	0,16634	
3,5	0,168 173	0,1715	0,148 983	0,14898		0,15788	0,15789	
4	0,163 292	0,161 785	0,141 658	0,14166	0,14165	0,152 472	0,15248	
4,5	0,15999	0,15427	0,13636	0,13636		0,148 633	0,14864	
5	0,157 529	0,148 347	0,132 246	0,13225	0,13224	0,145 652	0,14565	
6	0,153 812	0,139 585	0,125 956	0,12596		0,140 973	0,14097	
7	0,150 794	0,133 277	0,12103	0,12103		0,137 111	0,13711	
8	0,148 065	0,128 365	0,116 834	0,11683		0,133 647	0,13365	0,13348
9	0,145 493	0,124 316	0,1131	0,1131		0,130 432	0,13043	
10	0,143 034	0,120 846	0,109 702	0,1097	0,1097	0,127 409	0,12741	
20	0,123 207	0,099 251	0,085 797	0,0858	0,08579	0,104 343	0,10434	0,10643
30	0,109 756	0,086 942	0,071 434	0,07143		0,089 518	0,08952	
40	0,10005	0,078 478	0,06165	0,06165		0,079 106	0,07911	
50	0,092 638	0,072 163	0,054 468	0,05447		0,071 303	0,0713	
100	0,071 267	0,054 477	0,035 178	0,03518		0,049 571	0,04957	
150	0,060 357	0,045 693	0,026 242	0,02624		0,039 003	0,039	
200	0,05341	0,040 178	0,020 936	0,02094		0,032 515	0,03252	
300	0,044 728	0,033 373	0,014 799	0,0148		0,024 743	0,02474	
400	0,039 326	0,029 187	0,011 303	0,0113		0,020 137	0,02014	
500	0,035 552	0,026 286	0,009 038	0,00904		0,017 039	0,01704	
600	0,032 734	0,024 131	0,007 459	0,00746		0,014 792	0,01479	
700	0,030 537	0,022 458	0,006 305	0,0063		0,013 079	0,01308	
800	0,028 771	0,021 118	0,005 431	0,00543		0,011 724	0,01172	
900	0,027 319	0,02002	0,004 753	0,00475		0,010 623	0,01062	
1000	0,026 104	0,019 103	0,004 214	0,00421		0,00971	0,00971	

Использование данного подхода в массовых расчётах, особенно применительно к газам и плазме сложного химического состава представляется затруднительным, поскольку в этом случае пришлось бы выбирать в качестве исходных большое число сортов частиц и считать вириальные коэффициенты старших порядков. В этой ситуации широкое использование получил метод смеси, в котором заранее предполагается определённая номенклатура сортов частиц, существенная в рассматриваемом диапазоне внешних условий. Для учёта сложных частиц в методе смеси необходимо знать константы электронных, колебательных и вращательных степеней свободы. В терминах метода исходных частиц при расчёте вириальных коэффициентов смеси идеальных газов учитывается только та часть фазового пространства, которая соответствует связанным состояниям реагирующих частиц. Однако в методе смеси возникает ряд дополнительных, принципиальных сложностей, связанных с учётом взаимодействия свободных (не связанных в уже учтённые комплексы) частиц. Как правило, вириальные поправки вычисляются с использованием исходного потенциала взаимодействия.

Если ограничиться учётом лишь парных взаимодействий в непрерывном спектре, то задача имеет точное решение [130]. После выделения дискретной части спектра, соответствующей связанным состояниям молекулы (молекулярного иона и т. д.), область классически доступного объёма фазового пространства, соответствующая взаимодействию в непрерывном спектре, заметно изменяется. Для второго вириального коэффициента в методе смеси необходимо использовать выражение [130]

$$B_2^c(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-U(r) \frac{\Gamma(3/2, -U/T)}{\Gamma(3/2)}} - 1 \right] r^2 dr, \quad (117)$$

где $U = U(r)$ — потенциал парного взаимодействия исходных частиц, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$,

$$\Gamma(3/2, -U/T) = \int_{-U/T}^\infty x^{1/2} e^{-x} dx. \quad (118)$$

Интегрирование в (118) выполняется по состояниям, для которых $-U/T > 0$, то есть по состояниям непрерывного спектра системы двух тел. Для записи аналогичного условия в системе трёх тел необходимо в принципе решить эту задачу, что не представляется возможным. В такой ситуации Хиллом [130] было предложено учитывать тройные и более высокие корреляции в непрерывном спектре на основе парного псевдопотенциала, построенного из соотношения (117). Однако эта идея не нашла широкого распространения при-

менительно к плотным газам и плазме сложного состава.

В данном параграфе на основе парного псевдопотенциала Хилла рассчитаны вторые и третьи вириальные коэффициенты для потенциалов Леннарда–Джонса «12–6» и «12–4», моделирующих взаимодействие состояний непрерывного спектра нейтрал–нейтрал и заряд–нейтрал в плотных химически реагирующих газах и плазме. Для расчёта третьего вириального коэффициента предложено соотношение между исходным и псевдопотенциалом, существенно упрощающим его расчёт.

Рассмотрим вначале в качестве иллюстрации температурную зависимость второго вириального коэффициента. Последний определяется через функцию Майера $f(r) = e^{-U/T} - 1$, согласно (95). Если ввести модифицированную функцию Майера в виде

$$f^*(r) = e^{-U/T \frac{\Gamma(3/2, -U/T)}{\Gamma(3/2)}} - 1, \quad (119)$$

то для $B(T)$ из (22) получим

$$B^m(T) = -2\pi \int_0^\infty r^2 f^*(r) dr. \quad (120)$$

Температурная зависимость приведённого второго вириального коэффициента для потенциалов Леннарда–Джонса «12–6», «12–4» (93), описывающих взаимодействие двух нейтральных частиц ($n = 12$, $m = 6$) и нейтральной частицы с заряженной ($n = 12$, $m = 4$), рассчитанная по формулам (110) и (120), представлена на рис. 11. При низких температурах второй вириальный коэффициент, рассчитанный с учётом исключённого фазового объёма, значительно меньше по абсолютной величине, чем при интегрировании по всему фазовому объёму (ср. кривые 1, 1' и 2, 2').

Для учёта высших корреляций Хиллом было предложено использовать в методе смеси вириальные поправки, в которых функции Майера $f(r)$ заменены соответствующими модифицированными $f^*(r)$ вида (119). Заметим, что численный расчёт старших вириальных коэффициентов с использованием функций $f^*(r)$ сопряжён со значительными затратами машинного времени ввиду необходимости вычисления многомерных интегралов, кратность которых будет по крайней мере в 2 раза большей, чем при использовании обычных функций $f(r)$. Схема вычисления третьего вириального коэффициента, основанная на преобразовании Фурье ввиду большей кратности интеграла здесь уже неприменима, поэтому воспользуемся методом расчёта, описанным в [180]. Кроме того, упро-

стим соотношение, связывающее псевдопотенциал с исходным:

$$e^{-U^*(r,T)/T} = e^{-U(r)/T} \frac{\Gamma(3/2, -U/T)}{\Gamma(3/2)}, \quad (121)$$

где $U(r)$ — исходный парный потенциал межчастичного взаимодействия. Вводя безразмерные потенциалы $V(r, T) = U(r)/T$ и $V^*(r, T) = U^*(r, T)/T$, можно $V^*(r, T)$ выразить как функцию независимой переменной $V(r, T)$ согласно соотношению

$$V^* = \begin{cases} V, & \text{при } V > 0, \\ V - \ln \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{-V} e^{-t} \sqrt{t} dt \right], & \text{при } V < 0, \end{cases} \quad (122)$$

как это следует из выражений (119) и (121). При отрицательных значениях V псевдопотенциал $V^*(V)$ с хорошей точностью аппроксимируется следующей простой функцией:

$$V^*(V) = -a \ln(1 - bV), \quad (123)$$

где $a = 0,4494$, $b = 1,674$ (см. рис. 12).

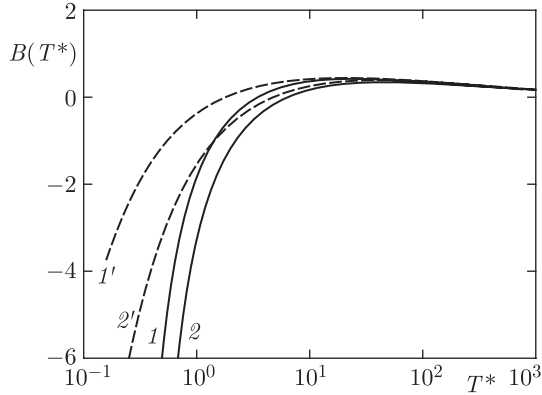


Рис. 11. Зависимость от температуры приведённого второго вириального коэффициента для потенциалов Леннард-Джонса «12-6», «12-4»: 1, 2 — расчёт по (110); 1', 2' — по (120)

На рис. 13 представлены зависимости истинного потенциала межчастичного взаимодействия и построенного на его основе псевдопотенциала (122) для различных значений $T^* = T/\varepsilon$. При низких температурах исключение из области интегрирования состояний, учтённых в дискретном спектре, существенно понижает глубину потенциальной ямы. В итоге значительно уменьшается вклад в термодинамические величины газа, обусловленный притяжением между свободными частицами. С ростом температуры координатная зависимость псевдопотенциала, как и следовало ожидать, приближается к профилю истинного по-

тенциала. Этот факт свидетельствует о том, что при повышении температуры $T^* \gg 1$ постепенно исчезают связанные состояния тяжёлых частиц, и

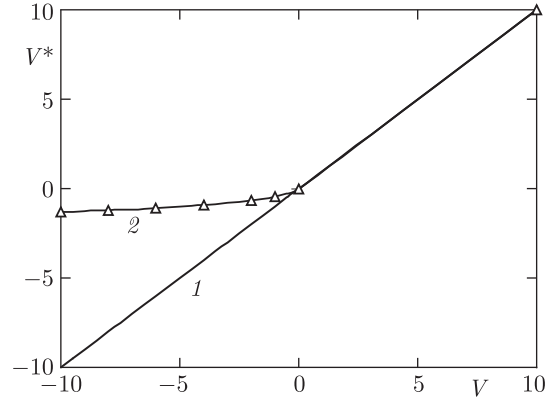


Рис. 12. Зависимость псевдопотенциала V^* от истинного потенциала парного взаимодействия V : 1 — истинный потенциал, 2 — псевдопотенциал — расчёт по формуле (122), Δ — псевдопотенциал — расчёт по аппроксимационной формуле (123)

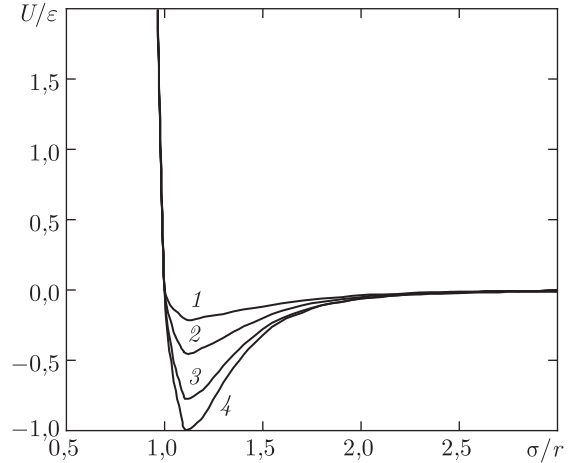


Рис. 13. Зависимость истинного потенциала Леннард-Джонса «12-6» — 4 и соответствующего псевдопотенциала от межчастичного расстояния при различных значениях приведённой температуры: 1 — $T^* = 0,2$; 2 — $T^* = 1$; 3 — $T^* = 10$

все атом-атомные и ион-атомные взаимодействия переходят в непрерывный спектр. Разложение по физическим группам, основанное на использовании псевдопотенциала Хилла (122), переходит при этом в обычное вириальное разложение по математическим группам для исходного потенциала. Таким образом, модель разложения по физическим группам, которая только и может быть строго применима к химически реагирующей плазме, содер-

жит в качестве своего предельного случая $T \gg \varepsilon$ — обычную вириальную модель сильно взаимодействующей системы, вклад химических реакций в которой пренебрежимо мал.

Отношение $\delta(r, T) = V^*/V$ представляет собой поверхность, заключённую между плоскостями $\delta = 0$ и $\delta = 1$ (рис. 14). Наибольшее изменение псевдопотенциала по сравнению с исходным потенциалом как раз соответствует области температур $T \leq \varepsilon^*$ и расстояниям порядка атомного диаметра.

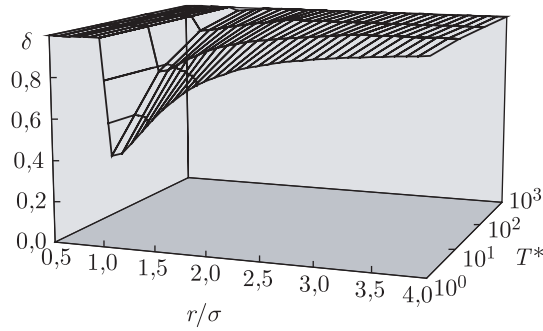


Рис. 14. Зависимость отношения $\delta = V^*/V$ от расстояния и приведённой температуры.

Старшие вириальные коэффициенты определяются через неприводимые групповые интегралы Майера. Для третьего вириального коэффициента имеем [7]

$$C(T) = -\frac{2}{3} \beta_2(T). \quad (124)$$

Второй неприводимый групповой интеграл определяется выражением [7]

$$\beta_2(T) = \frac{1}{2V} \int f(r_{32}) f(r_{21}) f(r_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (125)$$

Для того, чтобы приближённо учесть влияние исключённого фазового объёма для группы из трёх взаимодействующих частиц, заменим в (125) все функции Майера $f(r_{ij})$ соответствующими модифицированными выражениями $f^*(r_{ij})$ из (119). При этом второй неприводимый групповой интеграл примет вид

$$\beta_2^*(T) = \frac{1}{2V} \int f^*(r_{32}) f^*(r_{21}) f^*(r_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (126)$$

Зависимость приведённого третьего вириального коэффициента от температуры, рассчитанная для псевдопотенциала (122) с исходным потенциалом Леннарда-Джонса «12-6» (группа из трёх взаимодействующих нейтральных частиц) и «12-4»-«12-6»-«12-4» (группа из трёх частиц, две из которых нейтральные, одна — заряженная) представлена на рис. 15. Для сравнения приведены также результаты расчётов по формуле (125). Использование модифицированных функций Майера да-

ёт гораздо меньшие по модулю (на 3–4 порядка) значения также и для третьего вириального коэффициента при низких температурах.

Таким образом, использование псевдопотенциала Хилла значительно корректирует температурную зависимость вириальных коэффициентов в области их отрицательных значений, а, следовательно, вклады, обусловленные межчастичным притяжением в различные вириальные коэффициенты. Это в конечном итоге позволяет надеяться на значительное расширение границ устойчивости вириального уравнения состояния смеси в область больших значений плотности среды и более низких температур.

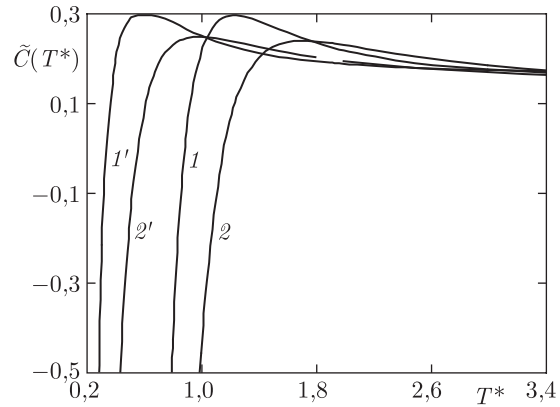


Рис. 15. Зависимость приведённого третьего вириального коэффициента от температуры для потенциалов Леннарда-Джонса «12-6» — 1, «12-4»-«12-6»-«12-4» — 2 и соответствующих псевдопотенциалов — 1', 2'

VIII.3.5. Обоснование разложения по физическим группам для химически реагирующих сред. В настоящем разделе рассмотрим переход от разложения по математическим к разложению по физическим группам. Существует несколько способов разбиения макроскопического числа частиц N , содержащихся в термодинамической системе, на относительно малые группы из s частиц. Основным интерес представляют химически реагирующие системы, а также системы в которых возможно образование различных ассоциатов: в жидких металлах это кластеры, в углероде — фуллерены, в органических средах — высокомолекулярные соединения и т. д. [181]. Основным свойством таких систем, во многом определяющим характер взаимодействий содержащихся в них частиц, является наличие частиц сложной структуры и продуктов их распада, представляющих собой связанные состояния более простых исходных частиц, как правило, атомов и ионов соответствующих химических элементов.

В плотных неупорядоченных средах, за исключением тех случаев, когда удаётся ввести некото-

рый самосогласованный потенциал и свести задачу к одночастичной, приходится прибегать к приближённому решению многочастичной задачи. В тех системах, в которых возможно образование сложных связанных состояний, кроме того, приходится применять тот или иной способ выделения состояний дискретного и непрерывного спектра. Одной из наиболее эффективных процедур такого рода, позволяющей, в частности, дать статистическое обоснование введённого в предыдущем параграфе псевдопотенциала, является метод физических групп Хилла.

Итак, рассмотрим систему с заданным числом частиц N в объёме V при температуре T в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$. Объём и число частиц можно считать условно бесконечными для любого макроскопического тела: $V \gg \frac{4}{3}\pi r_a^3 = V_a$ (V_a — характерный объём атома). В плотном газе и жидкости в состоянии равновесия всегда присутствуют различные конфигурации из s частиц, образующие достаточно компактные группы такие, что все частицы внутри каждой группы взаимодействуют друг с другом. Полное число частиц в термодинамической системе можно представить в виде следующего разбиения по группам:

$$N = \sum_{l=1}^{s-1} l m_l, \quad (127)$$

где l — число групп содержащих по m_l частиц. Разбиение (127) носит чисто конфигурационный характер и называется разбиением по математическим группам. Все взаимодействия частиц внутри группы должны учитываться единым образом. Причём в самом разбиении параметры, характеризующие взаимодействия частиц отсутствуют. Поэтому взаимодействия необходимо вводить дополнительно и независимо от способа разбиения, что можно рассматривать как недостаток модели. В частном случае в предположении о парной аддитивности потенциальной энергии взаимодействия частиц можно воспользоваться другим способом разбиения [130], приводящим к возникновению свободных и связанных состояний в многочастичных комплексах.

Приведём доказательство возможности введения предложенного в предыдущем параграфе псевдопотенциала (122) на примере нескольких первых малых групп частиц по 2, 3, 4. Рассмотрим несколько первых групповых интегралов или, что то же самое, несколько первых вириальных коэффициентов. При разложении по математическим группам k -й вириальный коэффициент

выражается через $(k-1)$ -й групповой интеграл по следующей формуле:

$$B_k(T) = -\frac{k-1}{k} \beta_{k-1}(T). \quad (128)$$

Получим в рамках предположения о парной аддитивности потенциальной энергии взаимодействия частиц внутри группы разложение по физическим группам из разложения по математическим группам.

Рассмотрим первый неприводимый групповой интеграл Майера, описывающий парные взаимодействия и характеризующий математическую группу из 2-х частиц. Он имеет следующий вид [7]:

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (129)$$

где $f_{12} = e^{-u(r_{12})/T} - 1$ — функция Майера, $u(r_{12}) = u_{12}$ — потенциальная энергия взаимодействия пары частиц (1 и 2). Введём следующее представление [130]:

$$e^{-u_{12}/T} = e^{-u_{12}^d/T} + e^{-u_{12}^f/T}, \quad (130)$$

где u_{12}^d — потенциальная энергия взаимодействия пары частиц в связанных состояниях, u_{12}^f — то же — в свободных состояниях. Подставляя (130) в (129), получаем

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int \left(e^{-u_{12}^d/T} + e^{-u_{12}^f/T} - 1 \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (131)$$

Введём теперь модифицированную функцию Майера $f_{12}^* = e^{-u_{12}^f/T} - 1$, что после подстановки в (131) даёт

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int \left(e^{-u_{12}^d/T} + f_{12}^* \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (132)$$

или

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int e^{-u_{12}^d/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \beta_1^*, \quad (133)$$

где $\beta_1^*(T) = \frac{1}{V} \int f_{12}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ — модифицированный первый неприводимый групповой интеграл, характеризующий «несвязанное» взаимодействие двух частиц в физической группе Хилла [130]. Он получается из (129) заменой $f_{12} \rightarrow f_{12}^*$. Соответственно для второго вириального коэффициента, с учётом (128), имеем

$$B(T) = \frac{1}{2V} \int e^{-u_{12}^d/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + B^*(T), \quad (134)$$

где

$$B^*(T) = \frac{1}{2} \beta^*(T). \quad (135)$$

То есть формальная связь между модифицированным 2-м вириальным коэффициентом и 1-м неприводимым групповым интегралом для физической группы остаётся той же, что и для исходной ма-

тематической группы (128). Представленное в настоящем пункте доказательство приведено в [130]. Здесь оно воспроизводится в деталях с целью дальнейшего его распространения на старшие вириальные коэффициенты.

Первое слагаемое формулы (134) описывает сильное взаимодействие пары частиц в связанных состояниях. Поэтому интегрирование по выделенному элементу объёма фазового пространства здесь следует заменить суммированием по всем энергетическим состояниям дискретного спектра, а соответствующую часть 2-го вириального коэффициента — внутренней статистической суммой 2-частичного комплекса. Если в качестве исходных частиц взяты атомы исследуемого химического элемента X , то это будет молекула X_2 , соответственно для атома X и положительного иона X^+ — молекулярный ион X_2^+ , для X и X^- — X_2^- и т. д. Второе слагаемое, как уже отмечалось, описывает слабое несвязанное взаимодействие физической группы из 2-х частиц.

Другими словами, введение модельного представления (130) приводит физически к возникновению в системе новых сортов частиц — молекул и молекулярных ионов. Как видно из предыдущего доказательства, двухчастичная задача при переходе от разбиения по математическим группам к разбиению по физическим группам решается точно.

Рассмотрим теперь группу из 3-х взаимодействующих частиц, по-прежнему считая потенциальную энергию попарно аддитивной. Второй неприводимый групповой интеграл Майера, характеризующий математическую группу из 3-х частиц, имеет следующий вид [7]:

$$\beta_2(T) = \frac{1}{2!V} \int f_{12} f_{23} f_{31} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (136)$$

Используя опять представление (130), из (136) получаем:

$$\beta_2(T) = \frac{1}{2!V} \int \left(e^{-u_{12}^d/T} + f_{12}^* \right) \left(e^{-u_{23}^d/T} + f_{23}^* \right) \times \\ \times \left(e^{-u_{31}^d/T} + f_{31}^* \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (136')$$

Группируя отдельно взаимодействия в связанных состояниях, описываемых множителем вида $e^{-u_{ik}^d/T}$, взаимодействия в свободных состояниях — f_{ik}^* и их различные комбинации, получаем:

$$\beta_2(T) = \frac{1}{2!V} \int e^{-\frac{u_{12}^d + u_{23}^d + u_{31}^d}{T}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \\ + \frac{3}{2!V} \int f_{12}^* e^{-\frac{u_{23}^d + u_{31}^d}{T}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \\ + \frac{3}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* e^{-\frac{u_{31}^d}{T}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 +$$

$$+ \frac{1}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* f_{31}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (137)$$

Как видно из (137), майеровский 2-й неприводимый групповой интеграл также содержит в качестве аддитивной добавки модифицированный хилловский групповой интеграл,

$$\beta_2^*(T) = \frac{1}{2!V} \int f_{12}^* f_{23}^* f_{31}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3, \quad (138)$$

описывающий взаимодействие всех свободных состояний трёхчастичной системы в непрерывном спектре, оставшихся после выделения всех связанных состояний и их различных комбинаций со свободными.

Несмотря на то, что везде далее в работе используется приближение тройных взаимодействий, покажем на примере 4-го вириального коэффициента, что приближённое разбиение связанных и свободных состояний можно осуществить и для старших групповых интегралов. Дальнейшее проведение аналитических расчётов для старших групповых интегралов в рамках использовавшегося до сих пор в данном параграфе подхода представляется неэффективным из-за необходимости проведения громоздких выкладок. Процесс расчёта может быть значительно упрощён в рамках диаграммной техники Майера–Хилла. Воспользуемся ею в несколько модифицированном виде. Кроме того, отметим также, что диаграммная техника позволяет более детально представить физическую картину взаимодействия частиц в рамках группы, а также картину образования различных ассоциатов (молекул, кластеров, комплексных ионов и т. д.).

Основная идея диаграммной техники состоит в следующем [7, 130].

1. Операция интегрирования по координатам j -й точки обозначается символом \bigcirc , например:

$$\bigcirc \rightarrow \frac{1}{V} \int (\dots) d\mathbf{r}_1,$$

$$\bigcirc\bigcirc \rightarrow \frac{1}{V} \int \int (\dots) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$\bigcirc\bigcirc\bigcirc \rightarrow \frac{1}{2!V} \int \int \int (\dots) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

и т. д.

2. Сильную связь между парой частиц, приводящую к образованию связанного состояния, будем обозначать сплошной линией —. В формулах этой линии соответствует выражение

$$— \leftrightarrow e^{-u_{ik}^d/T}.$$

3. Слабую связь, соответствующую взаимодействию выделенной пары частиц в непрерывном спектре, будем обозначать пунктирной линией ----. В формулах ей соответствует модифицированная функция Майера: ---- $\leftrightarrow f_{ik}^*$. В отличие от тради-

ционного построения диаграмм в рамках метода Майера–Хилла, где слабая связь соответствует отсутствию линии, необходимость введения дополнительного элемента ---- в диаграмму на наш взгляд оправдана, поскольку в многочастичных группах имеются диаграммы, описывающие состояния, в которых часть связей вообще отсутствует, как в сильном, так и в слабом варианте.

4. Отсутствие связи на диаграмме изображается отсутствием линии между данными частицами группы.

Для того, чтобы наглядно продемонстрировать возможности диаграммной техники на простых примерах, запишем полученные выше соотношения для $\beta_1(T)$ и $\beta_2(T)$ (133), (137) в диаграммном представлении. Согласно правилам 1–4, для 1-го неприводимого группового интеграла имеем

$$\beta_1(T) = \frac{1}{V} \int e^{-u_{12}^d/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{V} \int f_{12}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 =$$

$$= \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \bigcirc\text{---}\bigcirc. \quad (139)$$

Первое слагаемое представляет собой двухатомную молекулу с характерной внутренней статистической суммой, второе — взаимодействие двух атомов в непрерывном спектре с введённым в п. 3.3 псевдопотенциалом (116). Аналогично для $\beta_2(T)$ имеем

$$\beta_2(T) = \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc. \quad (140)$$

Воспользуемся далее известным [130] правилом образования ассоциатов (связанных состояний). Будем считать диаграммы, описывающие связанное состояние подгруппы из p частиц ($p = 1, 2, \dots, s$) в группе из s частиц, если существует по крайней мере один путь перехода между любыми двумя частицами подгруппы из p частиц, проходящий вдоль линий сильной связи (сплошные линии). В соответствии с таким определением первые два слагаемых формул (137) и (140) описывают связанное состояние трёхатомной молекулы. Третье слагаемое описывает слабое взаимодействие в непрерывном спектре 2-частичного связанного состояния (двухатомной молекулы с дискретным спектром) и свободного атома. И последнее слагаемое описывает слабое взаимодействие 3-х свободных атомов в непрерывном спектре. Переходя от группового интеграла к вириальному коэффициенту, получаем

$$B_3(T) = \frac{2}{3} \beta_2(T) =$$

$$= \frac{2}{3} \left(\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc \right) + B_3^*(T), \quad (141)$$

где $B_3^*(T) = \frac{2}{3} \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc$. Если какой либо из атомов в группе из 3-х частиц, описываемой выражением (140), заменить положительным или отрицательным ионом, то получим диаграммы, описывающие соответствующие состояния комплексного иона X_3^+ либо X_3^- .

Третий неприводимый групповой интеграл имеет вид [130]

$$\beta_3(T) = 3J_1 + 6J_2 + J_3, \quad (142)$$

где

$$J_1 = \frac{1}{3!V} \int f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4,$$

$$J_2 = \frac{1}{3!V} \int f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{24} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4,$$

$$J_3 = \frac{1}{3!V} \int f_{12} f_{23} f_{34} f_{41} f_{24} f_{31} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4, \quad (143)$$

$f_{ik} = e^{-u(r_{ik})/T} - 1$ — функция Майера. Опять применяя к (142) и (143) способ разделения теперь уже 4-х частичной группы на связанные и свободные состояния (130) и воспользовавшись диаграммной техникой, получим:

$$J_1 = \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 4 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 2 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 4 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc, \quad (144)$$

$$J_2 = \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 4 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 6 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 2 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc +$$

$$+ 2 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 8 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 2 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 5 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc, \quad (145)$$

$$J_3 = \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 6 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 12 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc +$$

$$+ 12 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 4 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 4 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 12 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + 3 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc +$$

$$+ 6 \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc + \text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc\text{---}\bigcirc. \quad (146)$$

Коэффициенты при соответствующих диаграммах в (144)–(146) указывают на то, что в этих выражениях уже выполнено суммирование топологически эквивалентных диаграмм, получающихся одна из другой простой перестановкой частиц. Приведём для определённости также формульные выраже-

ния для некоторых диаграмм: например, в соответствии с правилами 1–4 диаграммной техники,

$$\begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} = \frac{1}{3!V} \int \exp \left[-\frac{1}{T} (u_{12}^d + u_{23}^d + u_{34}^d + u_{41}^d + \right. \\ \left. + u_{42}^d + u_{31}^d) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4, \quad (147)$$

$$\begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} = \frac{1}{3!V} \int \exp \left[-\frac{1}{T} (u_{23}^d + u_{34}^d + u_{41}^d) \right] \times \\ \times f_{12}^* d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4. \quad (148)$$

и т. д.

Подставим теперь диаграммные выражения (144)–(146) в формулу (142) и сгруппируем физически близкие совокупности диаграмм в соответствии с приведённым выше правилом образования ассоциатов. В этом случае выражение для 3-го неприводимого группового интеграла Майера примет вид

$$\begin{aligned} \beta_3(T) = & \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 3 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + \right. \\ & + 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 3 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 24 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + \\ & + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 36 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 4 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + \\ & + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} \left. \right\} + \left\{ 4 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + \right. \\ & + 48 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} \left. \right\} + \\ & + \left\{ 3 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} \right\} + \\ & + \left\{ 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 30 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 12 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} \right\} + \\ & + \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 6 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ \diagup \quad | \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} + 3 \begin{array}{c} \text{---} \circ \text{---} \\ | \quad \diagdown \\ \text{---} \circ \text{---} \end{array} \right\}. \quad (149) \end{aligned}$$

Совокупности физически близких диаграмм в формуле (149) объединены фигурными скобками. Первая фигурная скобка объединяет различные связанные состояния 4-частичного комплекса. В применении к плотному газу или жидкости химической модели, состояния, объединённые первой фигурной скобкой, можно трактовать как четырёхатомную молекулу X_4 , молекулярный ион X_4^+ , молекулярный ион X_4^- , и т. д. в зависимости от того, какие частицы входят в данную группу в качестве исходных. При этом в численных

расчётах все возникающие совокупности диаграмм такого типа можно трактовать как новые отдельные сорта частиц (X_4 , X_4^+ , X_4^- , ...) и заменять всю совокупность диаграммы типа 1-й фигурной скобки в (149) внутренней статистической суммой соответствующей частицы по всем электронным, колебательным и вращательным состояниям.

Следующая фигурная скобка объединяет диаграммы, характеризующие взаимодействие в непрерывном спектре одной исходной частицы со связанным трёхчастичным комплексом. После выделения статистической суммы трёхатомной молекулы эту совокупность диаграмм можно описывать как второй вириальный коэффициент для взаимодействий типа: $X-X_3^+$; $X-X_3^-$; $X-X_3^-$ и т. д.

Следующая фигурная скобка объединяет диаграммы, характеризующие слабое взаимодействие двух пар сильно связанных частиц, т. е., например X_2-X_2 ; $X_2^+-X_2$ и т. д. После выделения статистических сумм каждого из связанных димеров эта совокупность может рассматриваться (с точностью до коэффициента) как второй вириальный коэффициент для взаимодействия двухатомных частиц соответствующих сортов.

Следующая совокупность диаграмм может рассматриваться (после выделения внутренней статистической суммы димера) как третий вириальный коэффициент для взаимодействия сильно связанной пары частиц с двумя свободными исходными частицами.

И наконец, слагаемые, содержащиеся в последней фигурной скобке, описывают взаимодействие четырёх несвязанных частиц в непрерывном спектре. Если заменить последнюю диаграммную совокупность формулой, то она с точностью до обозначений будет совпадать с (142):

$$\begin{aligned} \beta_3^*(T) = & \frac{1}{3!V} \int \left\{ 3f_{12}^* f_{23}^* f_{34}^* f_{41}^* + 6f_{12}^* f_{23}^* f_{34}^* f_{41}^* f_{24}^* + \right. \\ & \left. + f_{12}^* f_{23}^* f_{34}^* f_{41}^* f_{24}^* f_{13}^* \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4. \quad (150) \end{aligned}$$

Основное отличие выражений (142) и (150) состоит в том, что все полные функции Майера f_{ij} из (142) заменены на модифицированные f_{ij}^* , где вместо истинного потенциала взаимодействия между частицами $u_{ik} = u(r_{ik})$ фигурирует введённый в предыдущем параграфе псевдопотенциал. Если перейти от модифицированного 3-го неприводимого группового интеграла к модифицированному 4-му вириальному коэффициенту, то по-прежнему имеем

$$B_4^*(T) = -\frac{3}{4} \beta_3^*(T). \quad (151)$$

Аналогично можно показать, что соотношение (128) выполняется и для старших модифицированных вириальных коэффициентов:

$$B_k^*(T) = -\frac{k-1}{k} \beta_{k-1}^*(T). \quad (152)$$

В заключение целесообразно привести некоторые замечания. Во-первых, как уже отмечалось выше, приближение (130) приводит к точному решению 2-частичной задачи (134). На первый взгляд кажется, что то же самое имеет место и при рассмотрении многочастичных комплексов в приближении парной аддитивности потенциальной энергии. В самом деле, соотношения (138), (150) для несвязанных 3- и 4-частичной физических групп в точности следуют из соответствующих неприводимых групповых интегралов (136), (142). Однако, использующееся при этом предположение о парной аддитивности потенциальной энергии само по себе уже является приближением в случае рассмотрения многочастичных комплексов. Это приближение может быть достаточно хорошим лишь в случае центральных сил, действующих между исходными атомами. Иначе говоря, это приближение может считаться оправданным при описании взаимодействия атомов в основном состоянии, когда полный момент импульса, а следовательно и магнитный момент атома равен нулю, а также при рассмотрении образования молекул в основном состоянии. Если же атомы рассматриваемой группы, или некоторая их часть, находятся в возбуждённых состояниях, то их собственный механический момент отличен от нуля, и силы, действующие между ними, зависят не только от взаимного расстояния, но и от ориентации собственных моментов частиц, т.е. перестают быть центральными. В этом случае приближение о парной аддитивности потенциальной энергии может оказаться достаточно грубым. Особенно ярко это проявляется при описании взаимодействия частиц в полярных жидкостях и газах, состоящих из полярных молекул. В этом случае, как показано, например в [177], вклад неаддитивных добавок в старшие вириальные коэффициенты, связанный с наличием собственного дипольного момента молекул, оказывается того же порядка величины, что и соответствующая аддитивная часть вириального коэффициента.

Второе важное замечание, на наш взгляд, должно сводиться к следующему. Заранее не очевидно, что оставшаяся, после выделения связанных состояний многоатомной молекулы на основе решения многочастичной квантовомеханической задачи, классически доступная область объёма фазового пространства будет совпадать с областью интегрирования в модифицированных старших неприводимых групповых интегралах, например (138), (150). Поскольку полное квантово-

механическое описание состояния электронов в многоатомной молекуле может быть осуществлено лишь при решении уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, содержащим потенциальную энергию взаимодействия всех электронов и ядер, составляющих молекулу. Не говоря уже о том, что такая задача не имеет точного аналитического решения, и может быть решена в том или ином приближении лишь численно. Заранее не ясно также и то, каким образом изменится при этом введённый в п. 3.4 псевдопотенциал.

В соответствии с приведёнными замечаниями, полученные в данном параграфе соотношения (138), (150) с псевдопотенциалом (122) могут рассматриваться как один из возможных приближённых способов учёта взаимодействий в непрерывном спектре для многочастичных комплексов после выделения из них связанных ассоциатов, а также — как один из способов улучшения сходимости вириального и группового разложения в области высоких давлений и низких температур, заметно меньших энергии связи атомов в молекулах для термодинамических систем с химическими реакциями.

VIII.4. Термодинамические свойства неидеальной многокомпонентной химически активной плазмы произвольного состава

VIII.4.1. Термодинамические функции и уравнение состояния. Обсудив в предыдущих главах различные проявления взаимодействий частиц в плазме, мы можем теперь непосредственно перейти к решению основной задачи — построению модели широкодиапазонного уравнения состояния неидеальной химически реагирующей среды. Рассмотрим неидеальную низкотемпературную плазму, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия и содержащую некоторое произвольно выбранное число сортов частиц M . Будем считать, что частицы всех сортов взаимодействуют между собой с характерным для каждой выделенной пары частиц потенциалом. Кроме того, учтём, что в плазме постоянно происходят химические превращения частиц. Поскольку система предполагается равновесной, то справедлив принцип детального равновесия: каждому элементарному процессу в плазме соответствует обратный ему процесс, причём скорости этих процессов равны (например: ионизация и рекомбинация, диссоциация и рекомбинация и т.д.). Построение широкодиапазонного уравнения состояния будем вести в рамках химической модели в обычном каноническом ансамбле, т.е. в качестве исходного термодинамического потенциала выберем свободную энергию системы F . Состав плазмы при этом определяется из условий химического равновесия. Согласно закону дей-

ствующих масс, суммы химических потенциалов исходных и конечных продуктов реакции равны между собой.

Выражение для свободной энергии плазмы запишем сразу для самого общего случая, учитывая не только все возможные межчастичные взаимодействия, но и все возможные химические реакции в системе с заданным числом сортов частиц M . Так как число M является произвольным, то мы всегда можем, если это необходимо для повышения точности и надёжности расчётов, добавить или исключить определённые сорта частиц, существенные в рассматриваемой области значений внешних параметров и температуры T . Учёт того, что в системе возможны химические превращения осуществляется путём специальных (рассмотренных в предыдущих главах) процедур разделения спектров свободных и связанных состояний составных частиц при соответствующем изменении потенциалов взаимодействия свободных частиц, что ранее для плазмы произвольного состава не делалось.

Вывод выражений для термодинамических величин начнём с записи свободной энергии F . Формально её можно представить в виде

$$F = F_i + F_n + F_k + F_e, \quad (153)$$

где F_i — свободная энергия смеси идеальных газов; F_n — поправка к свободной энергии, обусловленная взаимодействием нейтральных частиц с заряженными и нейтральных частиц между собой; F_k — корреляционная поправка к свободной энергии, обусловленная взаимодействием свободных зарядов; F_e — поправка к свободной энергии, обусловленная вырождением электронов.

Свободная энергия смеси идеальных газов F_i определяется выражением [173]

$$F_i = -TV \sum_{i=1}^M n_i \ln \frac{e Z_i}{n_i}, \quad (154)$$

где Z_i — статистическая сумма частиц сорта i .

Наиболее общей формой корреляционной поправки к свободной энергии F_k , обусловленной взаимодействием свободных зарядов, из всех полученных выше является последнее слагаемое в выражении (55). Статистическая сумма составной частицы (в данном случае атома) вычисляется в приближении ближайшего соседа. Если число сортов частиц произвольно, то F_k принимает вид

$$F_k = -TV \sum_k n_k z_k^2 \left[\ln \left(1 + z_k^2 \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \right) - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{1 + z_k^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right], \quad (155)$$

где, как и ранее V — объём плазмы, n_k, z_k — концентрация и заряд ионов сорта k ,

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{T} \right)^{3/2} \sqrt{4\pi \sum_k \xi_k z_k^2}$$

— параметр неидеальности плазмы, вычисленный через активности, e — заряд электрона. Параметр α теперь определяется из уравнения

$$\Gamma^2 = 4\pi \left(\frac{e^2}{T} \right)^{3/2} \sum_k \frac{n_k z_k^2}{1 + z_k^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)}, \quad (156)$$

которое является обобщением выражения (49) для многокомпонентной плазмы. Суммирование в (154), (155) ведётся по всем сортам заряженных частиц, однако формально его можно распространить на все сорта частиц, поскольку для нейтральных частиц $z_k = 0$.

Поправку к свободной энергии на взаимодействия с участием нейтральных частиц запишем в виде вириального ряда по степеням плотности и ограничимся учётом всех видов парных и тройных взаимодействий заряд-нейтрал и нейтрал-нейтрал; согласно (109) имеем

$$F_n = TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i^2 B_{ii} + 2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j B_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i^3 C_{iii} + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1(j \neq i)}^M n_i n_j^2 C_{ijj} + 3 \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=i+1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M n_i n_j n_k C_{ijk} \right\}, \quad (157)$$

где B_{ij} , C_{ijk} — второй и третий вириальные коэффициенты, обусловленные взаимодействием различных сортов свободных частиц. Вириальные коэффициенты вычисляются для псевдопотенциала (122) с исходным потенциалом Леннард-Джонса (95). Таким способом фактически учитывается изменение классически доступного объёма фазового пространства выделенной группы частиц, возникающее из-за того, что часть состояний этой группы являются связанными и образуют частицу другого сорта. Кроме того, будем считать электронную подсистему слабо вырожденной. Для плотной плазмы паров металлов в околоскритической области слабое вырождение электронов практически всегда имеет место. Соответствующая поправка имеет вид [173]

$$F_e = \frac{TV n_e^2 \lambda_e^2}{2^{7/2}}, \quad (158)$$

где λ_e — тепловая длина волны де Бройля для электрона.

Подставляя (154), (155), (157), (158) в (153), для свободной энергии химически реагирующей плазмы окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
 F = -TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i \ln \frac{eZ_i}{n_i} - \sum_{i=1}^M n_i^2 B_{ii} - \right. \\
 - 2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j B_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i^3 C_{iii} - \\
 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j^2 C_{ijj} - \\
 - 3 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M \sum_{k=j+1}^M n_i n_j n_k C_{ijk} - \frac{n_e^2 \lambda_e^3}{2^{7/2}} + \\
 \left. + \sum_k n_k z_k^2 \left[\ln \left(1 + z_k^2 \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \right) - \right. \right. \\
 \left. \left. - \frac{\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2}{1 + z_k^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} \right] \right\}. \quad (159)
 \end{aligned}$$

Зная теперь свободную энергию плазмы, можно вычислить все остальные её термодинамические функции. В соответствии с известными термодинамическими равенствами [173], для уравнения состояния плазмы $p = -(\partial F / \partial V)_T$ получим следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 p = T \left\{ \sum_{i=1}^M n_i - \sum_i \frac{(\alpha/6 + \alpha^2/8 - f_1/2) n_i z_i^2}{1 + z_i^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} + \right. \\
 + \sum_{i=1}^M n_i^2 B_{ii} + 2 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j B_{ij} + \\
 + \sum_{i=1}^M n_i^3 C_{iii} + 3 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j^2 C_{ijj} + \\
 \left. + 6 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M \sum_{k=j+1}^M n_i n_j n_k C_{ijk} + \frac{n_e^2 \lambda_e^3}{2^{7/2}} \right\}. \quad (160)
 \end{aligned}$$

Внутренняя энергия плазмы,

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V,$$

равна

$$\begin{aligned}
 E = TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i \left[\frac{3}{2} + \frac{T}{Z_i^*} \frac{\partial Z_i^*}{\partial T} - \right. \right. \\
 \left. \left. - z_i^2 \frac{\frac{\alpha}{2} + \frac{3}{8} \alpha^2 - \frac{3}{4} \alpha \frac{\partial f_1}{\partial \alpha}}{1 + z_i^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} - n_i T \frac{\partial B_{ii}}{\partial T} - \right. \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - 2 \sum_{j=i+1}^M n_j T \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} - n_i^2 T \frac{\partial C_{iii}}{\partial T} - \\
 \left. - \frac{3}{2} \sum_{j=i+1}^M \left(n_j^2 T \frac{\partial C_{ijj}}{\partial T} - 2 \sum_{k=j+1}^M n_j n_k T \frac{\partial C_{ijk}}{\partial T} \right) \right] + \\
 + \frac{3n_e^2 \lambda_e^3}{2^{9/2}} \Big\} + E_0. \quad (161)
 \end{aligned}$$

Из равенства $H = E + pV$, для энтальпии имеем

$$\begin{aligned}
 H = TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i \left[\frac{5}{2} + \frac{T}{Z_i^*} \frac{\partial Z_i^*}{\partial T} - \right. \right. \\
 - z_i^2 \frac{\frac{2\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{f_1}{2} - \frac{3}{4} \alpha \frac{\partial f_1}{\partial \alpha}}{1 + z_i^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)} + n_i \left(B_{ii} - T \frac{\partial B_{ii}}{\partial T} \right) + \\
 + 2 \sum_{j=i+1}^M n_j \left(B_{ij} - T \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \right) + n_i^2 \left(C_{iii} - \frac{T}{2} \frac{\partial C_{iii}}{\partial T} \right) + \\
 + 3 \sum_{j=i+1}^M n_j^2 \left(C_{ijj} - \frac{T}{2} \frac{\partial C_{ijj}}{\partial T} \right) + \\
 + 6 \sum_{j=i+1}^M \sum_{k=j+1}^M n_j n_k \left(C_{ijk} - \frac{T}{2} \frac{\partial C_{ijk}}{\partial T} \right) \Big] + \\
 \left. + \frac{5n_e^2 \lambda_e^3}{2^{9/2}} \right\} + E_0. \quad (162)
 \end{aligned}$$

Величина E_0 определяется выбором начала отсчёта энергии, Z_i^* — внутренняя статсумма частиц сорта i . Аналогично можно выписать выражения для энтропии S и теплоёмкостей C_p и C_V плазмы. Поскольку они столь же громоздки, как и соотношения (159)–(162), мы их здесь приводить не будем. Отметим лишь, что при выполнении численных расчётов для каждого заданного значения давления p и температуры T значения величин S , C_p и C_V могут быть получены путём численного дифференцирования по T выражений для F , H и E соответственно. Проверка показывает, что результат такого вычисления совпадает в пределах ошибок машинного округления с результатом расчёта по аналитическим формулам.

В заключение данного параграфа обсудим важный вопрос, относящийся к расчёту внутренних статистических сумм частиц различных сортов. Подробно остановимся здесь лишь на вычислении статсумм молекул, поскольку способы вычисления атомных статистических сумм уже рассмотрены в предыдущих главах. К внутренним сте-

пением свободы молекул, как известно [173], относятся электронные, колебательные и вращательные. Они упомянуты здесь в порядке убывания энергии возбуждения. Значение энергии возбуждения электрона в молекуле обычно порядка её потенциала ионизации J_m , однако многие молекулы имеют иногда несколько низко лежащих электронных термов. Характерные значения J_m для большинства молекул лежат в интервале 3–20 эВ, причём наименьшие значения J_m имеют молекулы щелочных металлов, в то время как молекулы молекулярных газов, как правило, имеют потенциал ионизации ~ 10 –15 эВ. Значение энергии возбуждения колебательных степеней свободы обычно порядка её энергии диссоциации. Характерные значения энергий диссоциации большинства двухатомных молекул лежат в интервале 0,5–8 эВ. Лишь энергии диссоциации молекул инертных газов весьма малы $\sim 0,01$ эВ, поэтому они даже при очень низких температурах являются атомарными газами. Энергия возбуждения вращательных степеней свободы для большинства молекул лежит в интервале 10^{-2} – 10^{-1} эВ, так что в интересующей нас области температур вращение молекул всегда квазиклассично.

Итак, внутренняя статсумма молекул представляет собой произведение электронной $Z_{эл}$, колебательной $Z_{вр}$ и вращательной $Z_{кол}$ частей. При расчёте молекулярной статсуммы использовалось приближение гибкого ротатора — гармонического осциллятора. Анггармоничностью каждого колебательного уровня пренебрегалось, поскольку постоянная анггармонизма практически всегда оказывалась малой. Однако анггармоничность косвенно учитывалась тем, что для каждого электронного уровня выбиралось из таблиц характерное для него значение колебательного кванта ω_k и равновесного расстояния r_m . Так что фактически статсумма двухатомной молекулы сорта k представлялась в виде

$$Z'_k = e^{\varepsilon_0/T} \sum_{i=1}^{i^*} Z_{эл}^i Z_{вр}^i Z_{кол}^i. \quad (163)$$

В качестве верхнего уровня i^* в статсумме (163) обычно выбирался максимальный из приведённых в табличных данных. Как правило учитывалось от 10 до 20 электронных состояний молекулы. Электронная составляющая статсуммы вычислялась по формуле Планка–Ларкина:

$$Z_{эл}^i = g_i \left(e^{E_i/T} - 1 - \frac{E_i}{T} \right), \quad (164)$$

где g_i , E_i — статистический вес и энергия связи электрона в молекуле в i -м квантовом состоянии. Постоянная ε_0 определяется выражением

$$\varepsilon_0 = J_a + J_b + D_0 - J_m - \frac{\hbar\omega_1}{2}, \quad (165)$$

где J_a , J_b — потенциалы ионизации атомов, составляющих молекулу, D_0 — энергия диссоциации и J_m — потенциал ионизации молекулы, ω_1 — колебательный квант основного состояния молекулы. Поскольку сумма всех колебательных состояний каждого i -го электронного уровня молекулы представляет собой геометрическую прогрессию, $Z_{кол}$ представлена в виде [173]

$$Z_{кол}^i = \frac{1}{(1 - e^{-\hbar\omega_i})}. \quad (166)$$

Как уже упоминалось, вращение молекул при высоких температурах всегда квазиклассично, поэтому от суммирования по вращательному квантовому числу можно перейти к интегрированию, что даёт для вращательной составляющей статсуммы следующее выражение [173]:

$$Z_{вр}^i = \frac{2I_i T}{h^2}, \quad (167)$$

где I_i — момент инерции молекулы в i -м электронном квантовом состоянии. Аналогично рассчитывались статсуммы положительных и отрицательных двухатомных молекулярных ионов. Чаще всего, однако, в этом случае выбиралось лишь основное электронное состояние, поскольку заселённость верхних уровней молекулярных ионов, как правило, очень низка, и их концентрация всегда значительно меньше концентрации атомов и молекул, так как при высоких температурах они интенсивно распадаются на атомы и ионы, а при низких — наоборот рекомбинируют с электронами.

Статистические суммы трёхатомных молекул и молекулярных ионов (положительных и отрицательных) также вычислялись с учётом лишь основного состояния, поскольку данные о возбуждённых состояниях многоатомных молекул в литературе практически отсутствуют. Например, для треугольной (не линейной) трёхатомной молекулы использовано следующее выражение [173]:

$$Z' = Z_{эл} Z_{вр} Z_{кол}, \quad (168)$$

где электронная, колебательная и вращательная составляющие статсуммы (168) имеют вид

$$Z_{эл} = g_0 e^{\varepsilon_0/T},$$

$$Z_{кол} = \frac{1}{(1 - e^{-\hbar\omega_{11}})(1 - e^{-\hbar\omega_{22}})(1 - e^{-\hbar\omega_{33}})}, \quad (169)$$

$$Z_{вр} = \frac{1}{2} \left(\frac{2T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\pi I_{11} I_{22} I_{33}}.$$

Величина ε_0 теперь имеет вид

$$\varepsilon_0 = J_a + J_b + J_c + D_0 - \frac{1}{2} (\hbar\omega_{11} + \hbar\omega_{22} + \hbar\omega_{33}), \quad (170)$$

ω_{ii} — колебательный квант i -й колебательной степени свободы молекулы в основном электронном

состоянии, I_{ii} — главные моменты инерции молекулы, $i = 1, 2, 3$. Знак ' в выражении (168) означает учёт только внутренних степеней свободы. Аналогично вычислялись и статсуммы трёхатомных молекулярных ионов. Полная статсумма содержит в качестве множителя ещё и поступательную составляющую, которая определяется выражением

$$Z_{\text{пост}} = \left(\frac{2m_k T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (171)$$

где m_k — масса частицы сорта k .

VIII.4.2. Система уравнений ионизационного и химического равновесия. Для вычисления состава плазмы систему уравнений термодинамики многокомпонентной химически реагирующей плазмы (159)–(162) следует дополнить необходимым количеством уравнений ионизационного и химического равновесия. Согласно принципу детального равновесия в состоянии термодинамического равновесия, химические потенциалы частиц — исходных компонентов реакции и частиц, являющихся конечными продуктами реакции, равны между собой. Химический потенциал частиц сорта k определяется как

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{V, T, N_i \neq N_k}, \quad (172)$$

где N_k — число частиц сорта k . При выполнении аналитических расчётов удобно перейти от производных по числу частиц к производным по их концентрациям, а также ввести вспомогательные функции $f = -F/TV$ и $\mu^* = -\mu/T$. Введённый таким образом безразмерный химический потенциал частиц сорта k после дифференцирования свободной энергии F из (159) по N_k будет иметь вид

$$\begin{aligned} \mu_k^* = \ln \frac{eZ_k}{n_k} - 1 - 2 \sum_{i=1}^M n_i B_{ki} - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M n_i^2 C_{kii} - \\ - 3 \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M n_i n_j C_{kij} - \frac{n_e \lambda_e^3}{2^{5/2}} \delta_{ke} + \\ + \ln \left[1 + z_k^2 \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{4} - f_1 \right) \right], \quad (173) \end{aligned}$$

где δ_{ke} — символ Кронекера.

Если теперь рассмотреть химическую реакцию вида $X_k \rightarrow X_l + X_p$, то условие химического равновесия для частиц сортов k, l, p , участвующих в реакции, запишется в виде

$$\mu_k^* = \mu_l^* + \mu_p^*. \quad (174)$$

Соответствующее уравнение равновесия получаем, подставляя в (174) вместо $\mu_k^*, \mu_l^*, \mu_p^*$ их значения из (173):

$$\begin{aligned} \frac{n_k}{n_l n_p} = \frac{Z_k}{Z_l Z_p} \exp \left\{ - \left[2 \sum_{i=1}^M n_i (B_{ki} - B_{li} - B_{pi}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M n_i^2 (C_{kii} - C_{lii} - C_{pii}) + \right. \right. \\ \left. \left. + 3 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M n_i n_j (C_{kij} - C_{lij} - C_{pij}) \right] - \right. \\ \left. - \ln [1 + z_l^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)] - \right. \\ \left. - \ln [1 + z_p^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)] + \right. \\ \left. + \ln [1 + z_k^2 (\alpha/2 + \alpha^2/4 - f_1)] + \right. \\ \left. + \frac{n_e \lambda_e^3}{2^{5/2}} (\delta_{le} + \delta_{pe} - \delta_{ke}) \right\}. \quad (175) \end{aligned}$$

Полная модель термодинамики системы включает обычно собственно термическое (160) или калорическое уравнение состояния — выражение для одной из термодинамических функций, например (162), и систему из $M - 2$ (где M — число сортов частиц) уравнений равновесия вида (175). Система уравнений для термодинамических функций и уравнений равновесия должна быть дополнена условием квазинейтральности, $\sum_k n_k z_k = 0$, а, при необходимости, также уравнениями, определяющими мольные доли чистых веществ в смеси. Удельный объём (либо плотность) плазмы вычисляются по формулам

$$v = \left(\sum_i n_i m_i \right)^{-1}, \quad \left(\rho = \sum_i n_i m_i \right), \quad (176)$$

где n_i, m_i — концентрация и масса частиц сорта i .

Соотношения (159)–(162) с учётом (175), (176) составляют основу развитой модели уравнения состояния (в дальнейшем будем называть её обобщённой) и расчёта термодинамических потенциалов химически реагирующих газовых смесей и химически активной плазмы. Данная модель позволяет в рамках единого подхода рассчитывать все термодинамические свойства чистых веществ и смесей в области закритических состояний от плотного нейтрального молекулярного (атомарного) газа до неидеальной частично ионизованной и многозарядной плазмы.

В рамках развитой термодинамической модели выполнен массовый расчёт равновесных характеристик плотных газов и неидеальной плазмы ряда чистых веществ: инертных газов, молекулярных

газов O_2 , H_2 , N_2 ; паров металлов Li, Na, Cs, K и др.; водяной плазмы (H_2O , D_2O); а также смесей Cs–Ar, Na–Xe, D–Xe, Li–V и др.

VIII.4.3. Описание пакета программ расчёта термодинамических величин химически активной плазмы. Для расчёта термодинамических свойств неидеальной химически активной многокомпонентной плазмы произвольного состава был разработан программный пакет, позволяющий вычислять все равновесные характеристики плазмы по заданной паре величин, например: давлению p и температуре T . Прежде, чем непосредственно переходить к обсуждению результатов расчёта, остановимся вкратце на описании пакета программ. Пакет написан на языке Turbo Pascal. Он содержит основной модуль Minim.pas и 7 подчинённых модулей Crt.pas, Graph.pas, Serv.pas, Gaus.pas, Task.pas, Equation.pas и VarConst.pas. Первые два из них представляют собой встроенные модули Turbo Pascal. Остальные модули оригинальные. Основной модуль Minim.pas является управляющим и содержит обращение к подчинённым модулям и некоторым глобальным процедурам.

Решение системы термодинамических уравнений осуществляется двумя способами: методом прямого поиска минимума функции многих переменных и методом Ньютона. Для того чтобы при выполнении массовых расчётов избавиться от необходимости подбора приемлемых начальных приближений задачи, на начальном этапе решения задачи используется метод прямого поиска минимума, который заключается в «блуждании» по многомерной гиперповерхности в направлении наибольшего убывания функции. В этом смысле он аналогичен методу градиентного спуска с той разницей, что предусматривается процедура выбора абсолютного экстремума на заданном множестве независимых переменных. Этот метод практически нечувствителен к выбору начальных приближений и приводит к решению даже в том случае, когда начальные приближения всех искомых величин отличаются от решения системы уравнений на 3–5 порядков.

Метод прямого поиска минимума оказывается крайне не экономичным с точки зрения затрат машинного времени. Поэтому применять его следует только в том случае, когда предполагается выполнение массового счёта, в качестве подготовительной процедуры, обеспечивающей надёжные начальные приближения для последующего использования метода Ньютона. После того, как сумма квадратов относительных невязок по всем уравнениям системы станет меньше некоторого наперёд заданного значения, которое обычно мало (например 10^{-3}), процедура прямого поиска завершает свою работу и передаёт управление про-

цедуре, реализующей метод Ньютона. Последний сходится очень быстро и является на несколько порядков более экономичным. Вычисления невязки проводились практически с машинной точностью (10^{-14} – 10^{-16}). Это необходимо для того, чтобы с хорошей точностью получить значения концентраций всех сортов частиц, поскольку они могут отличаться друг от друга на порядки и даже десятки порядков. Процедуры решения системы уравнений описаны в модуле Gaus.pas.

Модуль Serv.pas содержит разнообразные графические и диалоговые процедуры, которые были использованы на этапе отладки программы. С помощью этих процедур удаётся наглядно проследить за итерационным процессом путём вывода на график проекций гиперповерхности в многомерном пространстве на двумерную плоскость, вывода табличных значений всех величин для нескольких последующих итераций и т. д.

Разработанная программа позволяет в принципе выполнять расчёты термодинамических параметров плазмы, содержащей большое число сортов частиц (при использовании мощных персональных компьютеров типа Pentium II — до 50 сортов). Возникающие ограничения связаны в основном с быстродействием ЭВМ и объёмом её оперативной памяти. Пакет Borland Pascal позволяет выходить за рамки традиционного размера сегментов (в 64 кбайт), что и было сделано при расчёте параметров плазмы с числом компонентов более 5. Поскольку совокупности третьих вириальных коэффициентов C_{ijk} , их первых и вторых производных по температуре образуют 3-мерные матрицы, размер каждой из которых при $M > 5$ превосходит обычный сегмент, приходится использовать расширенную память ЭВМ. Пакет Borland Pascal позволяет снять это ограничение. Процедуры работы с динамической памятью также описаны в модуле Serv.pas.

Модуль Task.pas содержит собственно процедуру решения задачи — вычисление минимума функции нескольких переменных, а также процедуры расчёта статистических сумм и их первых и вторых производных для всех сортов частиц, которые по предположению содержатся в плазме. Он является одним из двух собственно расчётных модулей задачи. Кроме того, в этом модуле содержится также обращение к процедурам ввода начальных данных.

Следующий модуль Equation.pas является вторым основным расчётным модулем. Он содержит описание всех вычислительных процедур и функций, которые используются в задаче. Кроме того, здесь содержится описание процедур ввода начальных данных и вывода результатов счёта.

И наконец, модуль VarConst.pas является описательным и содержит описание всех констант, переменных, типов данных, меток, массивов и т. д.

Иерархия модулей следующая: Minim–Serv–Gaus–Task–Equation–Graph–Crt–VarConst. Кроме исполняемых модулей, пакет программ содержит также большое количество вспомогательных файлов, содержащих числовую информацию. Число вспомогательных файлов зависит от того, термодинамические функции какого вещества требуется вычислить, от числа заданных сортов частиц и т. д. Вспомогательные файлы содержат информацию о начальных значениях термодинамических величин. Кроме того, в них задаются микроскопические характеристики всех частиц — статистические веса и энергии связи внутренних состояний, параметры потенциалов взаимодействия и т. д. Во вспомогательных файлах содержатся таблицы температурных зависимостей приведенных вириальных коэффициентов, которые были предварительно рассчитаны согласно формулам, описанным в п. 2. Далее в программе эти данные интерполируются сплайнами, соответствующие процедуры описаны в модуле Equation. Необходимость использования таких процедур продиктована соображениями экономии машинного времени. Использование исходных процедур расчёта вириальных коэффициентов, которые были выписаны в качестве самостоятельной программы внутри программы вычисления термодинамических функций, не позволило бы за обозримое время выполнить массовый расчёт. К числу вспомогательных файлов относится также файл вывода результатов счёта.

VIII.4.4. Примеры расчёта термодинамических величин химически активной плазмы. Как уже отмечалось выше на основе построенной модели уравнения состояния был проведён массовый расчёт термодинамических величин широкого класса чистых веществ и смесей. Обсудим в данном параграфе его основные результаты. Обсуждение построим следующим образом. Рассмотрим отдельно различные классы веществ, куда входят вещества, близкие по своим свойствам. Основное внимание уделим рассмотрению химически реагирующей плазмы сложного состава. Будем рассматривать различные классы веществ по мере усложнения характера описания их свойств (молекулярные двухатомные газы, пары металлов, молекулярные соединения, смеси различных веществ). Демонстрационный материал будет приводиться в следующем порядке. Результаты расчёта, предполагающие сравнение с другими моделями и с экспериментом, будь то графики или таблицы, описаны непосредственно в тексте. Большие числовые массивы термодинамических параметров с подробной их табуляцией в зависимости от p и T , составляющие банк справочных данных, ввиду их большого объёма

представлены в электронных таблицах в виде файлов.

VIII.4.4.1. Расчёт термодинамических параметров молекулярных газов и плазмы H_2 , O_2 , N_2 . В настоящем разделе проанализируем результаты вычислений равновесных характеристик плотных молекулярных газов и атомарно-молекулярной плазмы водорода, кислорода и азота. Ввиду относительно больших значений энергий диссоциации молекул этих веществ, в достаточно широкой области температур и давлений они остаются молекулярными газами с незначительным содержанием атомарного компонента. Степень их ионизации при $T < 10^4$ К также мала. Поэтому на примере этих газов легко проанализировать вклады различных вириальных поправок, обусловленных ван-дер-ваальсовыми силами. Рассматривалась 6-компонентная модель для водородной плазмы H_2 , H_2^+ , H , H^+ , H^- , e^- и 7-компонентная модель — для других молекулярных газов (добавлялся ион X^{++} , X — символ химического элемента).

Простейшим типом атомарно-молекулярной плазмы можно считать частично ионизованную плазму водорода. На примере водородной плазмы наиболее детально удаётся исследовать влияние различных видов межчастичного взаимодействия на процессы диссоциации молекул и ионизации атомов в широкой области изменения температуры и давления. Численный расчёт термодинамических величин атомарно-молекулярной плазмы водорода при высоких температурах $T \sim 10^4$ К с целью изучения влияния высоких давлений (вплоть до $p = 10^9$ атм) на процессы диссоциации молекул и ионизации атомов проводился в работах [136, 137]. Полученные результаты показали хорошее согласие с экспериментальными данными [182, 183]. В области низких температур $T \sim 10^3$ К также имеются табличные данные для термодинамических величин газообразного водорода, кислорода и азота [182].

Используем модель, развитую в данной главе (159)–(162), (175), (176), для расчёта термодинамических величин химически реагирующей плазмы молекулярных газов, определим вклад основных механизмов межчастичного взаимодействия в термодинамические функции в различных областях диаграммы состояний. Исследуем также влияние термической ионизации и ионизации давлением на состав плазмы для разных термодинамических моделей при различных температурах и давлениях.

Рассмотрим вначале область низких температур $T \ll D$ (D — энергия диссоциации молекулы). При $T \ll D$ газ является молекулярным, степень его диссоциации и ионизации невелика. Основную роль здесь играют ван-дер-ваальсовы силы. Формально границы применимости предложенной мо-

дели в рассматриваемой области температур определяются малостью вириальных коэффициентов:

$$\sum_{j=1}^M n_j B_{ij} \ll 1, \quad \sum_{j=1}^M \sum_{k=j+1}^M n_j n_k C_{ijk} \ll \sum_{j=1}^M n_j B_{ij}.$$

Граница устойчивости определяется при этом значением $\sum_k n_k B_{kl} \rightarrow 1$. При низких температурах,

$T < 5 \cdot 10^3$ К, степень ионизации плазмы водорода, кислорода и азота $\alpha < 10^{-7}$, значение параметра дебаевской неидеальности $\Gamma < 10^{-3}$, поэтому вклад в термодинамические функции плазмы, связанный с взаимодействием свободных зарядов незначителен.

На рис. 16, 17, 18 представлены изотермы молекулярных газов при низких температурах

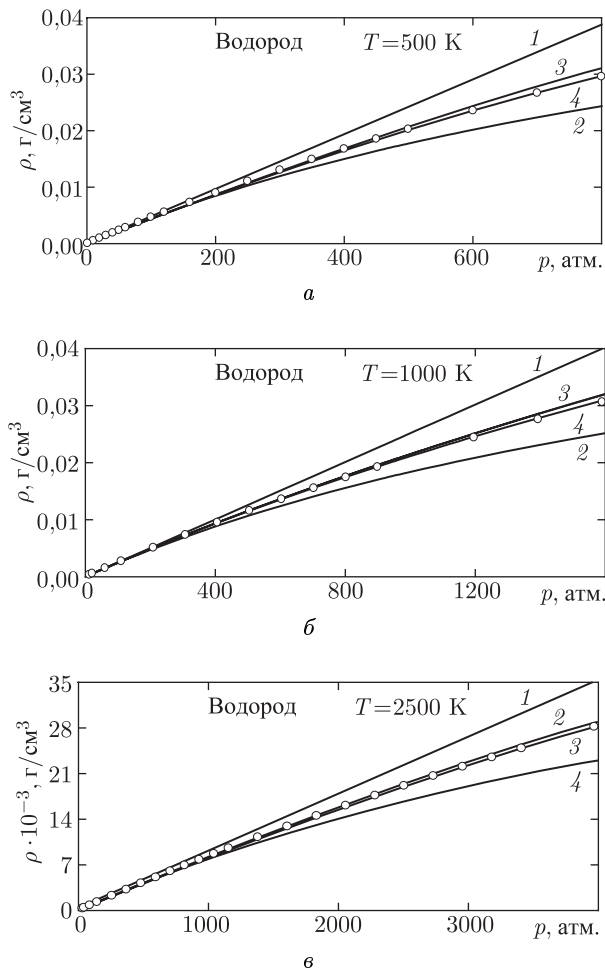


Рис. 16. Изотермы плазмы водорода при низких температурах: 1 — модель идеального газа, 2 — модель Ван-дер-Ваальса, 3 — приближение парных взаимодействий по Хиллу, 4 — приближение тройных взаимодействий по Хиллу, о — расчёт [184]

$T < 2500$ К. Кривые на графиках соответствуют различным моделям учёта некулоновских взаимодействий. Для сравнения приведены также результаты расчётов [184], изображённые кружками. Анализируя графики, можно сделать вывод, что вириальное разложение по физическим группам с использованием псевдопотенциала Хилла (122) оказывается наиболее точным способом учёта вандер-ваальсовых сил в химически реагирующей системе (кривые 3, 4 на всех рисунках). Разложение Майера для потенциала Леннард-Джонса даёт практически те же результаты (пунктирные кривые, совпадающие с 3, 4). Однако, вследствие особенности обычных вириальных коэффициентов при $T \rightarrow 0$, радиус сходимости вириального разложения термодинамических величин по плотности оказывается заметно меньше и быстро убывает с понижением температуры, и это разложение становится неустойчивым. Вместе с тем, расчёты

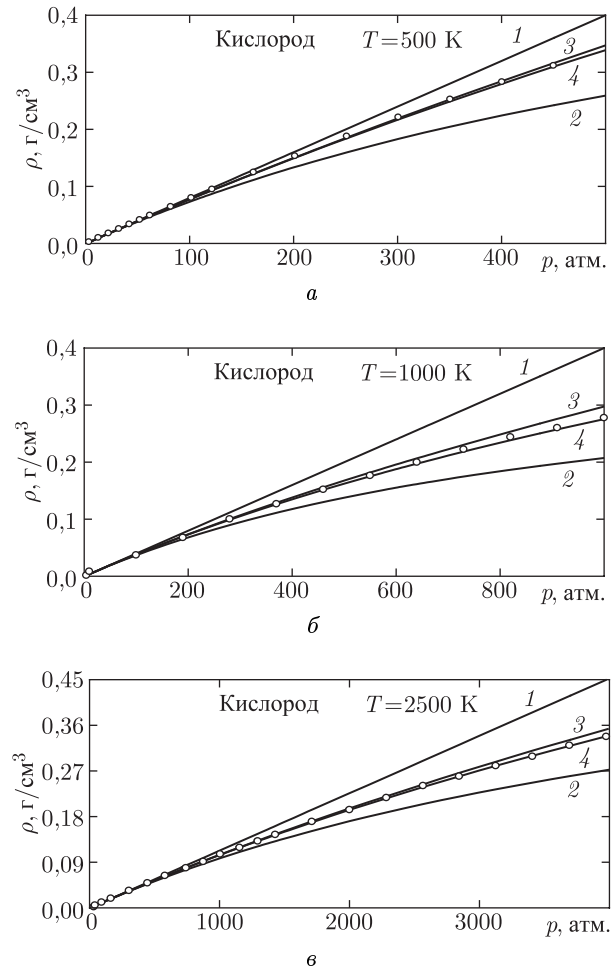


Рис. 17. Изотермы плазмы кислорода при низких температурах: обозначения — как на рис. 16

показывают, что использование разложения по физическим группам с псевдопотенциалом (122) значительно (примерно на 2 порядка по давлению) расширяет область применимости вириальной модели уравнения состояния, поскольку при этом значительно уменьшается часть вириального коэффициента, обусловленная межчастичным притяжением. Модель Ван-дер-Ваальса, хотя и обладает хорошими интерполяционными свойствами, приводит к завышенным значениям сил отталкивания и, соответственно, — к заниженным значениям плотности (кривые 2 на рис. 16–18). Модель идеального газа (кривые 1) наоборот допускает безграничное сжатие системы при $p \rightarrow \infty$, что также противоречит эксперименталь-

результаты [184]. Как видно из графиков, согласие по термодинамическим функциям также вполне удовлетворительное.

Проследить изменение соотношения вкладов различных видов межчастичных взаимодействий в термодинамические функции плазмы удобнее всего, анализируя изменение её состава. Рассмотрим это изменение в широком диапазоне значений p и T на примере кислородной плазмы. В области низких температур при $T \ll D$ (для кислорода это примерно соответствует диапазону $T < 2 \times 10^3$ К) имеется молекулярный газ с небольшой примесью атомов. Степень диссоциации, например, при $T = 10^3$ К не превышает 10^{-10} рис. 20 а. Кривые, относящиеся к модели идеальной плазмы, изображены пунктирными линиями, а к модели, предложенной в данной работе — сплошными. Остальные сорта частиц при $T = 10^3$ К отсутствуют — их плотность меньше 1 частицы на см^3 , поэтому на графике изображены только зависимости для концентраций молекул (кривые 1) и атомов (кривые 2) кислорода. При высоких давлениях полная плотность частиц в нашей модели заметно меньше плотности идеального газа, так как частицы фактически являются не точечными, что не допускает возможности бесконечного сжатия системы. Кроме того, с ростом давления существенно возрастает роль диссоциации давлением, что ведёт к увеличению более чем на порядок концентрации атомов по сравнению с моделью идеального газа — кривые 2. При $T = 2,5 \cdot 10^3$ К число сортов частиц, концентрации которых заметно отличаются от нуля уже равно 5 (рис. 20 б). Сравнивая результаты расчёта состава плазмы по тем же двум моделям, замечаем, что существенной становится также роль ионизации давлением.

С ростом температуры вклад, обусловленный взаимодействием свободных зарядов, быстро возрастает (рис. 21 а–г). Для плазмы любого вещества существует такой температурный интервал (для плазмы молекулярных газов он составляет $T \approx (5-15) \cdot 10^3$ К), в котором при высоких давлениях вклады, обусловленные кулоновским и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями, оказываются одного порядка величины. Этот температурный интервал определяется характерными величинами энергий диссоциации молекул и ионизации атомов. Параметр неидеальности, при этом, $\Gamma \approx 1$. В этой промежуточной области температур граница термодинамической устойчивости модели уравнения состояния также определяется условием $\sum_k n_k B_{kl} \rightarrow 1$. Однако, здесь наряду с поляризационным притяжением между нейтральными частицами, существенным оказывается и кулоновское взаимодействие, которое, как известно, также создаёт в плазме добавочный отрицательный потенциал. Конкуренция между указанными ме-

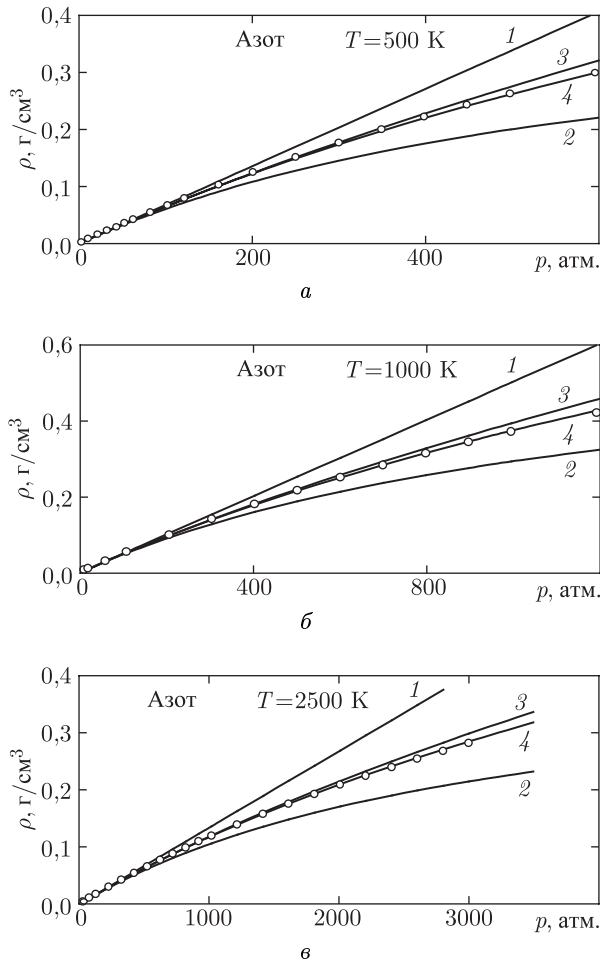


Рис. 18. Изотермы плазмы азота при низких температурах: обозначения как на рис. 16

ним данным [182, 183]. Для сравнения, приведём на рис. 19 некоторые термодинамические функции молекулярного водорода, рассчитанные в рамках модели (159)–(162), (175), (176), а также

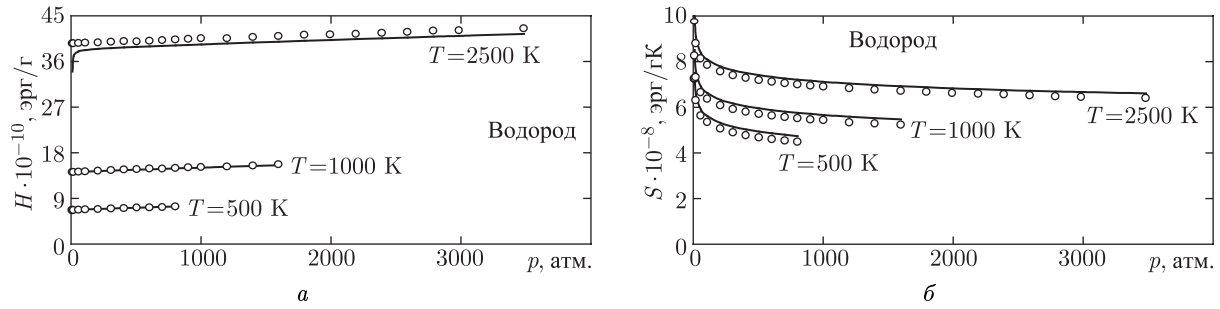


Рис. 19. Термодинамические функции водорода: кривые — данная работа, \circ — расчёт [288], a — энтальпия, b — энтропия

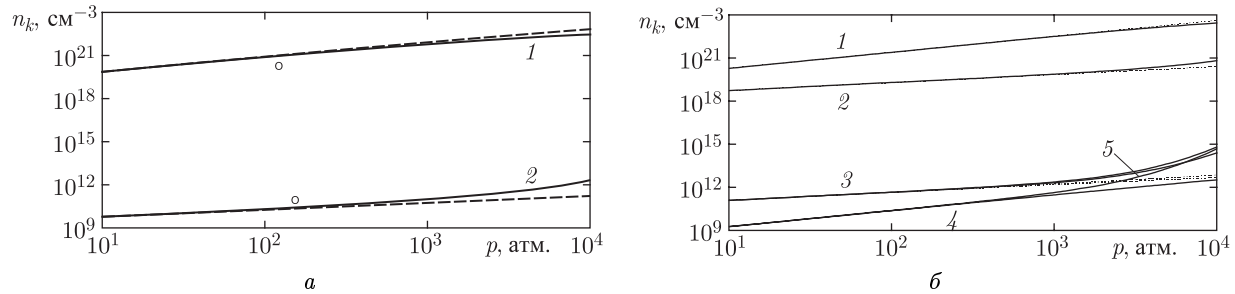


Рис. 20. Состав плазмы кислорода при $T = 1000$ К (a): пунктир — идеальный газ, сплошная линия — данная работа. Состав плазмы кислорода при $T = 2500$ К (b): пунктир — идеальный газ, сплошная линия — данная работа: 1 — O_2 , 2 — O , 3 — O_2^+ , 4 — O^- , 5 — e^-

ханизмами межчастичного притяжения, с одной стороны, и сильным ван-дер-ваальсовым отталкиванием, с другой, позволяет и в этом диапазоне температур расширить границы применимости термодинамической модели по параметру ван-дер-ваальсова взаимодействия. Причём вклады от взаимодействий вида атом-атом, атом-молекула и молекула-молекула в указанном диапазоне температур при $p > 10^3$ атм также оказываются сопоставимы.

В высокотемпературной области при $T > 2 \cdot 10^4$ К степень ионизации плазмы $\alpha > 0,1$, и основной вклад в термодинамические функции плазмы вносят взаимодействия свободных зарядов (рис. 21 d – z). Параметр неидеальности достигает здесь значений $\Gamma \approx 10$. Основной причиной, приводящей к нарушению термодинамической устойчивости любой химической модели в этой области фазовой диаграммы, как правило, является наличие больших отрицательных членов в выражениях для термодинамических функций и в уравнениях ионизационного и химического равновесия, связанных с кулоновскими корреляциями. Известно [2], что, дебаевская теория, хотя и ограничена формально значениями $\Gamma \ll 1$, становится абсолютно термодинамически неустойчивой при $\Gamma = 3$. Учёт в данной модели различных механизмов межчастичного отталкивания: ван-дер-ваальсова, наличия ионного остова у многоэлектронных

атомных и молекулярных ионов, вырождения электронов и т. д. позволяет расширить границы устойчивости модели химической термодинамики в область значений $\Gamma \sim 10$. Кроме того, ещё раз отметим, что поправки на взаимодействие свободных зарядов в предложенной модели малы даже при относительно больших Γ , поскольку модель фактически получена из точного асимптотического разложения и формально устойчива по Γ при любых его значениях. Квантовые поправки становятся довольно заметными для плазмы паров металлов в околокритической области. В результате взаимной компенсации положительных и отрицательных вкладов в функции состояния плазмы, возникающих соответственно из-за отталкивания и притяжения частиц, суммарные поправки на взаимодействия оказываются значительно меньше тех, которые имели бы место в случае учёта какого-либо одного вида взаимодействий. Несмотря на то, что вклад каждого отдельного вида взаимодействия может оказаться большим, полные поправки к термодинамическим функциям всё равно малы. Заметная вторичная ионизация кислорода достигается при $T > 2 \cdot 10^4$ К (рис. 21 d – z).

Сравнение (на рис. 21) результатов расчёта в рамках модели идеального газа и данной модели, позволяет судить также о соотношении процессов термической диссоциации и диссоциации давлени-

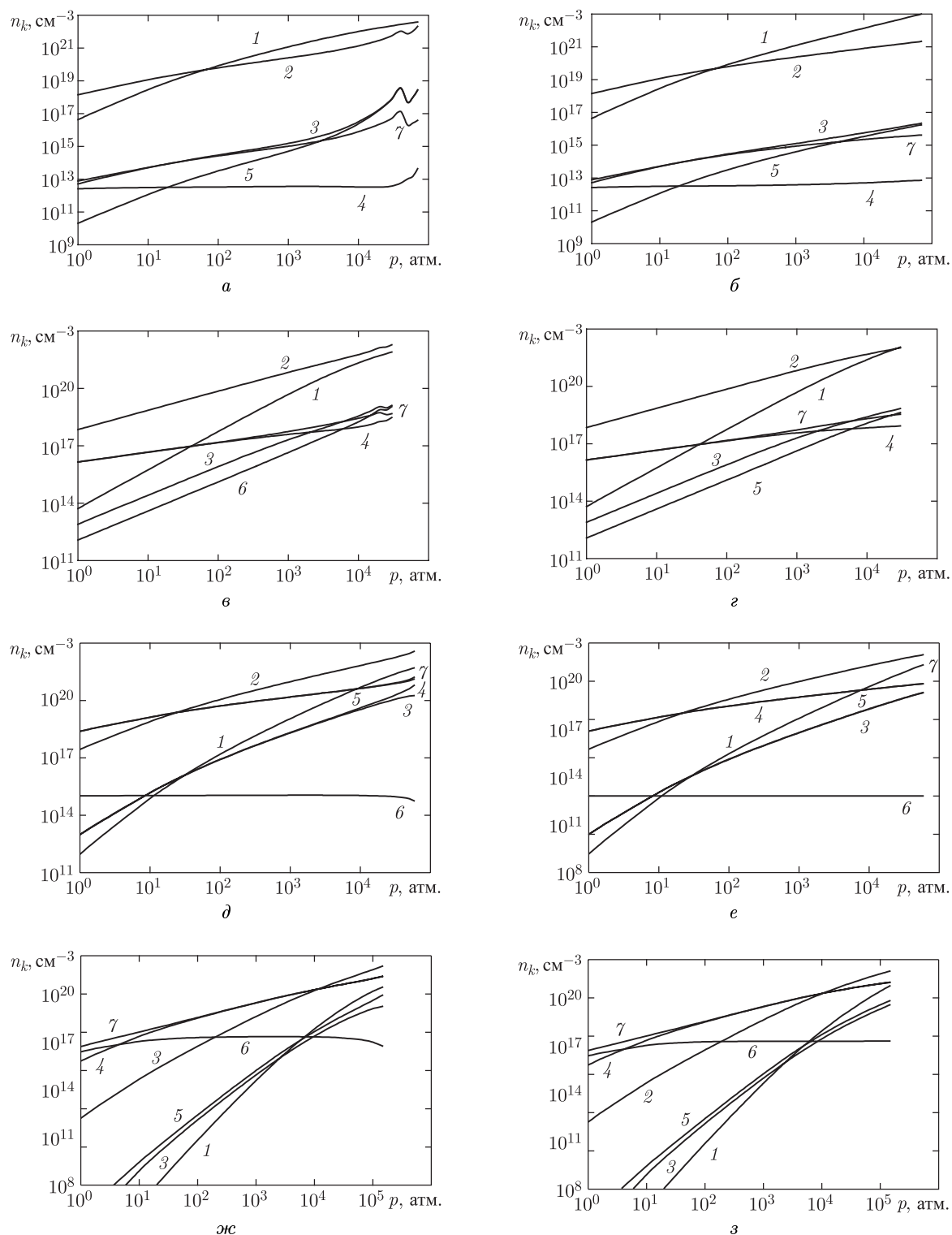


Рис. 21. Состав плазмы кислорода вдоль различных изотерм: 1 — O_2 , 2 — O , 3 — O_2^+ , 4 — O^+ , 5 — O^- , 6 — O^{++} , 7 — e^- ; а) $T = 5000$ К, данная работа; б) $T = 5000$ К, идеальный газ; в) $T = 10\,000$ К, данная работа; г) $T = 10\,000$ К, идеальный газ; д) $T = 20\,000$ К, данная работа; е) $T = 20\,000$ К, идеальный газ; ж) $T = 40\,000$ К, данная работа; з) $T = 40\,000$ К, идеальный газ

ем, а также термической ионизации и ионизации давлением. В той области фазовой диаграммы, где параметры перечисленных выше взаимодействий малы, роль диссоциации и ионизации давлением незначительна. Состав плазмы, вычисленный в рамках различных моделей уравнения состояния примерно одинаков. В этих условиях изменение состава плазмы обусловлено лишь её температурой. Причём следует отметить, что для модели идеального газа последнее утверждение справедливо всегда. Если же хотя бы один из параметров перечисленных выше взаимодействий (например $\sum n_k B_{kl}$, $\sum n_k^2 C_{klm}$, Γ , $n_e \lambda_e^3$ и т.д.) становится заметно отличным от нуля, роль ионизации и диссоциации давлением становится существенной. Взаимодействия, имеющие характер отталкивания, приводят к увеличению доли составных частиц по отношению к более элементарным, притяжение же приводит к обратному эффекту. Это видно, например, по характерному максимуму на кривых рис. 21 а, в, д, ж. Аналогично — для оценки роли кулоновского взаимодействия в диссоциации и ионизации давлением можно утверждать, что, поскольку параметр Γ , рассчитанный в рамках данной модели, как правило, заметно, а в ряде случаев и значительно больше соответствующей величины, вычисленной формально для идеальной плазмы при одних и тех же значениях T и p , кулоновское взаимодействие приводит к росту степени ионизации и степени диссоциации плазмы. Соотношение между диссоциацией и ионизацией давлением и термической диссоциацией и ионизацией существенным образом зависит от выбора термодинамической модели плазмы. Наименьшей оказывается доля составных частиц по отношению к более элементарным в модели дебаевской плазмы. Данные расчётов состава в рамках этой модели здесь приводить не имеет смысла, поскольку область её применимости по давлению примерно на 2–3 порядка уже по сравнению с данной.

Для сравнения приведём здесь также некоторые высокотемпературные изотермы плазмы водорода (рис. 22). Здесь также имеет место удовлетворительное согласие с результатами расчётов Симона и Шабрие [137], полученными в модели теории жидкостей.

Таким образом, результаты расчёта термодинамических величин неидеальной химически активной плазмы молекулярных газов хорошо согласуются с имеющимися в литературе расчётными и экспериментальными данными во всей изученной области фазовой диаграммы, от жидкого состояния до многозарядной плазмы. Поэтому можно утверждать, что разработанная модель уравнения состояния не только обладает хорошими экстраполяционными свойствами, но и даёт достаточно точные значения термодинамических параметров

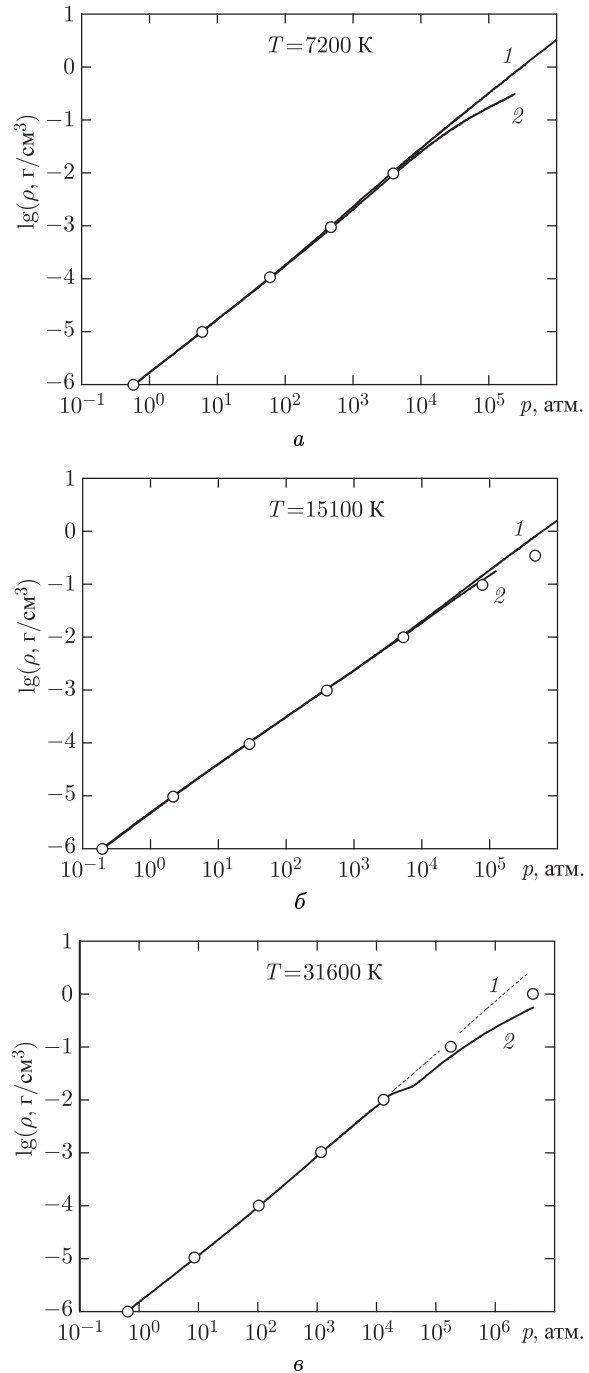


Рис. 22. Изотермы плазмы водорода при высоких температурах: 1 — идеальный газ, 2 — данная работа, о — [137]. а) $T = 7200$ К; б) $T = 15100$ К; в) $T = 31600$ К

в промежуточной области фазовой диаграммы, где взаимодействия частиц всех сортов одинаково существенны. То есть полученное уравнение состояния является широкодиапазонным.

VIII.4.4.2. Расчёт термодинамических параметров плазмы паров металлов. Атомы и молекулы металлов (прежде всего щелочных) обладают малыми значениями потенциала ионизации и энергии диссоциации. Поэтому уже при сравнительно низких температурах в парах металлов наряду с нейтральными компонентами присутствует и значительное число заряженных. Вклады различных типов взаимодействий между частицами оказываются сопоставимыми. В плазме паров щелочных металлов наиболее ярко выражены все особенности химически реагирующей системы, в которой существуют связанные и свободные состояния как в кулоновской, так и в лондонской подсистемах.

Изобары плотных паров натрия для нескольких значений давления приведены на рис. 23; для сравнения даются также результаты экспериментальных измерений плотности насыщенного пара натрия [24] в интервале температур $T = (1,2-1,8) \cdot 10^3$ К. Как видно, вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными наблюдается для всего измеренного диапазона температур и давлений.

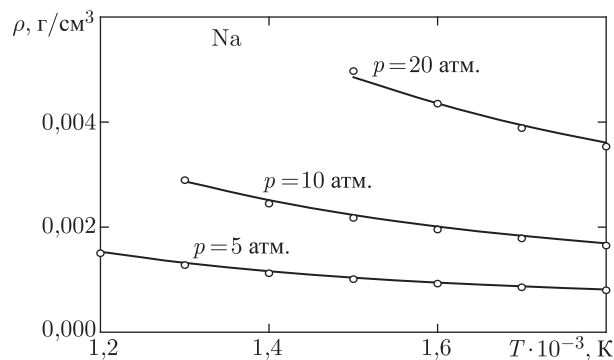


Рис. 23. Изобары плазмы плотных паров натрия: кривые — расчёт (данная работа), о — эксперимент [24]

Сравнение с экспериментальными данными проводилось и для плазмы ряда других металлов, например, в табл. 2 приведены расчётные и экспериментальные [22] значения термодинамических параметров плазмы цезия. Из таблицы видно, что согласие с экспериментом как по удельному объёму (плотности), так и по энтальпии является удовлетворительным, приводится также расчёт состава плазмы. Среднее по всему массиву данных отклонение расчётных значений от экспериментальных для удельного объёма v составляет $\sim 4\%$, для энтальпии оно несколько хуже и составляет $\sim 8,5\%$.

Интересно проследить характер изменения состава плотных паров металлов в зависимости от температуры и давления. Нами рассматривался

следующий набор сортов частиц: X , X_2 , X_3 , X^+ , X_2^+ , X_3^+ , X^- , X_2^- , X_3^- , e^- . При записи системы уравнений химического равновесия использовались следующие каналы реакций: $X_3 \rightarrow X_2 +$

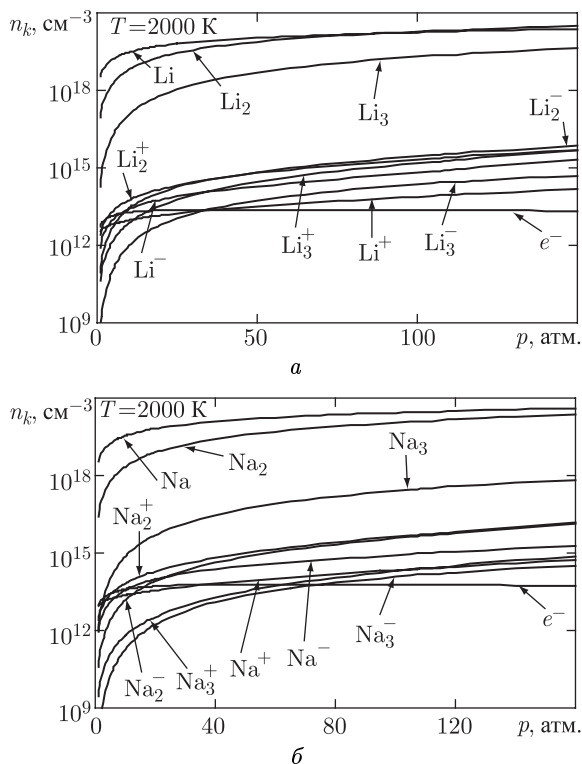


Рис. 24. Состав плазмы лития (а) и натрия (б) вдоль изотермы $T = 2000$ К. Концентрации частиц каждого сорта обозначены соответствующим химическим символом

$+ X$, $X_2 \rightarrow X + X$, $X_3^+ \rightarrow X_2^+ + X$, $X_2^+ \rightarrow X^+ + X$, $X_3^- \rightarrow X_2^- + X$, $X_2^- \rightarrow X^- + X$, $X^- \rightarrow X + e^-$, $X \rightarrow X^+ + e^-$. Зависимость состава плазмы лития и натрия от давления вдоль изотермы $T = 2000$ К представлена на рис. 24 а, б. Видно, что по мере роста плотности доля составных частиц возрастает, т.е. имеет место кластеризация плазмы [185]. Причём, наблюдается увеличение доли как нейтральных, так и заряженных кластеров. Отмеченный эффект обусловлен значительным ростом межчастичного взаимодействия, при $T = 2000$ К — прежде всего — ван-дер-ваальсова. Более ярко выраженным является механизм термической кластеризации, наблюдаемый при анализе зависимости состава плазмы металлов от температуры. Этот механизм рассматривался в [186] на примере цезиевой плазмы. Выполненные нами расчёты показывают, что термическая кластеризация при понижении температуры имеет место для всех щелочных металлов и металлов второй

Таблица 2. Состав и термодинамические параметры плазмы цезия. Сравнение с экспериментом

Эксперимент [32]				Теория												
p , атм	T , 10^3 К	v_2 , $\text{см}^3/\text{г}$	H , 10^9 эрг/г	v_2 , $\text{см}^3/\text{г}$	H , 10^9 эрг/г	Cs_2 , см^{-3}	Cs_2^+ , см^{-3}	Cs , см^{-3}	Cs^+ , см^{-3}	Cs^- , см^{-3}	Cs_2^- , см^{-3}	Cs_2^+ , см^{-3}	Cs_2^- , см^{-3}	Cs_2^+ , см^{-3}	Cs_2^- , см^{-3}	Γ
1,4	2,6	1200	4,2	1156	4,17	1,88 ^{16*}	3,29 ¹⁴	3,87 ¹⁸	6,34 ¹⁵	1,61 ¹⁴	3,10 ¹²	6,62 ¹¹	3,19 ⁹	7,33 ¹²	—**	6,51 ¹⁵
2,0	3,1	1000	5,1	970	5,28	2,27 ¹⁶	1,36 ¹⁵	4,59 ¹⁸	3,31 ¹⁶	5,39 ¹⁴	1,03 ¹³	2,16 ¹²	1,12 ¹⁰	8,95 ¹²	—	3,39 ¹⁶
2,8	4,1	1030	8,3	954	8,95	1,73 ¹⁶	5,65 ¹⁵	4,47 ¹⁸	2,39 ¹⁷	1,51 ¹⁵	2,20 ¹³	5,29 ¹²	2,06 ¹⁰	5,32 ¹²	—	2,43 ¹⁷
2,9	3,5	800	6,3	761	6,41	3,29 ¹⁶	3,86 ¹⁵	5,79 ¹⁸	9,47 ¹⁶	1,30 ¹⁵	2,81 ¹³	6,12 ¹²	3,65 ¹⁰	1,48 ¹³	—	9,72 ¹⁶
3,1	5,1	1160	12,4	1195	15,7	6,83 ¹⁵	7,59 ¹⁵	3,10 ¹⁸	6,58 ¹⁷	1,43 ¹⁵	1,21 ¹³	3,59 ¹²	7,18 ⁹	1,22 ¹²	—	6,64 ¹⁷
3,3	3,2	630	5,3	605	5,48	5,61 ¹⁶	3,32 ¹⁵	7,31 ¹⁸	5,40 ¹⁶	1,27 ¹⁵	3,76 ¹³	7,88 ¹²	6,44 ¹⁰	3,44 ¹³	—	5,60 ¹⁶
4,2	5,6	1060	18,0	1022	19,2	7,13 ¹⁵	1,13 ¹⁶	3,34 ¹⁸	1,05 ¹⁸	1,84 ¹⁵	1,53 ¹³	5,06 ¹²	9,39 ⁹	1,26 ¹²	—	1,06 ¹⁸
5,1	6,4	1130	25,0	1075	26,4	3,58 ¹⁵	1,09 ¹⁶	2,57 ¹⁸	1,62 ¹⁸	1,42 ¹⁵	8,09 ¹²	3,20 ¹²	3,61 ⁹	4,34 ¹¹	2,82 ²	1,62 ¹⁸
5,4	4,6	580	9,6	567	11,0	4,17 ¹⁶	1,86 ¹⁶	7,29 ¹⁸	5,83 ¹⁷	4,20 ¹⁵	9,08 ¹³	2,39 ¹³	1,33 ¹¹	1,91 ¹³	—	5,97 ¹⁷
6,0	3,6	390	6,2	375	6,54	1,30 ¹⁷	1,26 ¹⁶	1,16 ¹⁹	1,63 ¹⁷	4,22 ¹⁵	1,79 ¹⁴	3,80 ¹³	4,57 ¹¹	1,15 ¹⁴	—	1,71 ¹⁷
6,5	6,1	800	22,4	748	22,1	1,06 ¹⁶	2,05 ¹⁶	4,29 ¹⁸	1,70 ¹⁸	2,92 ¹⁵	2,90 ¹³	1,06 ¹³	2,19 ¹⁰	2,22 ¹²	2,60 ¹	1,72 ¹⁸
6,6	6,1	770	21,6	736	22,1	1,10 ¹⁶	2,11 ¹⁶	4,38 ¹⁸	1,72 ¹⁸	3,01 ¹⁵	3,04 ¹³	1,11 ¹³	2,34 ¹⁰	2,36 ¹²	2,60 ¹	1,73 ¹⁸
6,9	7,9	1270	39,0	1157	39,3	7,87 ¹⁴	6,91 ¹⁵	1,37 ¹⁸	2,53 ¹⁸	6,26 ¹⁴	1,60 ¹²	8,67 ¹¹	3,53 ⁸	4,37 ¹⁰	2,28 ⁶	2,53 ¹⁸
7,0	5,2	530	11,8	520	14,4	3,88 ¹⁶	2,94 ¹⁶	7,48 ¹⁸	1,09 ¹⁸	5,46 ¹⁵	1,09 ¹⁴	3,27 ¹³	1,55 ¹¹	1,64 ¹³	—	1,11 ¹⁸
7,1	7,0	950	32,0	892	30,6	3,59 ¹⁵	1,47 ¹⁶	2,72 ¹⁸	2,32 ¹⁸	1,64 ¹⁵	9,15 ¹²	4,10 ¹²	4,15 ⁹	4,27 ¹¹	1,55 ⁴	2,34 ¹⁸
7,2	8,1	1260	40,0	1154	40,8	6,56 ¹⁴	6,40 ¹⁵	1,27 ¹⁸	2,64 ¹⁸	5,64 ¹⁴	1,31 ¹²	7,39 ¹¹	2,66 ⁸	3,33 ¹⁰	5,92 ⁶	2,65 ¹⁸
9,4	5,5	410	12,7	417	15,9	5,42 ¹⁶	4,63 ¹⁶	9,12 ¹⁸	1,54 ¹⁸	7,90 ¹⁵	1,83 ¹⁴	5,81 ¹³	3,09 ¹¹	2,66 ¹³	—	1,58 ¹⁸
10,4	5,3	350	12,0	352	14,3	8,43 ¹⁶	5,52 ¹⁶	1,11 ¹⁹	1,42 ¹⁸	1,01 ¹⁶	2,96 ¹⁴	8,85 ¹³	6,16 ¹¹	5,20 ¹³	—	1,47 ¹⁸
22,0	6,7	240	19,0	235	21,9	1,08 ¹⁷	1,48 ¹⁷	1,46 ¹⁹	4,15 ¹⁸	1,86 ¹⁶	5,75 ¹⁴	2,30 ¹⁴	1,40 ¹²	7,09 ¹³	1,33 ³	4,28 ¹⁸
25,0	6,7	200	18,0	205	21,4	1,48 ¹⁷	1,83 ¹⁷	1,71 ¹⁹	4,41 ¹⁸	2,33 ¹⁶	8,43 ¹⁴	3,33 ¹⁴	2,39 ¹²	1,13 ¹⁴	1,22 ³	4,58 ¹⁸
12,0	4,4	250	9,0	234	9,23	2,65 ¹⁷	5,81 ¹⁶	1,80 ¹⁹	6,87 ¹⁷	1,47 ¹⁶	8,16 ¹⁴	1,96 ¹⁴	2,97 ¹²	3,10 ¹⁴	—	7,29 ¹⁷
15,0	5,6	260	13,0	261	15,4	1,40 ¹⁷	9,67 ¹⁶	1,49 ¹⁹	2,05 ¹⁸	1,65 ¹⁶	6,13 ¹⁴	1,91 ¹⁴	1,64 ¹²	1,09 ¹⁴	—	2,13 ¹⁸
60,0	9,6	170	42,0	154	39,0	7,56 ¹⁶	3,26 ¹⁷	1,50 ¹⁹	1,36 ¹⁹	2,18 ¹⁶	5,34 ¹⁴	3,81 ¹⁴	1,21 ¹²	4,12 ¹³	1,04 ⁹	1,39 ¹⁹
64,0	15,6	300	73,0	285	70,8	3,93 ¹⁴	2,39 ¹⁶	1,21 ¹⁸	1,46 ¹⁹	6,37 ¹⁴	1,22 ¹²	2,29 ¹²	2,76 ⁸	2,29 ¹⁰	5,2 ¹⁴	1,47 ¹⁹
70,0	8,5	110	32,0	103	29,5	3,41 ¹⁷	6,63 ¹⁷	2,98 ¹⁹	1,22 ¹⁹	5,58 ¹⁶	2,94 ¹⁵	1,69 ¹⁵	1,38 ¹³	3,96 ¹⁴	1,09 ⁷	1,28 ¹⁹
95,0	8,7	75	27,0	76	29,0	6,36 ¹⁷	1,06 ¹⁸	4,14 ¹⁹	1,47 ¹⁹	8,95 ¹⁶	6,43 ¹⁵	3,64 ¹⁵	4,04 ¹³	9,94 ¹⁴	1,85 ⁷	1,56 ¹⁹
100	10,0	100	42,0	94	38,3	2,32 ¹⁷	7,94 ¹⁷	2,68 ¹⁹	1,92 ¹⁹	5,03 ¹⁶	2,16 ¹⁵	1,63 ¹⁵	8,77 ¹²	2,26 ¹⁴	2,59 ⁹	1,99 ¹⁹
104	19,7	240	90,0	225	84,4	1,72 ¹⁴	2,19 ¹⁶	7,82 ¹⁷	1,93 ¹⁹	3,77 ¹⁴	5,24 ¹¹	1,60 ¹²	9,67 ⁷	9,24 ⁹	3,6 ¹⁶	1,94 ¹⁹
130	15,2	144	64,0	136	68,0	6,66 ¹⁵	1,89 ¹⁷	4,99 ¹⁸	2,80 ¹⁹	5,30 ¹⁵	4,14 ¹³	7,36 ¹³	3,80 ¹⁰	1,56 ¹²	2,6 ¹⁴	2,82 ¹⁹
200	11,0	50	38,0	52	40,4	7,41 ¹⁷	2,26 ¹⁸	4,96 ¹⁹	3,13 ¹⁹	1,24 ¹⁷	9,57 ¹⁵	8,38 ¹⁵	7,37 ¹³	1,37 ¹⁵	2,6 ¹⁰	3,34 ¹⁹

* 1,88¹⁶ обозначает $1,88 \cdot 10^{16}$; ** — < 10 частиц на см³

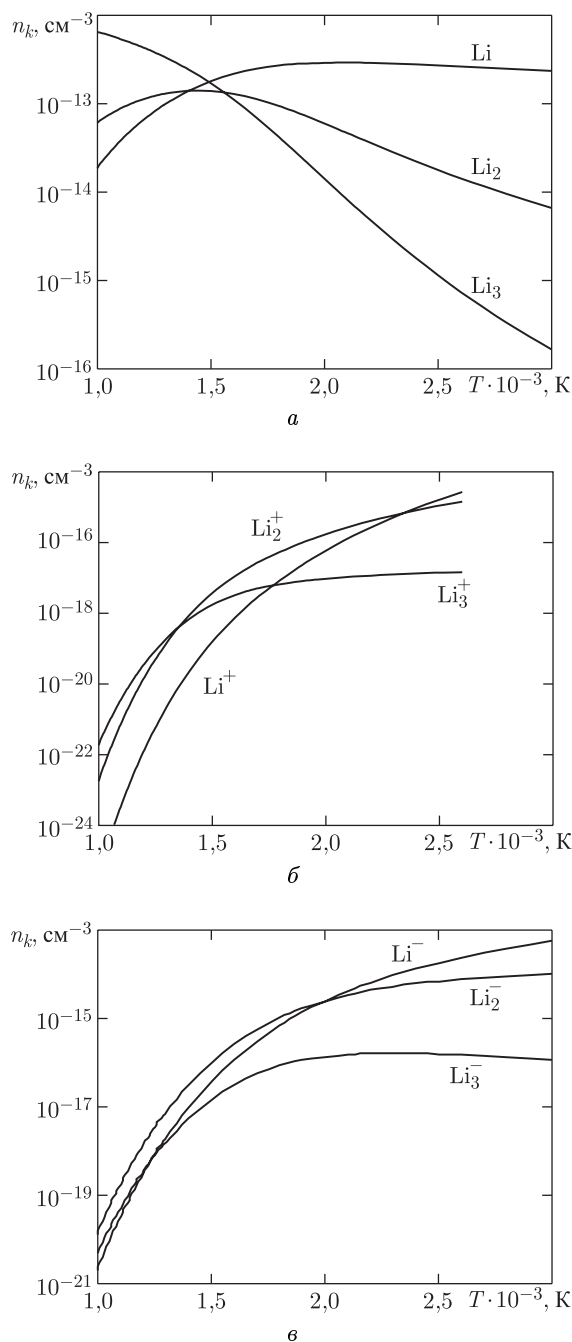


Рис. 25. Зависимость концентраций тяжёлых компонентов в плазме лития от температуры вдоль изобары $p = 10$ атм: а) нейтральные компоненты, б) положительно заряженные компоненты, в) отрицательно заряженные компоненты

группы. В поливалентных металлах (например Та) в газообразном состоянии кластеризация наблюдается не всегда, поскольку характерные значения энергий диссоциации их молекул зачастую весьма

малы ($< 0,1$ эВ). На рис. 25 а, б, в представлены зависимости концентраций различных компонентов плазмы лития от температуры вдоль изобары $p = 10$ атм. Видно, что с понижением температуры в составе плазмы преобладают частицы всё более сложной структуры.

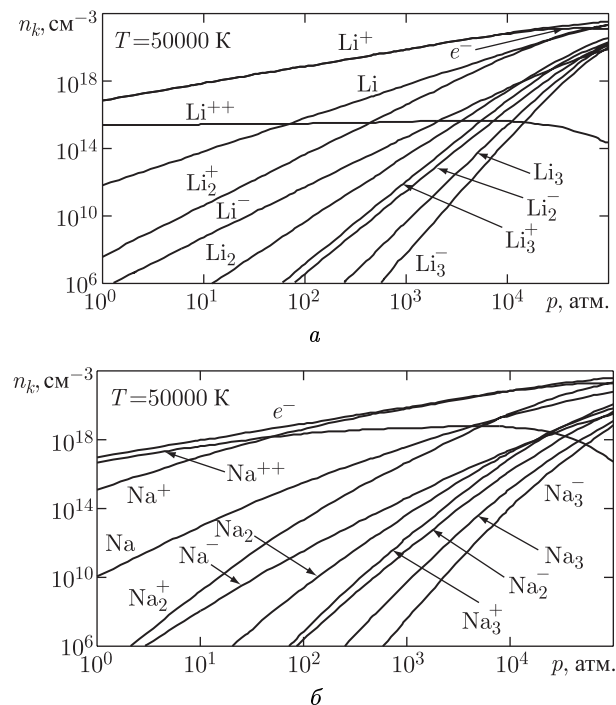


Рис. 26. Состав плазмы лития (а) и натрия (б) вдоль изотермы $T = 50\,000$ К. Концентрации частиц каждого сорта обозначены соответствующим химическим символом

Для вычисления вкладов в термодинамические величины, обусловленных образованием многозарядных ионов, был выполнен расчёт состава плазмы паров металлов с учётом 2-кратной ионизации. К упомянутым выше компонентам добавлялись ионы X^{++} (канал реакции $X^+ \rightarrow X^{++} + e^-$). Интенсивная вторичная ионизация атомов щелочных металлов наблюдается при $T \geq 3 \cdot 10^4$ К для цезия и $T \geq 8 \cdot 10^4$ К для лития. Для лёгких щелочных металлов, вторые потенциалы ионизации которых наиболее велики ($\text{Li} - 75,6$ эВ, $\text{Na} - 47,3$ эВ) при расчёте состава в интервале температур до $4 \cdot 10^4$ К влиянием вторичной ионизации можно пренебречь. Вместе с тем, при вычислении состава плазмы цезия, обладающего сравнительно небольшим вторым потенциалом ионизации — $25,1$ эВ, двухзарядные ионы нужно учитывать уже при $T \approx (2,5-3) \cdot 10^4$ К. На рис. 26 приведён состав плазмы лития (а) и натрия (б) в условиях, когда двукратная ионизация атомов становится существенной.

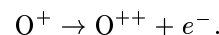
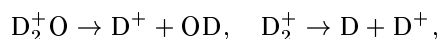
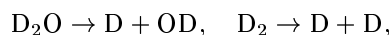
Ограничений на значение учитываемой кратности ионизации атома в рамках развитой модели не существует. В последнее время нами выполнены расчёты параметров плазмы паров чистых металлов и смесей паров различных металлов с учётом трёх- и четырёхкратной ионизации атомов, в связи с практической потребностью различных групп исследователей. Результаты широкодиапазонного расчёта термодинамических параметров плазмы плотных паров некоторых металлов приведены в электронных таблицах. При заданных значениях давления p и температуры T вычислялись термодинамические функции состояния плазмы: энтальпия H , внутренняя энергия E , энтропия S , теплоёмкости при постоянном объёме C_V и давлении C_p , показатель адиабаты $\gamma = C_p/C_V$, удельный объём v (или плотность ρ), концентрации частиц различных сортов n_k и некоторые параметры межчастичных взаимодействий: Γ , $\sum_k n_k B_{ik}$, $\sum_{k,i} n_k n_i C_{ikj}$. При выполнении широкодиапазонных расчётов во многих случаях учитывалась трёх- и четырёхкратная ионизация атомов.

VIII.4.4.3. Расчёт термодинамических параметров водяной плазмы. Следующим по уровню сложности расчёта термодинамических свойств плазмы стоит класс таких веществ, которые в нормальных условиях состоят из трёх- и многоатомных молекул. Сюда можно отнести, например обычную H_2O и тяжёлую D_2O воду, углекислый газ CO_2 , различные углеводороды C_2H_2 , CH_4 и т. д. Основные трудности расчёта параметров плазмы таких веществ связаны с тем, что при разогреве, как правило, возникает большое количество фрагментов диссоциации и ионизации исходных молекул. При этом число сортов частиц в плазме, концентрации которых велики в заданной области изменения давления и температуры, а с ним и число уравнений равновесия становится большим. Трудности, возникающие при решении задачи расчёта состава такой плазмы, носят как чисто технический, так и принципиальный характер. В первом случае — это ограниченность объёма машинной памяти и быстродействия ЭВМ, не позволяющая учитывать в полном объёме различные виды межчастичных взаимодействий из-за больших размеров матриц вириальных коэффициентов и их производных по температуре. Во втором случае, что часто оказывается более важным, — недостаток либо вообще отсутствие справочных данных, относящихся к параметрам внутренних степеней свободы сложных молекул: электронного, колебательного и вращательного спектров; энергий разрыва связей для различных процессов; характерных параметров потенциалов межчастичного взаимодействия и т. д.

При решении ряда прикладных задач, связанных с технологическим применением электриче-

ских разрядов в обычной и тяжёлой воде [139–141], требуются данные о термодинамических свойствах и составе водяной плазмы. Нами выполнен расчёт параметров такой плазмы в широком диапазоне изменения давления p и температуры T . Приведём в настоящем пункте некоторые результаты расчётов для плазмы D_2O .

По заданным p и T вычислялись следующие термодинамические величины: энтальпия H (эрг/см³), внутренняя энергия E (эрг/см³), удельный объём v (см³/г) (или плотность ρ , г/см³), энтропия единицы массы вещества S (эрг/гК), удельные теплоёмкости при постоянном объёме C_V (эрг/гК) и давлении C_p (эрг/гК), показатель адиабаты γ и состав плазмы. Предполагалось, что плазма содержит 14 компонентов: D_2O , D_2 , O_2 , OD , D_2O^+ , D_2^+ , O_2^+ , OD^+ , D , O , D^+ , O^+ , O^{++} , e^- . В системе уравнений химического равновесия использовались следующие каналы реакций:



Дополнительно накладывалось также требование постоянства отношения числа ядер кислорода и дейтерия: $(\sum n_{яO})/(\sum n_{яD}) = 0,5$, где суммирование (с соответствующим весом) проводится по всем сортам частиц, содержащих ядра кислорода (дейтерия). Данные численных расчётов при некоторых значениях давления и температуры приведены в табл. 3. Подробные данные по термодинамическим функциям водяной плазмы также приведены в электронных таблицах.

Проводились также оценочные расчёты параметров плазмы, возникающей при электрическом разряде в углеводородном топливе, например, в нефти и водонефтяной эмульсии. Характерная особенность нефтяной плазмы состоит в том, что отношение числа ядер H и C составляет приблизительно 2 : 1. Вычисления проводились в рамках многокомпонентной модели идеального газа. Число сортов частиц, концентрация которых велика в области температур $(1-40) \cdot 10^3$ К по оценкам составило ~ 50 . Результаты этих расчётов нельзя пока считать достаточно надёжными, поскольку по указанным выше причинам не удалось в полном объёме учесть все виды взаимодействий между частицами во всей области изменения параметров плазмы. Поэтому эти данные мы здесь не приводим.

Таблица 3. Термодинамические параметры плазмы тяжёлой воды

Состав и термодинамические величины	$T = 2 \cdot 10^3 \text{ K}$				
	Давление (атм)				
	1	10^1	10^2	10^3	10^4
D_2O , (см $^{-3}$)	$3,593 \cdot 10^{18}$	$3,61 \cdot 10^{19}$	$3,621 \cdot 10^{20}$	$3,641 \cdot 10^{21}$	$2,892 \cdot 10^{22}$
D_2 , (см $^{-3}$)	$1,452 \cdot 10^{16}$	$6,756 \cdot 10^{16}$	$3,102 \cdot 10^{17}$	$1,268 \cdot 10^{18}$	$1,657 \cdot 10^{18}$
O_2 , (см $^{-3}$)	$4,573 \cdot 10^{15}$	$2,124 \cdot 10^{16}$	$9,751 \cdot 10^{16}$	$3,988 \cdot 10^{17}$	$5,205 \cdot 10^{17}$
OD , (см $^{-3}$)	$1,081 \cdot 10^{16}$	$5,026 \cdot 10^{16}$	$2,307 \cdot 10^{17}$	$9,409 \cdot 10^{17}$	$1,212 \cdot 10^{18}$
D_2O^+ , (см $^{-3}$)	—*	—	—	—	—
D_2^+ , (см $^{-3}$)	—	—	—	—	—
O_2^+ , (см $^{-3}$)	$8,09 \cdot 10^2$	$1,759 \cdot 10^3$	$4,130 \cdot 10^3$	$2,132 \cdot 10^4$	$4,981 \cdot 10^7$
OD^+ , (см $^{-3}$)	—	—	—	—	—
D , (см $^{-3}$)	$2,091 \cdot 10^{14}$	$4,523 \cdot 10^{14}$	$9,949 \cdot 10^{14}$	$2,618 \cdot 10^{15}$	$2,316 \cdot 10^{16}$
O , (см $^{-3}$)	$7,557 \cdot 10^{13}$	$1,635 \cdot 10^{14}$	$3,638 \cdot 10^{14}$	$1,075 \cdot 10^{15}$	$2,172 \cdot 10^{16}$
D^+ , (см $^{-3}$)	—	—	—	—	—
O^+ , (см $^{-3}$)	—	—	—	—	—
O^{++} , (см $^{-3}$)	—	—	—	—	—
e^- , (см $^{-3}$)	$8,1 \cdot 10^2$	$1,762 \cdot 10^3$	$4,142 \cdot 10^3$	$2,134 \cdot 10^4$	$4,981 \cdot 10^7$
v , (см 3 /г)	$8,325 \cdot 10^3$	$8,312 \cdot 10^2$	$8,298 \cdot 10^1$	8,257	1,04
H , (эрг/см 3)	$5,006 \cdot 10^6$	$4,961 \cdot 10^7$	$4,936 \cdot 10^8$	$4,86 \cdot 10^9$	$3,58 \cdot 10^{10}$
E , (эрг/см 3)	$4,006 \cdot 10^6$	$3,961 \cdot 10^7$	$3,936 \cdot 10^8$	$3,86 \cdot 10^9$	$2,58 \cdot 10^{10}$
C_V , (эрг/гК)	$2,177 \cdot 10^7$	$2,178 \cdot 10^7$	$2,178 \cdot 10^7$	$2,173 \cdot 10^7$	$2,129 \cdot 10^7$
C_p , (эрг/гК)	$2,593 \cdot 10^7$	$2,594 \cdot 10^7$	$2,596 \cdot 10^7$	$2,624 \cdot 10^7$	$2,918 \cdot 10^7$
S , (эрг/гК)	$1,399 \cdot 10^8$	$1,301 \cdot 10^8$	$1,204 \cdot 10^8$	$1,104 \cdot 10^7$	$9,894 \cdot 10^7$
γ	1,191	1,191	1,192	1,207	1,371
Γ	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

* — менее 100 частиц на см 3

VIII.4.4.4. Расчёт термодинамических параметров плазмы смесей на примере смеси цезия с аргоном. На основе предложенной термодинамической модели был выполнен также расчёт параметров такой плазмы, состав которой не может быть интерпретирован как следствие процессов ионизации и диссоциации исходных молекул какого-либо одного сорта (как, например D_2O). Такая плазма возникает как результат высокоэнергетического воздействия на механические смеси веществ, при обычных условиях не реагирующие друг с другом. Значительный интерес, например, для электрофизики, представляют газовые смеси, содержащие вещества с сильно отличающимися потенциалами ионизации атомов.

Обширные экспериментальные данные по термодинамическим функциям плазмы смеси цезия с аргоном (молярная доля Cs в смеси — 60%) приведены в работе [21]. При выполнении расчётов

параметров плазмы смеси (Cs, Ar) для условий эксперимента [21] предполагалось наличие 12 компонентов: Cs, Cs_2 , Cs_3 , Cs^+ , Cs_2^+ , Cs_3^+ , Cs^- , Cs_2^- , Cs_3^- , Cs^{++} , Ar, e^- . Контрольные расчёты при некоторых p и T с учётом ионизации атомов аргона и/или образования молекулярных ионов Ar_2^+ дают значения параметров, отличающиеся от исходных (12 компонентов) не более чем на 10^{-6} . Впрочем, влияние вторичной ионизации цезия в этих условиях также пренебрежимо мало. Результаты вычислений, а также их сравнение с данными эксперимента [21] для некоторых изоэнтроп приведены на рис. 27. Даже в области значительной неидеальности ($\Gamma > 2$) расчётные и экспериментальные значения отличаются не более чем на 2–3 %, что не превышает заявленной экспериментальной погрешности в 6 %. Кривая 2 построена с использованием для F_k линейной дебаевской теории. Для смеси цезия и аргона также выполнен массовый расчёт термодинамических функций и состава плаз-

Продолжение табл. 3

Состав и термодинамические величины	$T = 5 \cdot 10^3 \text{ K}$				
	Давление (атм)				
	1	10^1	10^2	10^3	$5 \cdot 10^3$
D_2O , (см ⁻³)	$9,458 \cdot 10^{14}$	$3,316 \cdot 10^{17}$	$2,469 \cdot 10^{19}$	$6,167 \cdot 10^{20}$	$3,76 \cdot 10^{21}$
D_2 , (см ⁻³)	$5,817 \cdot 10^{16}$	$2,495 \cdot 10^{18}$	$3,876 \cdot 10^{19}$	$3,188 \cdot 10^{20}$	$1,235 \cdot 10^{21}$
O_2 , (см ⁻³)	$4,940 \cdot 10^{15}$	$3,303 \cdot 10^{17}$	$7,582 \cdot 10^{18}$	$6,669 \cdot 10^{19}$	$1,268 \cdot 10^{20}$
OD , (см ⁻³)	$3,177 \cdot 10^{16}$	$1,703 \cdot 10^{18}$	$3,266 \cdot 10^{19}$	$3,191 \cdot 10^{20}$	$1,897 \cdot 10^{21}$
D_2O^+ , (см ⁻³)	$2,103 \cdot 10^7$	$2,885 \cdot 10^9$	$7,877 \cdot 10^{10}$	$7,138 \cdot 10^{11}$	$1,561 \cdot 10^{12}$
D_2^+ , (см ⁻³)	$1,972 \cdot 10^{10}$	$2,651 \cdot 10^{11}$	$1,243 \cdot 10^{12}$	$3,629 \cdot 10^{12}$	$8,224 \cdot 10^{12}$
O_2^+ , (см ⁻³)	$4,823 \cdot 10^{11}$	$1,011 \cdot 10^{13}$	$7,059 \cdot 10^{13}$	$2,579 \cdot 10^{14}$	$6,207 \cdot 10^{14}$
OD^+ , (см ⁻³)	$1,285 \cdot 10^{11}$	$2,157 \cdot 10^{12}$	$1,229 \cdot 10^{13}$	$3,682 \cdot 10^{13}$	$5,651 \cdot 10^{13}$
D , (см ⁻³)	$8,807 \cdot 10^{17}$	$5,769 \cdot 10^{18}$	$2,285 \cdot 10^{19}$	$6,967 \cdot 10^{19}$	$1,874 \cdot 10^{20}$
O , (см ⁻³)	$4,728 \cdot 10^{17}$	$3,867 \cdot 10^{18}$	$1,869 \cdot 10^{19}$	$6,073 \cdot 10^{19}$	$1,265 \cdot 10^{20}$
D^+ , (см ⁻³)	$8,798 \cdot 10^{12}$	$1,807 \cdot 10^{13}$	$2,160 \cdot 10^{13}$	$2,393 \cdot 10^{13}$	$4,353 \cdot 10^{13}$
O^+ , (см ⁻³)	$6,841 \cdot 10^{11}$	$1,753 \cdot 10^{12}$	$2,539 \cdot 10^{12}$	$2,732 \cdot 10^{12}$	$2,482 \cdot 10^{12}$
O^{++} , (см ⁻³)	—	—	—	—	—
e^- , (см ⁻³)	$1,011 \cdot 10^{13}$	$3,236 \cdot 10^{13}$	$1,083 \cdot 10^{14}$	$3,257 \cdot 10^{14}$	$7,330 \cdot 10^{14}$
v , (см ³ /г)	$5,837 \cdot 10^4$	$4,583 \cdot 10^3$	$3,298 \cdot 10^2$	$2,662 \cdot 10^1$	$4,982$
H , (эрг/см ³)	$9,902 \cdot 10^6$	$9,482 \cdot 10^7$	$8,57 \cdot 10^8$	$7,607 \cdot 10^9$	$3,65 \cdot 10^{10}$
E , (эрг/см ³)	$8,902 \cdot 10^6$	$8,482 \cdot 10^7$	$7,57 \cdot 10^8$	$6,607 \cdot 10^9$	$3,15 \cdot 10^{10}$
C_V , (эрг/гК)	$1,946 \cdot 10^7$	$2,066 \cdot 10^7$	$2,219 \cdot 10^7$	$2,316 \cdot 10^7$	$2,265 \cdot 10^7$
C_p , (эрг/гК)	$3,114 \cdot 10^7$	$2,983 \cdot 10^7$	$2,880 \cdot 10^7$	$2,856 \cdot 10^7$	$2,814 \cdot 10^7$
S , (эрг/гК)	$2,860 \cdot 10^8$	$2,330 \cdot 10^8$	$1,847 \cdot 10^8$	$1,552 \cdot 10^8$	$1,427 \cdot 10^8$
γ	1,6	1,444	1,298	1,233	1,242
Γ	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$5,51 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$

мы в широкой области фазовой диаграммы при различных мольных долях компонентов (Cs, 5 %–95 %; Ag, 95 %–5 %). Аналогичные расчёты также проведены для ряда других смесей: инертных газов и паров металлов, инертных и молекулярных газов, паров металлов различных групп периодической системы элементов и т. д. Эти расчёты в основном проводились по заказам, поступающим от различных групп исследователей. Их результаты также представлены в виде электронных таблиц.

VIII.4.5. Область применимости и границы устойчивости модели.

VIII.4.5.1. Границы применимости и области устойчивого существования решений для обобщённой термодинамической модели. Ранее, при анализе результатов расчёта термодинамических величин плазмы различных веществ, мы уже обсуждали вопрос о границах применимости развитой в данной главе модели уравнения состояния. Были приведены общие количественные критерии для значений

различных параметров межчастичного взаимодействия. Обсуждался также вопрос о соотношении безразмерных параметров кулоновских и некулоновских взаимодействий в различных областях фазовой диаграммы для разных веществ.

В данном разделе установим границы применимости и границы областей устойчивости существования решений для предложенной модели уравнения состояния на основе подробного анализа фазовых диаграмм различных веществ. Формально границы применимости любой модели, использующей разложение по некоторому параметру, сводятся к требованию его малости по сравнению с единицей. В настоящей модели уравнения состояния плазмы, помимо дебаевского параметра неидеальности Γ , можно ввести ряд других безразмерных параметров, характеризующих взаимодействия различных сортов частиц между собой, например: $n_k B_{kl}$, $n_k n_l C_{klm}$ и т. д. Это представление, однако, оказывается неудобным из-за большого числа таких параметров. Их количество будет пропорционально M^2 (M — число сортов частиц

Продолжение табл. 3

Состав и термодинамические величины	$T = 10^4 \text{ K}$				
	Давление (атм)				
	1	10^1	10^2	10^3	10^4
D_2O , (см^{-3})	$2,374 \cdot 10^9$	$2,837 \cdot 10^{12}$	$2,823 \cdot 10^{15}$	$1,755 \cdot 10^{18}$	$2,357 \cdot 10^{20}$
D_2 , (см^{-3})	$1,007 \cdot 10^{14}$	$1,161 \cdot 10^{16}$	$1,144 \cdot 10^{18}$	$7,474 \cdot 10^{19}$	$1,859 \cdot 10^{21}$
O_2 , (см^{-3})	$4,855 \cdot 10^{12}$	$5,222 \cdot 10^{14}$	$5,337 \cdot 10^{16}$	$4,944 \cdot 10^{18}$	$1,563 \cdot 10^{20}$
OD , (см^{-3})	$4,112 \cdot 10^{13}$	$4,58 \cdot 10^{15}$	$4,609 \cdot 10^{17}$	$3,696 \cdot 10^{19}$	$1,888 \cdot 10^{21}$
D_2O^+ , (см^{-3})	$3,309 \cdot 10^5$	$1,191 \cdot 10^8$	$3,923 \cdot 10^{10}$	$9,955 \cdot 10^{12}$	$5,279 \cdot 10^{14}$
D_2^+ , (см^{-3})	$2,015 \cdot 10^{12}$	$7,247 \cdot 10^{13}$	$2,327 \cdot 10^{15}$	$5,289 \cdot 10^{16}$	$5,064 \cdot 10^{17}$
O_2^+ , (см^{-3})	$4,264 \cdot 10^{11}$	$1,430 \cdot 10^{13}$	$4,759 \cdot 10^{14}$	$1,537 \cdot 10^{16}$	$2,031 \cdot 10^{17}$
OD^+ , (см^{-3})	$1,024 \cdot 10^{12}$	$3,555 \cdot 10^{13}$	$1,163 \cdot 10^{15}$	$3,158 \cdot 10^{16}$	$3,499 \cdot 10^{17}$
D , (см^{-3})	$4,329 \cdot 10^{17}$	$4,648 \cdot 10^{18}$	$4,615 \cdot 10^{19}$	$3,748 \cdot 10^{20}$	$2,272 \cdot 10^{21}$
O , (см^{-3})	$2,289 \cdot 10^{17}$	$2,374 \cdot 10^{18}$	$2,402 \cdot 10^{19}$	$2,342 \cdot 10^{20}$	$1,739 \cdot 10^{21}$
D^+ , (см^{-3})	$2,938 \cdot 10^{16}$	$9,842 \cdot 10^{16}$	$3,188 \cdot 10^{17}$	$9,089 \cdot 10^{17}$	$2,244 \cdot 10^{18}$
O^+ , (см^{-3})	$2,278 \cdot 10^{15}$	$7,368 \cdot 10^{15}$	$2,427 \cdot 10^{16}$	$8,180 \cdot 10^{16}$	$1,989 \cdot 10^{17}$
O^{++} , (см^{-3})	$5,44 \cdot 10^2$	$5,72 \cdot 10^2$	$6,53 \cdot 10^2$	$8,088 \cdot 10^2$	$6,297 \cdot 10^2$
e^- , (см^{-3})	$3,166 \cdot 10^{16}$	$1,059 \cdot 10^{17}$	$3,47 \cdot 10^{17}$	$1,091 \cdot 10^{18}$	$3,503 \cdot 10^{18}$
v , ($\text{см}^3/\text{г}$)	$1,301 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^4$	$1,222 \cdot 10^3$	$1,063 \cdot 10^2$	$7,202$
H , ($\text{эрг}/\text{см}^3$)	$6,81 \cdot 10^6$	$6,461 \cdot 10^7$	$6,353 \cdot 10^8$	$6,392 \cdot 10^9$	$6,996 \cdot 10^{10}$
E , ($\text{эрг}/\text{см}^3$)	$5,81 \cdot 10^6$	$5,461 \cdot 10^7$	$5,353 \cdot 10^8$	$5,392 \cdot 10^9$	$5,996 \cdot 10^{10}$
C_V , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$2,081 \cdot 10^7$	$2,022 \cdot 10^7$	$2,014 \cdot 10^7$	$2,074 \cdot 10^7$	$2,111 \cdot 10^7$
C_p , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$3,383 \cdot 10^7$	$3,283 \cdot 10^7$	$3,237 \cdot 10^7$	$3,143 \cdot 10^7$	$2,930 \cdot 10^7$
S , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$3,276 \cdot 10^8$	$2,91 \cdot 10^8$	$2,586 \cdot 10^8$	$2,222 \cdot 10^8$	$1,838 \cdot 10^8$
γ	1,626	1,624	1,607	1,515	1,388
Γ	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$3,58 \cdot 10^{-1}$	$6,41 \cdot 10^{-1}$

в плазме), что существенно усложняет проведение какого бы то ни было их анализа. Поэтому ограничимся выбором лишь трёх безразмерных параметров, характеризующих кулоновское взаимодействие и совокупность всех вкладов парных и тройных ван-дер-ваальсовских взаимодействий. В этом случае формальные количественные критерии применимости модели будут иметь вид

$$\Gamma \ll 1, \quad \sum_{j=1}^M n_j B_{ij} \ll 1,$$

$$\sum_{j=1}^M \sum_{k=j+1}^M n_j n_k C_{ijk} \ll \sum_{j=1}^M n_j B_{ij}.$$

Очевидно, что построенная в виде разложений по малым параметрам на базе идеально-гозового приближения, данная модель будет строго справедлива для слабо неидеальной плазмы. В области умеренных ~ 1 и больших значений параметров взаимодействия эта модель носит экстраполяционный характер. Надёжность экстраполяции в об-

ласть состояний с $\Gamma > 1$, $nB \sim 1$ можно оценить по результатам сравнения с экспериментальными данными.

Для того, чтобы более точно определить границы применимости термодинамической модели и область её устойчивости, проанализируем зависимости параметров взаимодействия частиц от давления и температуры на фазовых диаграммах различных веществ. При этом построим (рис. 28) на фазовых диаграммах кривые для различных параметров взаимодействия. Опять рассмотрим отдельно различные классы веществ: молекулярные газы (а), пары металлов (б), пары воды (в) и смеси (г).

На графиках изображены кривые соответственно для малых (пунктир) и больших (сплошные линии) значений параметров взаимодействия. Анализируя кривые на рис. 28, можно заметить, что плазма молекулярных газов (а) и паров воды (в) становится неидеальной по параметру кулоновского взаимодействия при значительно более высоких давлениях, чем плазма паров

Продолжение табл. 3

Состав и термодинамические величины	$T = 2 \cdot 10^4 \text{ K}$					
	Давление (атм)					
	1	10^1	10^2	10^3	10^4	$9 \cdot 10^4$
D_2O , (см^{-3})	—	$1,255 \cdot 10^6$	$9,714 \cdot 10^{10}$	$8,019 \cdot 10^{14}$	$1,337 \cdot 10^{18}$	$1,388 \cdot 10^{20}$
D_2 , (см^{-3})	$1,054 \cdot 10^8$	$7,762 \cdot 10^{11}$	$2,189 \cdot 10^{15}$	$1,216 \cdot 10^{18}$	$1,852 \cdot 10^{20}$	$5,423 \cdot 10^{21}$
O_2 , (см^{-3})	$1,474 \cdot 10^8$	$6,160 \cdot 10^{11}$	$4,642 \cdot 10^{14}$	$1,028 \cdot 10^{17}$	$1,315 \cdot 10^{19}$	$2,285 \cdot 10^{20}$
OD , (см^{-3})	$1,710 \cdot 10^8$	$9,486 \cdot 10^{11}$	$1,383 \cdot 10^{15}$	$4,888 \cdot 10^{17}$	$7,417 \cdot 10^{19}$	$8,523 \cdot 10^{21}$
D_2O^+ , (см^{-3})	—	$9,037 \cdot 10^4$	$5,630 \cdot 10^8$	$5,913 \cdot 10^{11}$	$1,715 \cdot 10^{14}$	$1,311 \cdot 10^{15}$
D_2^+ , (см^{-3})	$7,823 \cdot 10^9$	$6,769 \cdot 10^{12}$	$3,008 \cdot 10^{15}$	$3,566 \cdot 10^{17}$	$1,216 \cdot 10^{19}$	$7,001 \cdot 10^{19}$
O_2^+ , (см^{-3})	$3,285 \cdot 10^9$	$1,609 \cdot 10^{12}$	$1,889 \cdot 10^{14}$	$8,488 \cdot 10^{15}$	$2,190 \cdot 10^{17}$	$7,316 \cdot 10^{17}$
OD^+ , (см^{-3})	$5,119 \cdot 10^9$	$3,330 \cdot 10^{12}$	$7,563 \cdot 10^{14}$	$5,389 \cdot 10^{16}$	$1,542 \cdot 10^{18}$	$7,792 \cdot 10^{18}$
D , (см^{-3})	$1,392 \cdot 10^{15}$	$1,194 \cdot 10^{17}$	$6,342 \cdot 10^{18}$	$1,496 \cdot 10^{20}$	$1,868 \cdot 10^{21}$	$1,786 \cdot 10^{22}$
O , (см^{-3})	$3,628 \cdot 10^{15}$	$2,346 \cdot 10^{17}$	$6,441 \cdot 10^{18}$	$9,615 \cdot 10^{19}$	$1,128 \cdot 10^{21}$	$9,848 \cdot 10^{21}$
D^+ , (см^{-3})	$1,220 \cdot 10^{17}$	$1,230 \cdot 10^{18}$	$1,030 \cdot 10^{19}$	$5,193 \cdot 10^{19}$	$1,484 \cdot 10^{20}$	$3,272 \cdot 10^{20}$
O^+ , (см^{-3})	$5,807 \cdot 10^{16}$	$4,402 \cdot 10^{17}$	$1,883 \cdot 10^{18}$	$5,695 \cdot 10^{18}$	$1,324 \cdot 10^{19}$	$1,584 \cdot 10^{19}$
O^{++} , (см^{-3})	$3,533 \cdot 10^{12}$	$3,417 \cdot 10^{12}$	$2,588 \cdot 10^{12}$	$1,519 \cdot 10^{12}$	$3,803 \cdot 10^{11}$	$7,553 \cdot 10^9$
e^- , (см^{-3})	$1,801 \cdot 10^{17}$	$1,670 \cdot 10^{18}$	$1,219 \cdot 10^{19}$	$5,804 \cdot 10^{19}$	$1,756 \cdot 10^{20}$	$4,215 \cdot 10^{20}$
v , ($\text{см}^3/\text{г}$)	$4,875 \cdot 10^5$	$4,458 \cdot 10^4$	$3,612 \cdot 10^3$	$2,931 \cdot 10^2$	$2,416 \cdot 10^1$	1,584
H , ($\text{эрг}/\text{см}^3$)	$7,473 \cdot 10^6$	$7,247 \cdot 10^7$	$6,487 \cdot 10^8$	$5,445 \cdot 10^9$	$4,914 \cdot 10^{10}$	$5,136 \cdot 10^{11}$
E , ($\text{эрг}/\text{см}^3$)	$6,473 \cdot 10^6$	$6,247 \cdot 10^7$	$5,487 \cdot 10^8$	$4,445 \cdot 10^9$	$3,914 \cdot 10^{10}$	$4,236 \cdot 10^{11}$
C_V , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$4,123 \cdot 10^7$	$3,799 \cdot 10^7$	$3,108 \cdot 10^7$	$2,550 \cdot 10^7$	$2,394 \cdot 10^7$	$2,612 \cdot 10^7$
C_p , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$6,589 \cdot 10^7$	$6,094 \cdot 10^7$	$4,983 \cdot 10^7$	$4,022 \cdot 10^7$	$3,595 \cdot 10^7$	$3,712 \cdot 10^7$
S , ($\text{эрг}/\text{гК}$)	$5,229 \cdot 10^8$	$4,480 \cdot 10^8$	$3,567 \cdot 10^8$	$2,816 \cdot 10^8$	$2,304 \cdot 10^8$	$1,897 \cdot 10^8$
γ	1,598	1,604	1,603	1,577	1,502	1,421
Γ	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	$4,23 \cdot 10^{-1}$	$9,23 \cdot 10^{-1}$	1,61	2,49

металлов (б) и плазма смеси паров металлов и инертных газов (з). В первом случае значения давлений, при которых Γ становится больше единицы, меняются (в зависимости от температуры) в интервале 10^3 – 10^5 атм, во втором — в интервале 10^1 – 10^3 атм (кривые 2). Вторые вириальные коэффициенты, характеризующие взаимодействия тяжёлых нейтральных и заряженных частиц, становятся большими, как правило, лишь при очень высоких давлениях $> 10^4$ атм (кривые 4). Совокупный вклад третьих вириальных коэффициентов практически всегда мал (кривые 5); лишь при очень низких температурах, когда степень ионизации стремится к нулю, вклад тройных взаимодействий достигает $\sim 20\%$ от вклада парных. Во всей остальной области диаграммы состояний $n^2C < 0,1$. Если же рассматривать плазму смеси цезия и аргона (рис. 28 г), то в этом случае даже второй вириальный коэффициент всегда существенно меньше дебаевского параметра. Кривая 3 соответствует значению $nB = 0,1$.

VIII.4.5.2. Экстраполяционные свойства обобщённой термодинамической модели. Диссоциативный фазовый переход в многокомпонентной плазме. В последние годы в литературе широко обсуждается [176, 187] возможность построения на основе химической модели широкодиапазонных уравнений состояния. В этом случае приходится осуществлять очень далёкую экстраполяцию химической модели в область высоких и сверхвысоких давлений [176], где применимость её уже не может считаться физически строго обоснованной, так как характерные параметры взаимодействия между различными сортами частиц принимают большие значения. При повышении давления в плазме решение системы уравнений для определения её состава становится неустойчивым. Появляются различные ветви решений (например, для изотерм), которые не могут быть определены в рамках прямых итерационных методов. При нахождении решений для неустойчивых состояний используется специальный алгоритм, предложенный в [187]. Этот алгоритм,

Окончание табл. 3

Состав и термодинамические величины	$T = 4 \cdot 10^4$ K					
	Давление (атм)					
	1	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5
D_2O , (см $^{-3}$)	—	—	$1,058 \cdot 10^3$	$6,645 \cdot 10^8$	$1,67 \cdot 10^{14}$	$3,864 \cdot 10^{18}$
D_2 , (см $^{-3}$)	$1,98 \cdot 10^2$	$1,956 \cdot 10^6$	$1,758 \cdot 10^{10}$	$1,28 \cdot 10^{14}$	$5,916 \cdot 10^{17}$	$6,812 \cdot 10^{20}$
O_2 , (см $^{-3}$)	—	$4,413 \cdot 10^5$	$8,044 \cdot 10^9$	$5,969 \cdot 10^{13}$	$1,75 \cdot 10^{17}$	$7,501 \cdot 10^{19}$
OD , (см $^{-3}$)	$2,3 \cdot 10^1$	$8,473 \cdot 10^5$	$1,085 \cdot 10^{10}$	$7,981 \cdot 10^{13}$	$2,97 \cdot 10^{17}$	$2,484 \cdot 10^{20}$
D_2O^+ , (см $^{-3}$)	—	—	$1,571 \cdot 10^3$	$1,163 \cdot 10^8$	$2,487 \cdot 10^{12}$	$2,099 \cdot 10^{15}$
D_2^+ , (см $^{-3}$)	$3,864 \cdot 10^6$	$4,148 \cdot 10^9$	$4,160 \cdot 10^{12}$	$3,620 \cdot 10^{15}$	$2,137 \cdot 10^{18}$	$2,807 \cdot 10^{20}$
O_2^+ , (см $^{-3}$)	$6,618 \cdot 10^3$	$9,846 \cdot 10^7$	$1,998 \cdot 10^{11}$	$1,734 \cdot 10^{14}$	$5,511 \cdot 10^{16}$	$1,685 \cdot 10^{18}$
OD^+ , (см $^{-3}$)	$1,544 \cdot 10^5$	$6,168 \cdot 10^8$	$8,791 \cdot 10^{11}$	$7,558 \cdot 10^{14}$	$3,016 \cdot 10^{17}$	$1,526 \cdot 10^{19}$
D , (см $^{-3}$)	$2,686 \cdot 10^{12}$	$2,668 \cdot 10^{14}$	$2,529 \cdot 10^{16}$	$2,159 \cdot 10^{18}$	$1,471 \cdot 10^{20}$	$5,166 \cdot 10^{21}$
O , (см $^{-3}$)	$7,555 \cdot 10^{11}$	$2,794 \cdot 10^{14}$	$3,773 \cdot 10^{16}$	$3,252 \cdot 10^{18}$	$1,777 \cdot 10^{20}$	$4,128 \cdot 10^{21}$
D^+ , (см $^{-3}$)	$5,328 \cdot 10^{16}$	$5,758 \cdot 10^{17}$	$6,092 \cdot 10^{18}$	$6,212 \cdot 10^{19}$	$5,421 \cdot 10^{20}$	$2,248 \cdot 10^{21}$
O^+ , (см $^{-3}$)	$4,701 \cdot 10^{15}$	$1,891 \cdot 10^{17}$	$2,843 \cdot 10^{18}$	$2,865 \cdot 10^{19}$	$1,688 \cdot 10^{20}$	$2,559 \cdot 10^{20}$
O^{++} , (см $^{-3}$)	$2,194 \cdot 10^{16}$	$9,865 \cdot 10^{16}$	$1,776 \cdot 10^{17}$	$2,411 \cdot 10^{17}$	$1,313 \cdot 10^{17}$	$2,772 \cdot 10^{15}$
e^- , (см $^{-3}$)	$1,019 \cdot 10^{17}$	$9,622 \cdot 10^{17}$	$9,29 \cdot 10^{18}$	$9,126 \cdot 10^{19}$	$7,136 \cdot 10^{20}$	$2,801 \cdot 10^{21}$
v , (см 3 /г)	$1,129 \cdot 10^6$	$1,044 \cdot 10^5$	$9,835 \cdot 10^3$	$9,357 \cdot 10^2$	$8,653 \cdot 10^2$	6,261
H , (эрг/см 3)	$5,9 \cdot 10^6$	$5,442 \cdot 10^7$	$5,138 \cdot 10^8$	$5,045 \cdot 10^9$	$4,689 \cdot 10^{10}$	$4,135 \cdot 10^{11}$
E , (эрг/см 3)	$4,9 \cdot 10^6$	$4,442 \cdot 10^7$	$4,138 \cdot 10^8$	$4,045 \cdot 10^9$	$3,689 \cdot 10^{10}$	$3,135 \cdot 10^{11}$
C_V , (эрг/гК)	$4,308 \cdot 10^7$	$4,137 \cdot 10^7$	$4,045 \cdot 10^7$	$3,912 \cdot 10^7$	$2,819 \cdot 10^7$	$1,277 \cdot 10^7$
C_P , (эрг/гК)	$7,145 \cdot 10^7$	$6,779 \cdot 10^7$	$6,574 \cdot 10^7$	$6,375 \cdot 10^7$	$4,864 \cdot 10^7$	$2,547 \cdot 10^7$
S , (эрг/гК)	$6,2 \cdot 10^8$	$5,328 \cdot 10^8$	$4,588 \cdot 10^8$	$3,946 \cdot 10^8$	$3,231 \cdot 10^8$	$2,433 \cdot 10^8$
γ	1,659	1,639	1,625	1,63	1,725	1,994
Γ	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	1,14	2,27

модифицирующий определённым образом метод Ньютона, позволяет найти точки ветвления решений системы уравнений баланса частиц. В [187] он был применён для исследования возможности возникновения плазменных фазовых переходов в химической модели, построенной на основе разложения в макроканоическом ансамбле.

Рассмотрим экстраполяционные свойства предложенной химической модели плазмы и исследуем возможность появления плазменного фазового перехода. Для этого распространим численный расчёт на область состояний, где модель является неустойчивой. Сходимость метода Ньютона будем исследовать для положительно определённой совокупности значений концентраций компонентов плазмы. Иначе говоря, алгоритм зададим таким образом, чтобы в процессе итераций $n_k > 0$. Последнее требование выполняется автоматически, если независимыми переменными являются T и V . Тогда модифицированный алгоритм превращается в обычный. Расчёт проведём на примере плазмы водорода и дейтерия.

Исследовать устойчивость решений удобно вдоль изотермы, изменяя давление или плотность плазмы. Для поиска всех имеющихся решений системы уравнений химического равновесия удобно двигаться по фазовой диаграмме из области высоких температур. Выполняя численный расчёт вдоль различных изотерм с достаточно малым шагом по плотности, можно заметить, что, начиная с определённого значения температуры, появляется петля, характерная для фазового перехода типа газ–жидкость (рис. 29 а). Для того, чтобы осуществить детальный анализ причин появления фазового перехода рассмотрим модельную систему, в которой присутствуют только атомы и молекулы (рис. 29 б, кривая 1). Расчёт показывает, что основной причиной фазового перехода является быстрый рост по абсолютной величине совокупного вклада всех вторых вириальных коэффициентов, характеризующих парные взаимодействия тяжёлых частиц и приводящий к интенсивной диссоциации молекул. Учёт всех остальных видов межчастичных взаи-

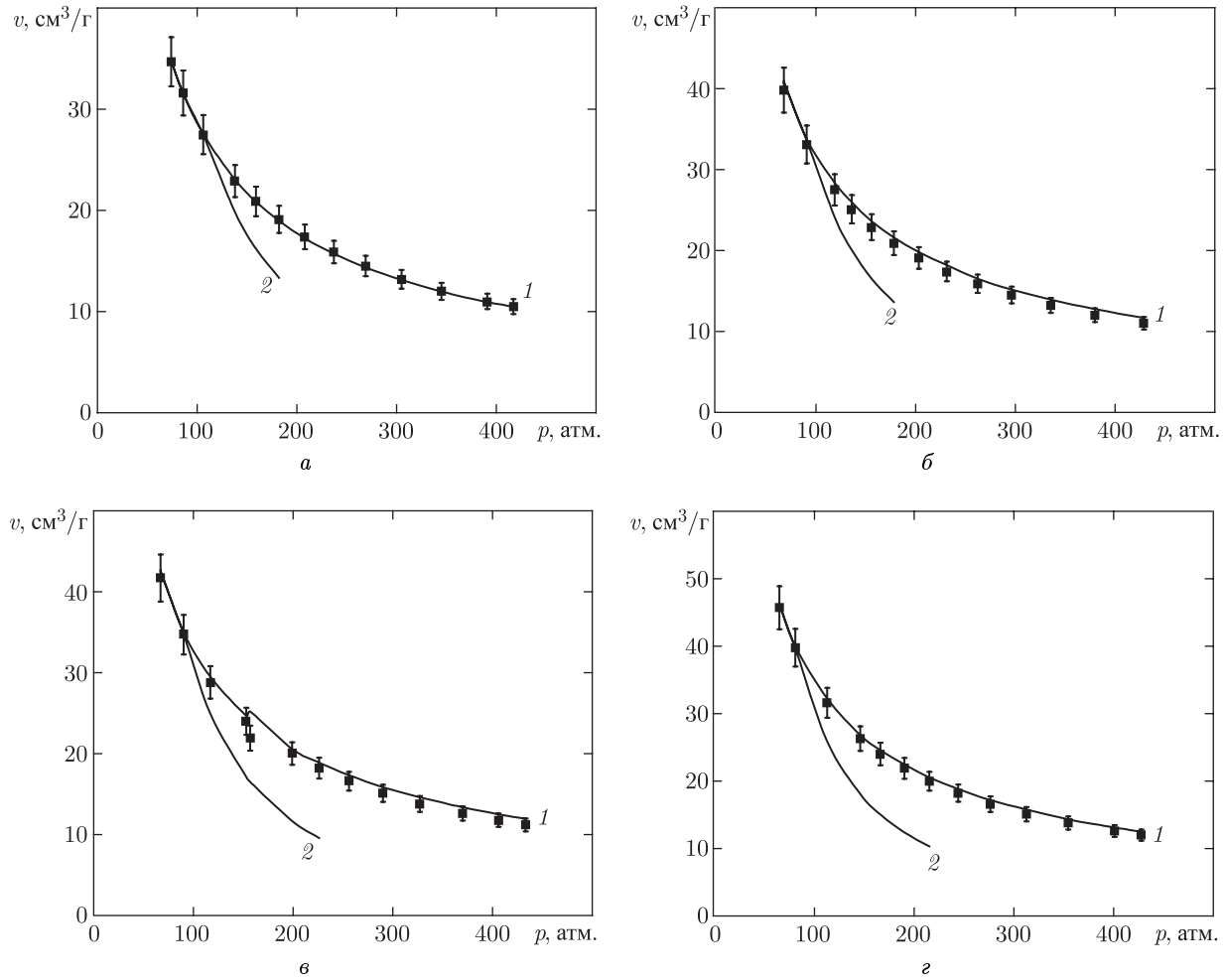


Рис. 27. Изоэнтропы плазмы смеси цезия с аргоном: 1 — данная работа, 2 — модель Дебая, \square — эксперимент [21]; а) $S = 1,953 \times 10^7$ эрг/(гК) (расчётная); б) $S = 1,989 \times 10^7$ эрг/(гК) (расчётная); в) $S = 1,998 \times 10^7$ эрг/(гК) (расчётная); г) $S = 2,013 \times 10^7$ эрг/(гК) (расчётная)

модействий качественно не меняет вида изотермы (рис. 29 б, кривая 2). Ван-дер-Ваальсова петля становится более ярко выраженной. При $T < T_k$ суммарный второй вириальный коэффициент $B(T)$ отрицателен, в то время как третий $C(T)$ — положителен (рис. 29 а, кривые 4–7). При переходе через критическую точку (рис. 29 а, кривая 3) $B(T)$ меняет знак, фазовый переход исчезает (рис. 29 а, кривые 1, 2). При понижении температуры наступает момент $T < 1/3T_k$, когда и совокупный третий вириальный коэффициент $C(T)$ становится отрицательным. В этом случае не удаётся найти устойчивого решения для плотной фазы. Все решения, лежащие на изотермах при $T \ll T_k$ левее точки максимума, оказываются не физическими. Двухфазная область ограничена кривой 8. Отрезки изотерм, находящиеся в этой области, описывают состояния с отрицательной

сжимаемостью и также являются не физическими. Значение критической температуры для различных веществ близко к энергии диссоциации молекул либо молекулярных ионов.

Фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением концентраций всех сортов частиц плазмы (рис. 30). Скачок плотности наблюдается в основном из-за скачка степени диссоциации.

Скачкообразное изменение термодинамических параметров плазмы водорода обнаружено также в численных расчётах методом Монте-Карло выполненных в [188]. На рис. 31 приведено сравнение результатов расчёта, полученных в данной работе с численным экспериментом [188]. Видно, что предложенная модель не только качественно описывает фазовый переход, но и даёт вполне приемлемые количественные оценки его положения на изотерме. Полученное значение критической температу-

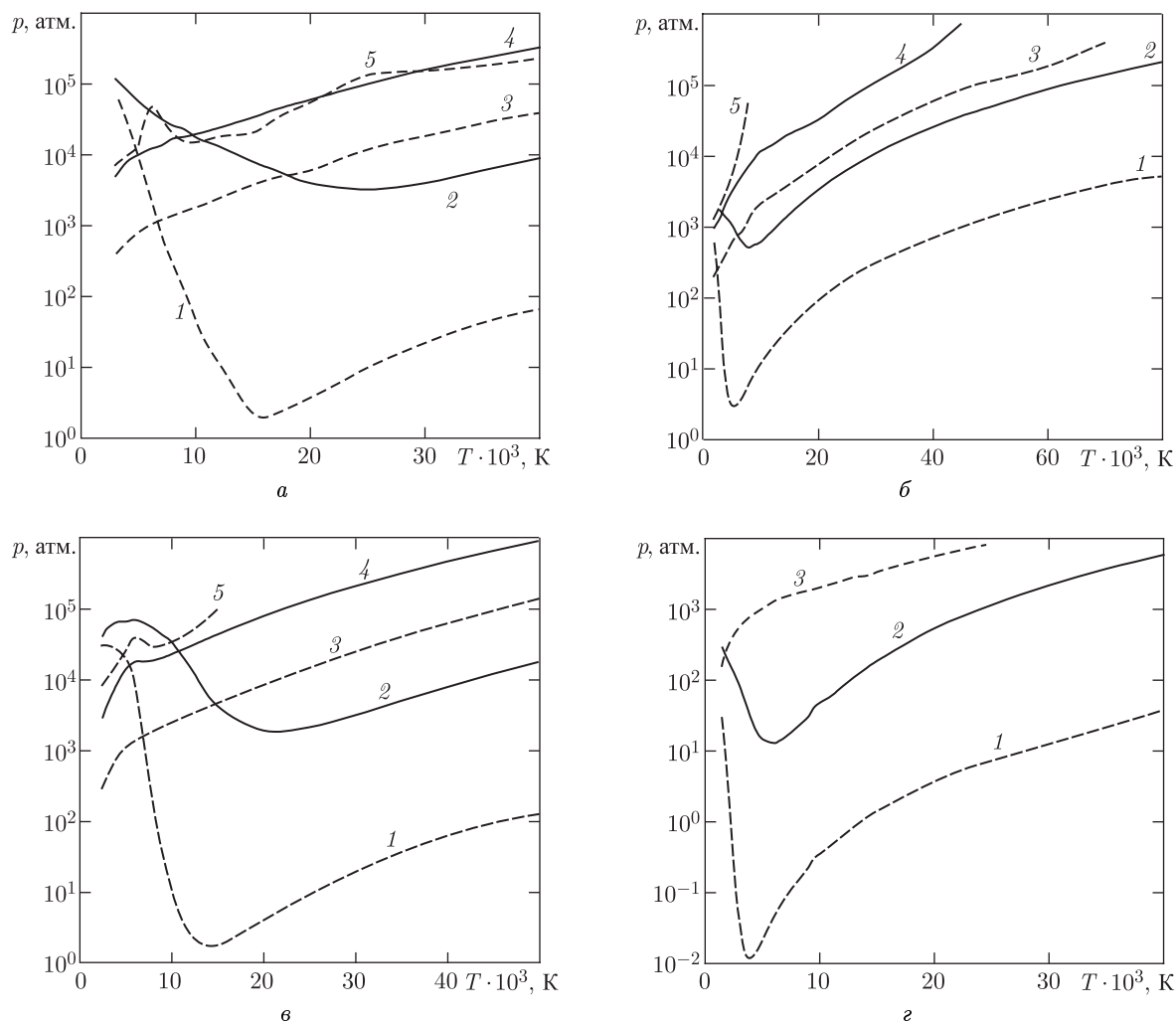


Рис. 28. Фазовые диаграммы различных веществ с изображением линий постоянных значений некоторых параметров взаимодействия: 1 — $\Gamma = 0,1$, 2 — $\Gamma = 1$, 3 — $nB = 0,1$, 4 — $nB = 1$, 5 — $n^2C = 0,1$; а) кислород; б) литий; в) вода; г) смесь цезия (60%) и аргона (40%)

ры также согласуется с результатами численного расчёта.

Если обсуждаемый плазменный фазовый переход в действительности существует, то он должен сопровождаться резким ростом проводимости плазмы, поскольку, как видно из рис. 30, концентрация свободных носителей заряда в точке перехода также скачкообразно возрастает. Такой рост электропроводности обнаружен в реальном эксперименте [189, 190] (подробно об электропроводности плазмы вблизи фазового перехода см. в п. 5).

Экспериментально обнаружены определённые аномалии и в поведении термодинамических величин в сверхплотной плазме дейтерия [191]. На рис. 32 а представлена расчётная ударная адиабата дейтерия и результаты эксперимента [191]. Низкотемпературная ветвь ударной адиабаты

($T < 10^4$ K) не только качественно, но и количественно правильно описывает экспериментальные данные. Кроме того, нами зафиксирован скачок плотности на адиабате вблизи $\rho = 0,6$ г/см³. При $6 \cdot 10^3 < T < 3,5 \cdot 10^4$ K решений уравнения для адиабаты Гюгонио в газовой фазе нет. Однако, величина скачка плотности заметно больше измеренной, и высокотемпературная ветвь ($T > 3 \cdot 10^4$ K) расчётной адиабаты даёт сильно завышенные значения давления при заданной плотности плазмы. Это может быть связано как с имеющимися в литературе разбросом данных по параметрам потенциалов межмолекулярного взаимодействия для дейтерия, так и со значительной погрешностью самой модели вблизи границы фазового перехода. Такая интерпретация экспериментальных данных является новой,

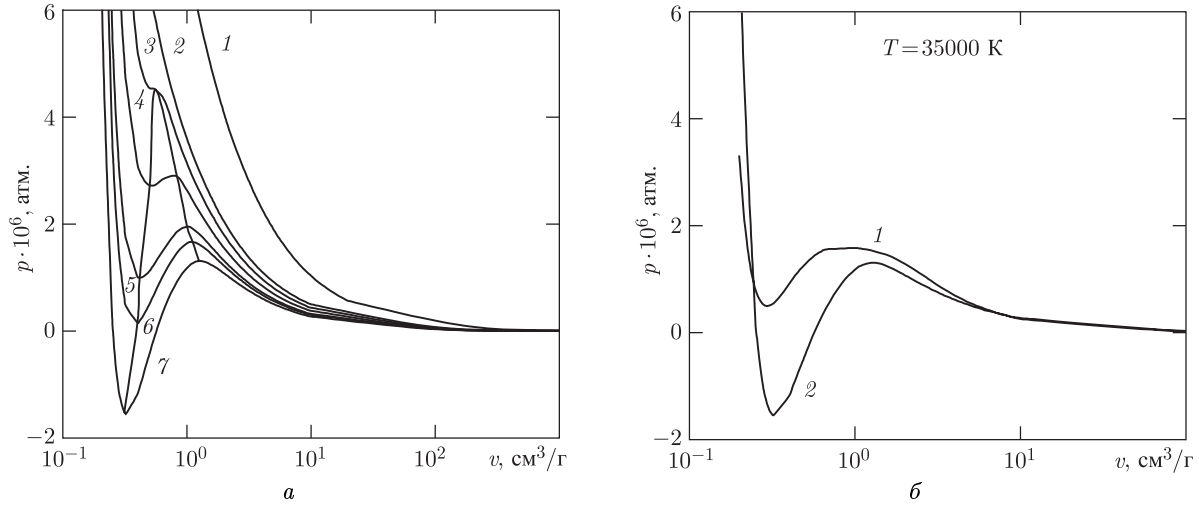


Рис. 29. Фазовый переход в водородной плазме. Изотермы плазмы водорода: 1 — 60 000 К, 2 — 55 000 К, 3 — 50 000 К, 5 — 40 000 К, 6 — 38 000 К, 7 — 35 000 К, огибающая — кривая фазового равновесия (а); Изотерма водорода $T = 35\,000 \text{ К}$: 1 — без ионизации, 2 — полная модель (б)

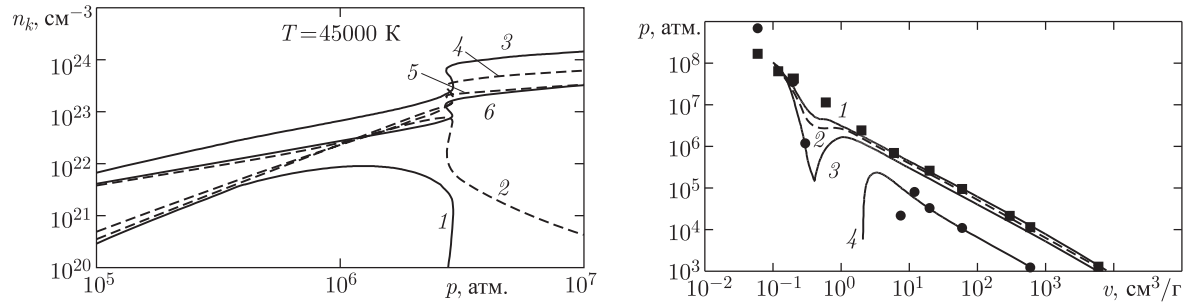


Рис. 30. Состав плазмы водорода на изотерме 45 000 К: 1 — H_2 , 2 — H_2^+ , 3 — H , 4 — H^+ , 5 — H^- , 6 — e^-

Рис. 31. Изотермы плазмы водорода: химическая модель 1 — 50 000 К, 2 — 45 000 К, 3 — 38 000 К, 4 — 10 000 К; расчёт методом Монте-Карло: ■ — 50 000 К, ● — 10 000 К [188]

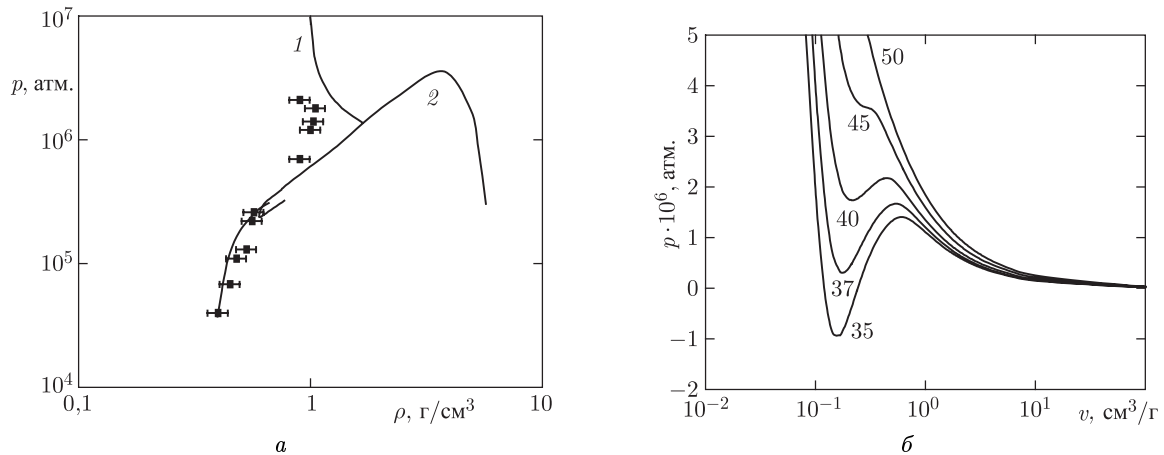


Рис. 32. Фазовая диаграмма плазмы дейтерия: а) 1 — ударная адиабата дейтерия, 2 — газовая граница двухфазной области, ■ — эксперимент; б) изотермы плазмы дейтерия; цифрами на кривых обозначены температуры в тыс. К

поскольку обычно теоретические кривые являются непрерывными. Область ниже кривой 2 определяет диапазон неустойчивых решений химической модели. Максимум на кривой 2 (рис. 32 а) соответствует критической температуре $T = 4,5 \cdot 10^4$ К (рис. 39 б).

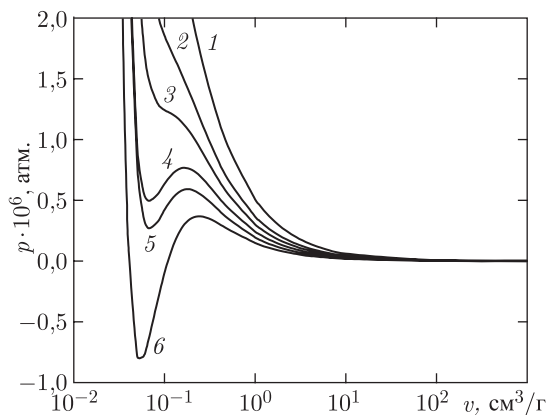


Рис. 33. Изотермы плазмы кислорода: 1 — 60 000 К, 2 — 50 000 К, 3 — 45 000 К, 4 — 40 000 К, 5 — 35 000 К, 6 — 30 000 К

Аналогичное поведение термодинамических величин имеет место и в сверхплотной плазме ряда других молекулярных газов. Для примера на рис. 33 приведена фазовая диаграмма плазмы кислорода. Критическая температура ~ 45 000 К, что близко к энергии диссоциации молекулярного иона O_2^+ .

Можно утверждать, что имеющийся массив экспериментальных данных по ударной адиабате и проводимости плазмы дейтерия и водорода в совокупности с результатами численных расчётов методом Монте-Карло и выполненным сравнением с результатами расчёта в рамках химической модели позволяет предположить существование нового фазового перехода, происходящего в плотных газах. Необычность перехода заключается в существенном изменении компонентного состава на фазовой границе: перехода из слабо диссоциированного молекулярного газа в атомарную жидкость, обусловленного интенсивной диссоциацией молекул давлением. При дальнейшем сжатии в жидкой фазе возможна металлизация.

Заключение

Построена широкодиапазонная модель уравнения состояния, расчёта термодинамических функций и состава многокомпонентной химически реагирующей плазмы. Для учёта вклада кулоновского взаимодействия впервые использовались поправки к термодинамическим функциям, соответствующие точным асимптотическим разложениям

и выбору статистической суммы атома в приближении ближайшего соседа. Вид поправок на взаимодействие свободных зарядов существенно отличается от традиционно используемых поправок в приближении Дебая–Хюккеля. Взаимодействия с участием нейтральных частиц учтены в трёхчастичном приближении с использованием псевдопотенциала Хилла. Таким образом для взаимодействия между всеми свободными частицами плазмы учтён эффект уменьшения доступного для них фазового пространства.

В рамках развитой модели расчёта термодинамических потенциалов удалось, на наш взгляд, преодолеть традиционное противоречие химической модели плазмы, которое заключается в несогласованности результатов расчётов по термическому и калорическому уравнениям состояния. Наличие в кулоновских поправках конфигурационного и корреляционного членов, а также учёт исключённого объёма фазового пространства при вычислении вириальных коэффициентов, характеризующих взаимодействие тяжёлых частиц, позволили в рамках единого подхода объяснить экспериментальные данные как по калорическому уравнению состояния, так и, что особенно важно, по термическому. Это относится также и к известным результатам измерений термодинамических параметров плазмы инертных газов.

Разработан пакет программ расчёта термодинамических параметров плазмы произвольного состава с учётом наличия химических реакций в среде.

Выполнен массовый расчёт термодинамических свойств плазмы различных классов чистых веществ и смесей. Создан банк данных по ним для плазмы инертных и молекулярных газов, паров щелочных металлов, металлов второй группы, паров обычной и тяжёлой воды, а также плазмы смесей паров металлов и инертных газов, инертных и молекулярных газов, паров щелочных металлов и молекулярных газов и т. д. с различными мольными долями этих веществ.

Список литературы

1. Фортон В. Е., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. — Черноголовка, 1984. — 264 с.
2. Фортон В. Е., Якубов И. Т. Неидеальная плазма. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 368 с.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Лекции по физике плазмы. — М.: Наука, 1968. — 288 с.
4. Кудрин Л. П. Статистическая физика плазмы. — М.: Атомиздат, 1974.
5. Эбелинг В., Крефт В.-Д., Кремн Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле. — М.: Мир, 1979.
6. Крефт В.-Д., Кремн Д., Эбелинг В., Рёнке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. — М.: Мир, 1988.

7. Эккер Г. Теория полностью ионизованной плазмы. — М.: Мир, 1974.
8. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.- Л., 1948. — 340 с.
9. Майер Дж., Гёпперт-Майер М. Статистическая механика. — М.: Мир, 1980. — 544 с.
10. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.-Л.: Гостехиздат, 1946.
11. Шмидт А. Б. Статистическая термодинамика классической плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
12. Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1977.
13. Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1981.
14. Ceperley D. J. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 331–336.
15. Filinov V. S., Bonitz M., Fortov V. E. High density phenomena in hydrogen plasma // JETP Letters. 2000. V. 72, № 5. P. 361–365.
16. Militzer B. PhD Thesis «Path integral Monte Carlo simulations of hot dense hydrogen». 2000. Urbana, Illinois.
17. Militzer B., Ceperley D. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, № 9. P. 1890–1893.
18. Беспалов В. Е., Грязнов В. К., Дремин А. Н., Фортвов В. Е. Динамическое сжатие неидеальной плазмы аргона // ЖЭТФ. 1975. Т. 65, № 6. С. 2059–2066.
19. Фортвов В. Е., Леонтьев А. А., Дремин А. Н., Грязнов В. К. Генерация неидеальной плазмы мощными ударными волнами // ЖЭТФ. 1976. Т. 71, № 1. С. 225–236.
20. Грязнов В. К., Жерноклотов М. В., Зубарев В. Н., Иосилевский И. Л., Фортвов В. Е. Термодинамические свойства неидеальной плазмы аргона и ксенона // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 2. С. 573–585.
21. Боржисевский А. А., Сеченов В. А., Хорунженко В. И. Термодинамические свойства неидеальной плазмы смеси цезия с аргоном // ТВТ. 1989. Т. 27, № 4. С. 650–655.
22. Бушман А. В., Ломакин Б. Н., Сеченов В. А., Фортвов В. Е., Щёкоотов О. Е., Шарипджанов И. И. Термодинамика неидеальной плазмы цезия // ЖЭТФ. 1975. Т. 69, № 5. С. 1624–1633.
23. Ермилов Б. И., Каландаришвили А. Г., Михеев В. К. Экспериментальное исследование давления паров щелочных металлов над системой цезий-рубидий-графит // ТВТ. 1990. Т. 28, № 2. С. 391–394.
24. Stone J. R., Ewing C. T., Spam J. R. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11, № 3. P. 309.
25. Владимиров А. С., Волошин Н. П., Ногин В. Н. Ударная сжимаемость алюминия при давлениях $p > 1$ Гбар // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39, № 2. С. 69–72.
26. Бушман А. В., Красюк И. И., Пашинин П. П., Прохоров А. М., Терновой В. Я., Фортвов В. Е. Динамическая сжимаемость и термодинамика плотной плазмы алюминия в мегабарном диапазоне давлений // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39, № 8. С. 341–343.
27. Грязнов В. К., Фортвов В. Е. Термодинамика плазмы алюминия при ультравысоких плотностях энергии // ТВТ. 1987. Т. 25, № 6. С. 1208–1210.
28. Фортвов В. Е. Динамические методы в физике плазмы // УФН. 1982. Т. 138, № 3. С. 361–412.
29. Бушман А. В., Фортвов В. Е. Модели уравнения состояния вещества // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 177–232.
30. Минцев В. Б., Фортвов В. Е. Взрывные ударные трубы // ТВТ. 1982. Т. 20, № 4. С. 745–764.
31. Аврорин Е. Н., Водолога Б. К., Симоненко В. А., Фортвов В. Е. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества // УФН. 1993. Т. 163, № 5. С. 1–34.
32. Бушман А. В., Короткова Г. И., Ни А. Л., Фортвов В. Е. Расчёт режимов генерации плотной плазмы металлов при нерегулярном столкновении сильных ударных волн // ТВТ. 1985. Т. 23, № 6. С. 1193–1199.
33. Фортвов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А., Ломакин Б. Н., Грязнов В. К. Ударно-волновое сжатие неидеальной плазмы // Термодинамические свойства низкотемпературной плазмы / Под ред. В. М. Иевлева. — М., 1976. С. 39–42.
34. Debye P., Huckel E. // Phys. Z. 1923. V. 24. P. 185.
35. Спитцер Л. Физика полностью ионизованного газа. — М.: Мир, 1965. — 212 с.
36. Тябликов С. В., Толмачёв В. В. // ДАН СССР. 1957. Т. 114, № 6. С. 1210–1212.
37. Воробьёв В. С., Ликальтер А. А. Физические свойства сильно взаимодействующей плазмы // Химия плазмы. 1989. Т. 15. С. 163–208.
38. Ликальтер А. А. Взаимодействие атомов с электронами и ионами в плазме // ЖЭТФ. 1969. Т. 56, № 1. С. 241–245.
39. Hanson J. P. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 3096.
40. Pollock E. L. Hanson J. P. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 3110.
41. Денисов Д. А. Об учёте короткодействующего отталкивательного потенциала при описании систем заряженных частиц // ТВТ. 1987. Т. 25, № 3. С. 435–446.
42. Slattery W., Doolen G., De Witt H. // Phys. Rev. A, Gen. Phys. 1980. V. 21, № 6. P. 2087.
43. Коваленко Н. П., Фишер И. З. Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей // УФН. 1972. Т. 108, № 2. С. 209–239.
44. Якуб Е. С. Расчётные методы статистической термодинамики реагирующих жидкостей // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, № 5 (43). — М.: ИВТАН, 1983.
45. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. — М.: Мир, 1978.

46. Красников Ю.Г., Кучеренко В.Н. Термодинамика неидеальной низкотемпературной многокомпонентной плазмы на основе химической модели // ТВТ. 1978. V. 16, № 1. С. 43–53.
47. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозазадного ядерного реактора. — М.: Атомиздат, 1980.
48. Воробьев В.С., Хомкин А.Л. К термодинамике кулоновских систем // ТВТ. 1976. V. 14, № 1. С. 204–207.
49. Хомкин А.Л. К расчёту термодинамических функций, состава и электропроводности плазмы инертных газов // ТВТ. 1978. T. 16, № 1. С. 37–42.
50. Красников Ю.Г. Термодинамика неидеальной низкотемпературной плазмы // ЖЭТФ. 1977. V. 73, № 2. С. 516–525.
51. Каклюгин А.С. Корреляционная энергия недебаевской плазмы // ТВТ. 1985. V. 23, № 2. С. 217–223.
52. Ликальтер А.А. Уравнение состояния ионизованных паров щелочных металлов // ДАН СССР. 1981. T. 259, № 1. С. 96–99.
53. Ларкин А.И. Термодинамические функции низкотемпературной плазмы // ЖЭТФ. 1960. V. 38. С. 1896–1898.
54. Копышев В.П. Об уравнении состояния плазмы // Вопросы атомной науки и техники. 1989. T. 4. С. 3–10.
55. Yind R., Kalman G. Tomas-Fermi model for dense plasma // Phys. Rev. A. 1989. V. 40, № 7. P. 3927–3950.
56. Каклюгин А.С., Норман Г.Э. Уравнения состояния и ионизационного равновесия недебаевской плазмы // ТВТ. 1987. T. 25, № 2. С. 209–217.
57. Воробьев В.С. О распределении электронов по энергиям и уравнении ионизационного равновесия в частично ионизованной плазме // ТВТ. 1975. T. 13, № 2. С. 245–250.
58. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. К статистической теории неидеальной плазмы // ТВТ. 1972. T. 10, № 6. С. 1160–1170.
59. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Термодинамика и корреляционные функции слабо неидеальных недебаевских кулоновских систем // ТВТ. 1973. T. 11, № 5. С. 922.
60. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Парные корреляционные функции в псевдопотенциальной модели неидеальной плазмы // ТВТ. 1974. T. 12, № 2. С. 267–272.
61. Баимбетов Ф.Б., Рамазанов Т.С., Шалтыпов Н.Б. Равновесные свойства плотной классической плазмы. Данные численных экспериментов // ТВТ. 1990. T. 28, № 3. С. 595–597.
62. Бугаев В.Ю., Рабинович В.А. К расчёту химического потенциала методом молекулярной динамики // ТВТ. 1980. T. 18, № 4. С. 678–679.
63. Бугаев В.Ю. Исследование термодинамических величин в молекулярно-динамических экспериментах методом микроканонического ансамбля // ТВТ. 1982. T. 20, № 4. С. 778–781.
64. Шмидт А.Б. Вириальное разложение для модели неидеальной плазмы Зеленера-Нормана-Филинова // ТВТ. 1981. T. 19, № 2. С. 230–234.
65. Мартынов Г.А., Шмидт А.Б. Третий член разложения функции распределения кулоновских систем по степеням плотности // ТВТ. 1980. T. 18, № 3. С. 443–446.
66. Шмидт А.Б. Термодинамика неплотной многокомпонентной плазмы // ТВТ. 1986. T. 24, № 5. С. 833–836.
67. Ebeling W., Lehman H. Nonideal ionization in plasmas with higher charges // Contrib. Plasma Phys. 1989. V. 29, № 4–5. P. 365–371.
68. Иосилевский И.Л. Фазовый переход в простейшей модели плазмы // ТВТ. 1985. T. 23, № 6. С. 1041–1049.
69. Муленко И.А., Хомкин А.Л. Электрон-ионные пары в термодинамике неидеальных кулоновских систем и плазмы // ТВТ. 1991. T. 29, № 1. С. 72–78.
70. Якубов И.Т. Рекомбинация многозарядных ионов и ступенчатая ионизация в сверхплотной плазме // ТВТ. 1992. T. 30, № 5. С. 862–868.
71. Денисов Д.А. Об учёте короткодействующего отталкивательного потенциала при описании систем заряженных частиц // ТВТ. 1987. T. 25, № 3. С. 435–446.
72. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Уравнения состояния и ионизационного равновесия неидеальной плазмы // ТВТ. 1975. T. 13, № 5. С. 913–919.
73. Герасимов О.И., Загородний А.Г., Климонтович Ю.Л. Статистический форм-фактор плазмopodobной среды при модельном учёте короткодействия // Физика плазмы. 1993. T. 19, № 2. С. 160–169.
74. Кравченко В.А. О термодинамике неидеальной плазмы водорода // ТВТ. 1985. T. 23, № 2. С. 209–216.
75. Иосилевский И.Л. Об уравнении состояния неидеальной плазмы // ТВТ. 1980. T. 18, № 3. С. 447–452.
76. Подлубный Л.И., Ростовский В.А. Теория равновесных и кинетических свойств плазмы с учётом электронных оболочек ионов // Физика плазмы. 1980. T. 6, № 5. С. 1339–1351.
77. Шапиро М.М., Фургель И.А., Голосов Н.С. Распределение зарядов и корреляции в сильно неоднородной равновесной дебаевской плазме // ТВТ. 1989. T. 27, № 4. С. 656–664.
78. Власов Г.П., Гроднов В.М., Муленко И.А., Хомкин А.Л. Уравнение состояния сильно-взаимодействующей одно- и двукратно ионизованной плазмы // Препринт ИИПТ АН Украины № 24. Николаев, 1994. — 52 с.
79. Муленко И.О. Термодинамічні функції високотемпературної неідеальної плазми ксенону та цезію // УФЖ. 1995. T. 40, № 11–12. С. 1193–1200.
80. Slattery W., Doolen G., De Witt H. // Phys. Rev. A, Gen. Phys. 1980. V. 21, № 6. P. 2087.

81. Мейсон С., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. — М.: Мир, 1972. — 280 с.
82. Шевкунов С. В., Воронцов-Вельяминов П. Н. Расчёт равновесных свойств неидеальной ионной плазмы методами теории физических групп. I. Равновесные концентрации кластеров // ТВТ. 1983. Т. 21, № 4. С. 625–634.
83. Шевкунов С. В., Воронцов-Вельяминов П. Н., Громова Н. Б. Расчёт равновесных свойств неидеальной ионной плазмы методами теории физических групп. Границы областей с различной структурой в газовой фазе // ТВТ. 1986. Т. 24, № 5. С. 998–999.
84. Фортон В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А. Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13, № 5. С. 1072–1080.
85. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: ГИФМЛ, 1962. — 444 с.
86. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. — М.: Наука, 1978. — 448 с.
87. Барьяхтар В. Г., Криворучко В. Н., Яблонский Д. А. Функции Грина в теории магнетизма. — Киев: Наук. думка, 1984. — 336 с.
88. Абрикосов А. А. Основы теории металлов. — М.: Наука, 1987. — 520 с.
89. Сарры М. Ф. Аналитические методы вычисления корреляционных функций в квантовой статистической физике // УФН. 1991. Т. 161, № 11. С. 47–92.
90. Киржниц Д. А. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32, № 1. С. 115.
91. Воврух М. В., Соловьян В. Б. Динамическая поправка на локальное поле взаимодействующего электронного газа // УФЖ. 1993. Т. 38, № 6. С. 948–954.
92. Кузьменков Е. А., Шпатаковская Г. В. Квазиклассическая термодинамика электронной компоненты вещества с учётом оболочечной структуры ионов // ТВТ. 1989. Т. 27, № 4. С. 677–682.
93. Адамян В. М., Волянская О. О., Дудик М. В., Рёнке Г. Дебаевское экранирование в плотной водородоподобной плазме // Физика плазмы. 1991. Т. 17, № 3. С. 389–394.
94. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 584 с.
95. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1980. — 240 с.
96. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.
97. Храпак А. Г., Якубов И. Т. К теории состояний электронов, инжектированных в плотный газ // ЖЭТФ. 1975. Т. 69, № 6. С. 2042–2050.
98. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / Под ред. Л. С. Полака. — М.: Наука, 1971. — 436 с.
99. Норман Г. Э. О переходе металл — диэлектрик и возможном фазовом переходе в плотной (сильно неидеальной) плазме // ЖЭТФ. 1971. Т. 60, № 5. С. 1686–1695.
100. Зеленер Б. В. Об уравнении состояния неидеальной плазмы // ТВТ. 1977. Т. 15, № 4. С. 893–896.
101. Ролдугин В. И. Об уравнении состояния плотной слабо ионизованной плазмы // ТВТ. 1983. Т. 21, № 2. С. 382–383.
102. Шульце Г. Металлофизика. — М.: Мир, 1971. — 504 с.
103. Ликальтер А. А. Поляризуемость атомов металлов // ТВТ. 1985. Т. 23, № 5. С. 1011–1013.
104. Рамасами Е. Автореф. канд. дисс. — М., 1993.
105. Займан Дж. Принципы теории твёрдого тела. — М.: Мир, 1966.
106. Жуховицкий Д. И. Термодинамика плазмы паров щелочных металлов в докритической области // ТВТ. 1989. Т. 27, № 1. С. 15–22.
107. Жуховицкий Д. И. Уравнение состояния пара цезия в капельной модели // ТВТ. 1990. Т. 28, № 3. С. 462–466.
108. Жуховицкий Д. И. Термодинамика малых кластеров // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 10. С. 1962–1965.
109. Смирнов Б. М. Функция распределения кластеров // ТВТ. 1993. Т. 31, № 4. С. 547–550.
110. Лебедев С. В., Савватимский А. И. // УФН. 1984. Т. 144, № 2. С. 215–249.
111. Коваль С. В., Кривицкий Е. В., Раковский Г. Б. Исследование высокотемпературных свойств металлов методом электрического взрыва проводников // Препринт ПКБ Электрогидравлики АН Украины № 7.34. — Николаев, 1989. — 56 с.
112. Антонов А. С., Ильченко С. А., Кунавин А. Т. Получение паров металлов с помощью импульсного источника света // ТВТ. 1980. Т. 18, № 6. С. 1263–1270.
113. Симоненко В. А., Синько Г. В. Достижения и проблемы теории уравнения состояния // ТВТ. 1988. Т. 26, № 5. С. 864–873.
114. Дроздов А. Н., Зицерман В. Ю., Байбуз В. Ф. Аналитический вариант термодинамической теории возмущений // ТВТ. 1986. Т. 24, № 6. С. 1079–1083.
115. Гефтер В. М., Мика В. И., Семёнов А. М. Расчёт состава и термодинамических свойств неидеальных химически реагирующих газов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, № 3. — М.: ИВТАН, 1976.
116. Семёнов А. М. Расчёт термодинамических свойств пара натрия из первых принципов // ДАН. 1984. Т. 278, № 4. С. 866–869.
117. Кригер В. А., Лукин В. Ю., Семёнов А. М. Расчёт термодинамических свойств пара лития из первых принципов // ТВТ. 1986. Т. 24, № 3. С. 484–482.
118. Беккер М. Б., Турчинская Л. С. О вычислении третьего вириального коэффициента парноаддитивных сферически симметричных потенциалов межмолекулярного взаимодействия // ТВТ. 1987. Т. 25, № 6. С. 1012–1014.
119. Драккин Б. М. Изучение поведения металлов при высоких температурах с помощью потенциала

- взаимодействия Морзе // ТВТ. 1980. Т. 18, № 4. С. 738–740.
120. *Иванченко Ю. М., Филиппов А. Э., Радиевский А. В.* Нелинейные возбуждения в критической области // УФЖ. 1993. Т. 38, № 4. С. 607–615.
 121. *Ликальтер А. А.* Теория квазиатомного газа // ЖЭТФ. 1988. Т. 94, № 12. С. 157–165.
 122. *Ликальтер А. А.* Газообразные металлы // УФН. 1992. Т. 162, № 7. С. 119–147.
 123. *Новиков И. И.* К теории критического состояния // ДАН. 1994. Т. 335, № 2. С. 173–174.
 124. *Новиков И. И., Рабинович В. А., Щелудяк Ю. Е.* О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость-газ на основе закономерностей теории критических явлений // ДАН. 1994. № 3. С. 308–309.
 125. *Рабинович В. А., Сычѳв В. В., Щелудяк Ю. Е.* О закономерностях термодинамики критических явлений в системе жидкость-газ // ТВТ. 1995. Т. 33, № 2. С. 296–318.
 126. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 439.
 127. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
 128. *Гулый Г. А.* Научные основы разрядно-импульсных технологий. — Киев: Наук. думка, 1990. — 208 с.
 129. *Якуб Е. С.* Расчѳтные методы статистической термодинамики реагирующих жидкостей // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 5(43). — М.: ИВТАН, 1983.
 130. *Хилл Т.* Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
 131. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Плазмохимические процессы в СВЧ-разряде // Химия плазмы / Сб. науч. ст. под ред. Б. М. Смирнова. 1984. Т. 11. С. 200–241.
 132. *Королѳв Ю. Д., Месяц Г. А.* Физика импульсного пробоя газов. — М.: Наука, 1991. — 224 с.
 133. *Ключарев А. Н., Янсон М. Л.* Элементарные процессы в плазме щелочных металлов. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 224 с.
 134. *Юхновський І. Р., Держко О. В., Левыцький Р. Р.* Рівноважні властивості частково збудженого газу у методі групових розв'инень. 1 // УФЖ. 1992. Т. 37, № 8. С. 1166–1175.
 135. *Юхновський І. Р., Держко О. В., Левыцький Р. Р.* Рівноважні властивості частково збудженого газу у методі групових розв'инень. 2 // УФЖ. 1992. Т. 37, № 9. С. 1354–1362.
 136. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid hydrogen at high density: pressure dissociation // Phys. Rev. A. 1991. V. 44, № 8. P. 5122–5141.
 137. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid hydrogen at high density: pressure ionization // Phys. Rev. A. 1992. V. 46, № 4. P. 2084–2100.
 138. *Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Ионизационное равновесие в плазме с конденсированной дисперсной фазой // Химия плазмы / Сб. науч. ст. под ред. Б. М. Смирнова. 1984. Т. 11. С. 130–170.
 139. Гидродинамические и теплофизические характеристики мощных подводных искровых разрядов / П. И. Царенко, А. Р. Ризун, М. В. Жирнов, В. В. Иванов. — Киев: Наук. думка, 1984. — 148 с.
 140. Методика расчѳта характеристик вещества в канале разряда электрогидравлических установок / О. М. Рыбка, А. Н. Щербак, А. Л. Хомкин, М. В. Жирнов // Физика и технология электрогидроимпульсной обработки материалов. — Киев: Наук. думка, 1984. С. 37–43.
 141. *Иванов В. В., Швец И. С., Иванов А. В.* Подводные искровые разряды. — Киев: Наук. думка, 1982. — 192 с.
 142. *Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортков В. Е., Хищенко К. В.* Уравнения состояния полимерных материалов при высоких плотностях энергии // Препринт ИВТАН № 6–358. — М., 1993. — 40 с.
 143. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. by S. P. Marsh. — Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
 144. *Nellis W. I., Ree F. H., Trantnor R. J., Mitchell A. C., Boslough M. B.* Equation of state and optical luminosity of denzene, polybutene and polyethylene shocked to 210 Gpa (2.1 Mbar) // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2769.
 145. *Выжол Ю. А., Гроднов В. М., Муленко И. А., Хомкин А. Л.* Равновесные свойства плазмы паров металлов с учѳтом взаимодействия молекулярных частиц // ТВТ. 1996. Т. 43, № 6. С. 853–866.
 146. *Вовченко А. И., Выжол Ю. А., Гроднов В. М., Муленко И. А., Хомкин А. Л.* Модельное уравнение состояния многокомпонентной плазмы паров металлов // Препринт ИИПТ НАН Украины, № 28. — Николаев, 1996.
 147. *Вовченко А. И., Муленко И. А., Соловей В. Б.* Расчѳт термодинамических величин плотных газов и слабо ионизованной плазмы с учѳтом трёхчастичных взаимодействий // ЖТФ. 1998. Т. 68, № 7. С. 130–132.
 148. *Вовченко А. И., Выжол Ю. А., Муленко И. А., Хомкин А. Л.* Термическое уравнение состояния и состав паров и плазмы паров воды // Докл. IV международной конференции «Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков» — СПб, 1996. С. 49–63.
 149. *Khomkin A. L., Mulenko I. A.* Chemical Model of dense Plasma. Thermodynamic and kinetic Properties // XIIITH Symposium on Physics of Switching Arc. V. 2. Invited Papers, Brno, 1998. P. 217–226.
 150. *Муленко И. А., Соловей В. Б., Хомкин А. Л.* Химическая модель неидеальной плазмы сложного состава // Докл. конф. ФНТП-98, Петрозаводск, 1998, Ч. 1. Т. 2. С. 454–457.
 151. *Муленко И. А., Соловей В. Б., Хомкин А. Л., Цурных В. Н.* О температурной зависимости вириальных коэффициентов в химически реагирующих системах // ТВТ. 1999. Т. 37, № 3. С. 518–521.
 152. *Выжол Ю. А., Муленко И. А., Хомкин А. Л.* Равновесные и кинетические свойства атомарно-мо-

- лекулярной плазмы // ИФЖ. 1999. Т. 72, № 3. С. 587–591.
153. Муленко И.А., Олейникова Е.Н., Соловей В.Б., Хомкин А.Л. Широкодиапазонная модель смеси для неидеальных газов и плазмы сложного состава с химическими реакциями // ТВТ. 2001. Т. 39, № 1. С. 13–25.
 154. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Части 1, 2. — М.: Мир, 1984.
 155. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1989.
 156. Гердт В.П., Тарасов О.В., Ширков Д.В. Аналитические вычисления на ЭВМ в приложении к физике и математике // УФН. 1980. Т. 130, № 1. С. 113–147.
 157. Бычков В.Л. Отталкивательный потенциал взаимодействия иона с нейтралом, восстановленный из данных о скорости дрейфа ионов в газе // ТВТ. 1982. Т. 20, № 4. С. 765–769.
 158. Гуцев Г.Л., Грязнов В.К., Фортков В.Е. Расчёт равновесного расстояния и энергии сродства к электрону молекулы Cs₂ дискретно-вариационным X_α — методом // ТВТ. 1980. Т. 18, № 4. С. 733–737.
 159. Недоступ В.П., Беккер М.Б. К расчёту термодинамических свойств смесей сжатых газов // ТВТ. 1980. Т. 18, № 6. С. 1168–1171.
 160. Никитин С.И., Островский В.Н., Прудов Н.В. Взаимодействие двух возбуждённых атомов водорода на больших расстояниях // ЖЭТФ. 1986. Т. 91, № 4. С. 1262–1269.
 161. Веселовская М.Ю., Соловьёв В.Р. Энергетические цены ионизации и возбуждения атомов в пучковой плазме смесей Ag/Xe и Ne/Xe // Физика плазмы. 1995. Т. 21, № 4. С. 344–349.
 162. Сабиров Р.Х. Новый подход к решению уравнения Шрёдингера. Ангармонический осциллятор // ЖЭТФ. 1996. Т. 109, № 5. С. 1519–1523.
 163. Калиткин Н.Н. О колебательных уровнях двухатомных молекул // ДАН. 1996. Т. 348, № 4. С. 471–474.
 164. Надыкто Б.А. Полуэмпирическая модель расчёта энергий состояний многоэлектронных атомов и ионов // 1993. Т. 163, № 9. С. 37–74.
 165. Северин В.И., Сапожников Ю.А., Цепляева А.В. и др. Исследование испарения никеля // ТВТ. 1993. Т. 31, № 5. С. 722–725.
 166. Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Шуров В.В. Динамическая сжимаемость расплавленных и охлаждённых металлов // ТВТ. 1995. Т. 33, № 2. С. 222–226.
 167. Трунин Р.Ф., Панов Н.В., Медведев А.Б. Ударная сжимаемость железа, алюминия и тантала при терапаскальных давлениях, полученных в лабораторных условиях // ТВТ. 1995. Т. 33, № 2. С. 329–331.
 168. Фортков В.Е., Ломакин Б.Н., Красников Ю.Г. Термодинамические свойства цезиевой плазмы // ТВТ. 1971. Т. 9, № 5. С. 869–878.
 169. Chabrier G., Potekhin A. Y. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas // Phys. Rev. E. 1998. V. 58, № 4. P. 4941–4949.
 170. Каклюгин А.С., Норман Г.Э. Уравнения состояния и ионизационного равновесия недебаевской плазмы // ТВТ. 1987. Т. 25, № 2. С. 209–217.
 171. Хомкин А.Л. Квазисвязанные электронные состояния и их локализация в плазме с сильным кулоновским взаимодействием // ТВТ. 1981. Т. 19, № 4. С. 673–679.
 172. Воробьёв В.С. О распределении электронов по энергиям и уравнения ионизационного равновесия в частично ионизованной плазме // ТВТ. 1975. Т. 13, № 2. С. 245–250.
 173. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 584 с.
 174. Potekhin A. Y. Ionization equilibrium of not hydrogen plasma // Phys. Plasmas. 1996. V. 3, № 11. P. 4156–4165.
 175. Волокитин В.С., Калиткин Н.Н. Статистические суммы водородоподобных ионов // Препринт ВЦММ АН СССР, № 11. — М.: 1991.
 176. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортков В.Е. Термодинамические свойства ударно сжатой плазмы в представлении химической модели // В кн. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина, А.И. Фунтикова. — М.: Наука, 2000.
 177. Мейсон С., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. — М.: Мир, 1972. — 280 с.
 178. Bergeon R. // Res. CNRS. 1958. V. 9. P. 171.
 179. Bergeon R., Ceshino F., Hennebute L., Vobar B. // Compt. Rend. 1955. V. 240, № 12. P. 1320.
 180. Лукин В.Ю., Семёнов А.М. Расчёт термодинамических свойств пара натрия методом исходных атомов на основе потенциалов межатомного взаимодействия // ТВТ, 1985, 23, № 3. С. 456–464.
 181. Елецкий А.В. «Экзотические» объекты атомной физики // Материалы конференции ФНТП-98, Ч.2. — Петрозаводск, 1998. С. 61–78.
 182. Nellis W.J., Mitchell A.C., van Thil M., Devine G.J., Trainor R.J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1480.
 183. Dick R.D., Kerley G.I. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5264.
 184. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях / В.Н. Зубарев, А.Д. Козлов, В.М. Кузнецов и др. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
 185. Жузовицкий Д.И. Термодинамика малых кластеров // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 10. С. 1962–1965.
 186. Khotkin A.L., Iakubov I.T., Khrapak A.G. Ionization Equilibrium, Equation of State, and Electric Conductivity of Partially Ionized Plasma // Transport and Optical Properties of Nonideal Plasma. — N.Y.: Plenum Press, 1995.
 187. Дубовицкий В.А., Красников Ю.Г., Павлов Г.А. Параметрический анализ термодинамических свойств среды с сильным межчастичным взаи-

- модействием // Физика плазмы. 1996. Т. 22, № 4. С. 367–371.
188. *Filinov V.S., Bonitz M., Fortov V.E.* High density phenomena in hydrogen plasma // JETP Letters. 2000. V. 72, № 5. P. 361–365.
189. *Nellis W.J., Weir S.T., Mitchell F.C.* Metallization of fluid hydrogen at 140 GPa (1,4 Mbar) / Strongly Coupled Coulomb Systems. — N.Y., L.: Plenum Press, 1998. P. 23.
190. *Фортвов В.Е., Терновой В.Я., Квитов С.В., Минцев В.Б., Николаев Д.Н., Пяллинг А.А., Филимонов А.С.* Электропроводность неидеальной плазмы водорода в мегабарном диапазоне динамических давлений // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, № 12. С. 874.
191. *Nellis W.J. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1480.; *DaSilva L.B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 438.
- © И.А. Муленко, Е.Н. Олейникова, А.Л. Хомкин

СЛЕТЕРОВСКИЕ МОДЕЛИ СРЕДНЕГО ИОНА ДЛЯ СОКРАЩЁННОГО ОПИСАНИЯ ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ В ЗАДАЧАХ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ГАЗОДИНАМИКИ

Большинство современных подходов к решению задач динамики плотной горячей плазмы основано на применении методов равновесной и неравновесной радиационной газодинамики плазмы (РГД и НРГД). Решение задач РГД и НРГД возможно только численными методами. Сложность этих задач, обусловленная большими объёмами вычислений, требует разработки сокращённых моделей горячей плазмы. При этом модели плазмы должны позволять рассчитывать как термодинамические характеристики (уравнения состояния), так и кинетические (спектральные пробеги излучения, источники излучения) в широкой области условий, поскольку в процессе эволюции систем плазма может быть как равновесной, так и неравновесной.

При использовании компьютерных вычислений целесообразно иметь расчётно-теоретическую схему для решения задач РГД и НРГД в *in line* технологии, в которой характеристики плазмы рассчитываются «локально» (в нужный момент времени и в нужной точке пространства) без обращения к внешним данным. Такая технология упрощает отладку численных кодов и повышает их надёжность, но требует от моделей экономичности вычислений.

В обзоре описан класс слетеровских моделей плазмы в приближении среднего иона (слетеровские МСИ), в котором использовано сокращённое описание как кинетических процессов, так и атомных данных. Для локального термодинамического равновесия (ЛТР) вывод уравнений слетеровских МСИ, как и всех квантово-статистических моделей плазмы, основан на теории функционала плотности. В условиях нарушения ЛТР уравнения МСИ выведены в диффузионном приближении из детальных уравнений химической радиационно-столкновительной модели кинетики (РСМ) для населённостей уровней ионов и переноса излучения. В этом приближении описание кинетических параметров плазмы в случае ЛТР совпадает с описанием в квазитермодинамической теории флуктуаций. Для области экстремальных состояний вещества и сильно неидеальной плазмы в слетеровских МСИ используется простейший учёт эффектов ионизации давлением в модели ионной сферы, близкий к квазиклассической ячеечной модели Томаса–Ферми.

В обзоре обсуждается связь класса слетеровских МСИ с более точными моделями плазмы. Приведены некоторые иллюстрации расчётов по МСИ термодина-

мических и кинетических параметров горячей плазмы и их сравнение с более детальными расчётами.

Класс слетеровских МСИ обладает высокой экономичностью вычислений, при приемлемой точности, и вполне пригоден для «каждодневных» расчётов сложных систем. Достоинством моделей является их общность и широта. Эти качества слетеровских МСИ являются причиной их широкого применения в численных кодах решения многомерных задач РГД и НРГД в физике лабораторной и астрофизической плазмы.

Обзор сделан по материалам открытых публикаций.

От простого к сложному.

Введение

Исследование свойств горячей плотной плазмы играет основную роль для решения широкого круга проблем, возникающих в астрофизике и физике лабораторной плазмы:

- в задачах классической астрофизики расчёта эволюции звёзд и спектра излучения звёздных атмосфер;

- при расчётах и конструировании мишеней инерционного термоядерного синтеза для лабораторных установок большой мощности (многоканальных лазерных установок, сильноточных электрических генераторов, мощных ускорителей тяжёлых ионов и др.);

- в задачах разработки и оптимизации схем лабораторных рентгеновских лазеров;

- при создании лабораторных источников ядерных излучений с использованием взаимодействия сверхинтенсивных ультракоротких импульсов лазерного излучения с твёрдыми телами и др.

С проблематикой этих задач можно ознакомиться¹⁾ по монографиям Зельдовича, Райзера (1966), Фортова, Якубова (1984), Франк-Каменецкого (1959), Иванова (1969), Михаласа (1982), Бибермана, Воробьёва, Якубова (1982), Элтона (1990) и обзорным статьям (см., Keone et al., 1993; Lindel, 1993; Spierman, De Groot,

¹⁾ Приведённые в данном обзоре ссылки не претендуют на полноту и лишь в некоторой степени (в соответствии с вкусами автора) отражают огромное количество работ в области исследований горячей плотной плазмы.

2001; Крюков, 2001; Летохов, 2002). Современное развитие исследований горячей плазмы широко обсуждается на регулярных международных конференциях, из которых отметим две:

— «Радиационные свойства горячей плотной плазмы» (*Radiative properties of Hot Dense Matter* — раз в два года в США с 1982);

— «Сильно связанные кулоновские системы» (*Strongly Coupled Coulomb Systems* — раз в два года в Европе и США с 1977).

К задачам физики «лабораторной» плазмы следует отнести и исследования взрывных процессов в оружейных лабораториях (США, СССР, Франция, Китай и др.), связанные с разработкой атомных и термоядерных зарядов. Исследования «термоядерной» плазмы в значительной степени обусловили развитие области физики высоких плотностей энергий в течение 1940–1980-х годов, когда проводились полигонные испытания. И именно в оружейных лабораториях в последние десятилетия возникли проекты сверхмощных импульсных установок для лабораторных исследований свойств горячей плазмы (проект лазерной установки NIF в США, лазерной установки MegaJoule во Франции, лазерной установки Искра-6 в России, электрофизической установки RBFA-Z в США, установки «Байкал» в России и др.). Создание таких установок необходимо как для исследования фундаментальных свойств вещества в области высоких плотностей энергий, так и для исследования прикладных задач мирного (лазерный термоядерный синтез — ЛТС) и оборонного характера (см. Tobin, Choate, Beller, 1992).

В 1940–1960-х годах масштабные экспериментальные исследования в области физики высоких плотностей энергий были доступны лишь ядерным державам и проводились в закрытых лабораториях при разработке термоядерного оружия. Однако, после создания лазеров и прогресса в конце 1970-х — начале 1980-х годов в создании многопучковых оптических лазерных установок с мощностью лазерного излучения в пучке до ~ 10 ТВт и длительностью импульса наносекундного масштаба, география теоретических и экспериментальных работ в области физики высоких плотностей энергий существенно расширилась. В настоящее время экстремальные условия по концентрации энергии и плотности вещества, достижимые в лабораторной плазме мощных импульсных установок различного типа, вполне сопоставимы с параметрами «термоядерной» плазмы. Это сделало возможным широкое проведение исследований в этой области в большом числе лабораторий. Особенно в последние годы в связи с созданием относительно недорогих лазерных установок нового поколения: — ультракороткой длительности и высокой мощности (пико- и фемто- лазеры).

Развитие экспериментальных исследований при высоких плотностях энергии, когда концентрация энергии в веществе достигает значений $\sim 10^{14}$ – 10^{16} эрг/г, а температура вещества — ~ 1 – 100 кэВ, потребовало разработки теоретических моделей плотной горячей плазмы. В таких экстремальных условиях вещество находится в высокоионизованном плазменном состоянии, плотность энергии плазмы сравнима с плотностью энергии излучения, и поэтому процессы взаимодействия вещества и излучения играют определяющую роль.

Большинство современных подходов к решению задач исследования плотной горячей плазмы основано на применении методов равновесной и неравновесной радиационной газодинамики плазмы (РГД и НРГД). В приближениях РГД и НРГД предполагается, что плотность плазмы достаточно велика для быстрой максвеллизации (по скоростям) электронного и ионного компонента, так что вещество можно описывать в приближении локального равновесия по поступательным степеням свободы. В то же время условия для излучения, которое возникает в среде за счёт процессов поглощения и рождения квантов, в горячей плазме, как правило, далеки от равновесных. Поэтому для описания переноса излучения необходим кинетический подход. В рамках приближений РГД и НРГД перенос излучения описывается уравнением для интенсивности излучения в приближении слабой дисперсии с равновесными или неравновесными источниками и стоками излучения.

Таким образом в задачах РГД для описания динамических явлений используются одновременно «термодинамические» величины (механическое и калорическое уравнение состояния вещества — УРС) и ряд кинетических величин (спектральная непрозрачность излучения, проводимость плазмы, скорости ядерных реакций и др.), которые рассчитываются в приближении локального термодинамического равновесия плазмы (ЛТР — термодинамическое равновесие поступательных и внутренних степеней свободы составляющих плазму частиц — ионов и электронов).

В задачах НРГД необходимо описание дополнительных кинетических величин — источников и стоков спектральной интенсивности излучения, связанных с неравновесностью распределения ионного компонента плазмы по внутренним степеням свободы. В «стандартных» моделях НРГД в области высоких температур, при которых степень ионизации плазмы достаточно велика, эти величины описываются в рамках радиационно-столкновительных моделей (PCM) кинетики плазмы для концентраций ионов и их возбуждённых состояний. В PCM кинетики горячей плазмы учитываются процессы ионизации, возбуждения (и обратные процессы) в реакциях неупругих столк-

новений ионов с электронами и фотонами среды. В приближении НРГД «термодинамические» величины (УРС) не являются равновесными.

Исторически основы РГД были заложены в начале 20-го века в астрофизике — науке об эволюции звёзд и звёздных систем. Подходы и методы астрофизических исследований процессов выделения энергии в ядерных реакциях, процессов переноса энергии излучением, взрывных процессов, процессов формирования эмиссионных и фраунгоферовых спектров звёздных атмосфер и корон являются основой современных теорий плотной горячей плазмы. Развитие и обобщение теорий РГД и НРГД, рождённых в астрофизических приложениях, для применений и исследований термоядерной и лабораторной плотной горячей плазмы обусловлено рядом обстоятельств:

- в отличие от астрофизических задач лабораторная плазма исследуется в более широком спектре составов и, как правило, является существенно многозарядной (состоит из элементов с большими Z , Z — атомный номер элемента);

- разнообразие исследуемых лабораторных мишеней (например, для проблем ЛТС) требует расчёта переноса излучения в существенно неоднородных (гетерогенных) системах;

- быстропротекающие процессы выделения энергии в «земных» мишенях приводят к нарушению термодинамического равновесия между веществом и излучением, между электронами и ионами плазмы;

- в области высоких температур и в плазме элементов с большими Z становятся существенными релятивистские эффекты;

- перенос энергии излучением в широком наборе разнообразных мишеней, разрабатываемых для проектов ЛТС, происходит при высокой плотности плазмы, когда плазма становится существенно неидеальной.

Перечисленные факторы являются определяющими для теории равновесных и неравновесных процессов в плазме, развития квантовой и статистической теории вещества, развития методов решения возникающих математических задач и моделей физической кинетики.

Уравнения РГД и НРГД весьма сложны. Практически возникающие задачи РГД и НРГД не имеют аналитических решений. Поэтому их решение связано с развитием численных методов исследования. Именно на этом пути, благодаря появлению электронных вычислительных машин с большой памятью и высоким быстродействием и развитию новых мощных математических методов, достигнут прогресс в решении задач РГД и НРГД и понимании принципиальных основ физических процессов формирования спектров излучения в горячей плазме в разнообразных случаях. Чрезвычайная вычислительная сложность и трудоёмкость

задач РГД и НРГД обусловлена необходимостью детального описания атомных данных, линейчатых спектров излучения и населённостей громадного числа состояний ионов, образующихся в горячей плазме. Математическая сложность решения уравнения переноса излучения в задачах РГД и НРГД обусловлена жёсткой кинетикой уравнений баланса энергии и населённостей уровней ионов, сильной спектральной зависимостью сечений фотопоглощения и, самое важное, большой пространственной областью взаимодействия — объёма, содержащего те точки среды, которые способны влиять друг на друга посредством обмена фотонами. Эти факторы делают одномерные задачи РГД и НРГД сравнимыми по сложности с многомерными задачами обычной газодинамики сплошной среды. Полномасштабное решение задач НРГД численными методами доступно лишь при использовании мощных вычислительных средств — суперкомпьютеров.

Следует отметить, что использование сложных вычислительных комплексов для решения задач РГД и НРГД и сложных, и объёмных физических моделей плазмы делает особенно актуальной проблему получения достоверных результатов расчётно-теоретического моделирования физических процессов в сложных системах. Эта проблема имеет три аспекта.

- Математический, связанный с проблемой гарантированности и достоверности численного решения и оценки его точности. Проблема обусловлена «экспериментальным» (в численном эксперименте) характером доказательства сходимости численного решения при отсутствии строгой оценки точности решения. Для задач РГД и НРГД проблема связана с необходимостью проведения расчётов на подробных пространственно-временных, частотных и угловых сетках при одновременном учёте громадного числа состояний и реакций в задачах НРГД. Оценки вычислительных затрат для доказательства сходимости решения в численных расчётах в простейших стационарных задачах НРГД показывают (Михалас, 1982), что проблема существенна даже для одномерных задач, не говоря о многомерных задачах, для которых проблема хорошо известна даже в случае обычной газодинамики («размерностная» катастрофа).

- Алгоритмический, связанный с увеличением времени на отладку и тестирование численных методик при увеличении сложности реализуемых физических моделей, использовании объёмных баз данных и др. Эта проблема особенно актуальна в связи с распространением большого количества разных компиляторов, непрерывным совершенствованием языков программирования и естественным стремлением авторов численных методик добиваться «безавостного» счёта как можно более широкого класса задач.

— Экономический аспект, связанный с проблемой увеличения времени и стоимости средств для верификации численных методик при использовании всё более полных и детальных физических моделей. Подразумевается необходимость постановки дорогих физических экспериментов и разработки сложных диагностических комплексов для физических измерений.

Отмеченные аспекты расчётно-теоретического моделирования задач РГД и особенно НРГД подчёркивают сложность проблемы получения надёжных и достоверных результатов при использовании численных методов их решения. Зачастую в численных расчётах с упрощёнными (или «сокращёнными») физическими моделями плазмы, являющимися более грубыми с теоретической точки зрения, можно получить более достоверные физические результаты. Именно по этой причине использование методов сокращённого описания плазмы и упрощённых моделей кинетики, достаточно «экономичных» по объёму вычислений и приемлемо точных для приложений находит широкое применение в современных исследованиях задач РГД и НРГД плазмы.

В настоящее время под теоретической моделью какого либо сложного процесса понимают приближённую, но хорошо определённую процедуру математического моделирования этого процесса. В применении к процессам в РГД и НРГД задача состоит в том, чтобы используя исходные физические модели описания термодинамических и кинетических величин для горячей плазмы, являющихся входными данными моделей РГД и НРГД, получить информацию о динамике исследуемой системы и её выходных параметрах (например, при расчёте мишеней ЛТС выходными данными задачи являются энерговыделение в системе за счёт термоядерных реакций, спектр выходящего рентгеновского излучения, кинетическая энергия разлетающейся плазмы после взрыва мишени и др.).

Обычно выделяют пять этапов разработки и применения общих теоретических моделей (Попл, 2002):

— целевая точность: при формулировке модели надо добиваться воспроизведения и предсказания результатов в пределах экспериментальной точности расчётных величин;

— формулировка: приближённая математическая модель должна обладать, насколько это возможно, свойствами полноты и общности;

— реализация: сформулированный метод должен быть реализован в такой форме, которая позволяет получать результаты за разумное время и с разумными вычислительными затратами. В настоящее время это подразумевает создание эффективных и удобных в использовании компьютерных программ;

— проверка адекватности: модель должна соответствовать известным экспериментальным фактам, чтобы определить, соответствует ли она целевой точности. При оценках количественной точности требуется разработка статистических критериев для сравнения модельных теоретических результатов с экспериментальными данными;

— предсказание: если модель выдерживает проверку на адекватность в соответствии с выбранными критериями, то её можно использовать для применения к тем задачам, решение которых не найдено или вызывает разногласия.

Если в модели используются только фундаментальные физические законы и постоянные, то говорят, что модель построена из первых принципов. Если были введены некоторые параметры, получаемые путём подгонки под какие либо экспериментальные данные, то модель является полумпирической.

Приведённые критерии и определения взяты из области разработки квантово-химических моделей вещества, но они имеют общее значение. В данном обзоре мы касаемся только одного аспекта проблемы разработки моделей РГД и НРГД — связанного с формулировкой упрощённых физических моделей кинетики плазмы, которые облегчают лишь три из отмеченных этапов: этап целевой точности, этап формулировки модели с достаточно широкими свойствами общности и полноты и, частично, этап реализации. При этом мы изложим физические аспекты этих моделей и используемые приближения при их формулировке, не обсуждая вопросов реализации моделей в компьютерных кодах.

Сложность задач РГД и НРГД давно осознана в классических проблемах астрофизики и физики горячей плазмы — задачах расчёта эмиссионных и фраунгоферовых спектров излучения. Поэтому для их исследования широко используются приближения, основанные на сокращённом описании как кинетических процессов, так и атомных данных.

В наиболее «сокращённом» методе решения задач РГД перенос излучения описывается в приближении полного локального термодинамического равновесия (ПЛТР). В приближении ПЛТР предполагается термодинамическое равновесие всех компонентов плазмы: ионов, электронов и излучения. Это приближение широко используется для настоящего времени для расчётов переноса энергии излучением в оптически толстых неоднородных системах. В приближении ПЛТР локальные характеристики плазмы строго определены: они равновесны. Перенос энергии излучением, играющий основную роль в горячей плазме, описывается средним по «росселанду» пробегом излучения, являющимся интегральной характеристикой равновесных спектральных

пробегах излучения по поглощению и рассеянию. Росселандов пробег учитывает зависимость пробега квантов излучения от частоты (см. Зельдович, Райзер, 1966; Михалас, 1982).

Целевая точность, требуемая от физических моделей плазмы для задач РГД в ПЛТР приближении, состоит в создании моделей широкодиапазонных УРС и моделей расчёта средних пробегах излучения (в модифицированном ПЛТР приближении кроме средних росселандовых требуются ещё и средние планковские пробеги излучения). В принципе эти величины могут быть получены из экспериментов. Однако цель состоит в том, чтобы получать их расчётным путём. В настоящем томе представлены теоретические и полуэмпирические модели горячей плазмы для расчёта этих величин (в основном УРС) и обсуждены главные физические проблемы на пути создания таких моделей из первых принципов (см. статьи И.Л. Иосилевского, В.П. Копышева и др.; А.Л. Хомкина и др. в настоящем томе).

Для многих практических задач РГД в приближении ПЛТР имеющихся расчётных и экспериментальных данных вполне достаточно для создания «оцененных» баз данных по УРС и пробегам излучения. Подход, основанный на накоплении расчётов и обновлении баз данных, широко используется, но он не обладает свойством достаточной общности и полноты. Действительно, при исследованиях, например, смесей веществ, не содержащихся в базе данных, все расчёты необходимо проводить заново. Поэтому желательно иметь расчётную модель УРС и пробегах излучения с большей степенью общности и полноты («универсальная» модель), возможно за счёт некоторой потери точности. В приближении ПЛТР модели УРС и пробегах излучения являются независимыми характеристиками вещества. Для их расчётов используются разные подходы и физические модели (для УРС обычно требуются более точные приближения, что связано с необходимостью корректного учёта неидеальности плотной плазмы). Однако при широком использовании компьютерных вычислений целесообразно иметь единую расчётно-теоретическую схему этих характеристик, позволяющую осуществить этап реализации модели (результаты за разумное время и с приемлемыми вычислительными затратами). Более того, существует даже крайняя точка зрения, в которой утверждается, что модели УРС горячей плазмы бесполезны, если они не позволяют рассчитывать непрозрачность излучения в плазме (Zimmerman, More, 1980).

Остановимся на проблемах расчёта средних пробегах излучения (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). Для слабонеидеальной плазмы спектральный пробег излучения определяется следующими элементарными процессами: поглощением

в линиях (дискретно-дискретные переходы — dd-переходы), континуумах (дискретно-непрерывные переходы — dc-переходы), тормозным поглощением (непрерывно-непрерывные переходы — ss-переходы) и рассеянием квантов (упругим — когерентным, и неупругим — комптоновским). Сечения поглощения за счёт разных процессов существенно зависят от частоты: например, для dc- и ss-переходов пробег квантов обратно пропорционален кубу их частоты. Средние пробеги вычисляются взвешенным интегралом от спектральных пробегах (для росселандовых пробегах — с весовой функцией Росселанда, для планковских сечений — с функцией Планка) с характерной спектральной шириной весовой функции порядка температуры излучения. Даже при ясных физических предположениях модели расчёта спектральных характеристик плазмы, техническая проблема расчёта средних пробегах в широкой области изменения параметров плазмы и её составов остаётся весьма сложной. Это в первую очередь связано с расчётом спектральных сечений огромного числа линий, число которых в многозарядной плазме может составлять $\sim 10^6$ – 10^9 dd-переходов, и необходимостью учёта разнообразных механизмов уширения уровней. Для «точного» расчёта этих сечений требуется детальный расчёт энергетической структуры ионов, сил осцилляторов, профилей контуров поглощения линий, состава плазмы и др. Вместе с тем очевидно, что чувствительность средних пробегах к параметрам усредняемых спектральных сечений является ослабленной. Действительно, при усреднении спектрального пробега сдвиг сечений (например, dd-переходов) в пределах, много меньших температуры излучения, слабо влияет на значение среднего пробега. Этот факт можно использовать для создания экономных, универсальных и приемлемо точных моделей расчёта непрозрачностей. При таком подходе можно ограничить целевую точность модели, но расширить её общность и облегчить численную реализацию.

Приближение ПЛТР неприменимо для решения задач РГД, в которых полная оптическая толщина плазмы не слишком велика. Эта ситуация реализуется в большинстве исследований лабораторной плазмы на лазерных установках и для всех систем вблизи границ плазмы. Поэтому в более детальном подходе к задачам РГД горячей плазмы используется отмеченное выше приближение ЛТР, в котором учитывается спектральный состав излучения. В приближении ЛТР лучистый перенос энергии излучения описывается спектральной интенсивностью излучения. В этом приближении пространственная область энергетической взаимосвязи термодинамических параметров плазмы, определяемая характерным пробегом квантов, зависит от частоты квантов и спектральной плотности энергии излучения. Из-за существен-

ной зависимости пробега квантов в горячей плазме от частоты, влияние излучения на параметры плазмы может простирается на большие расстояния, заметно изменяя газодинамическое движение ограниченной плазмы. Особенно велико влияние неравновесности спектра излучения на движение оптически тонких сред, в которых ПЛТР-приближение полностью не применимо.

Использование приближения ЛТР в задачах РГД является абсолютно необходимым, если в качестве целевой точности формулируется задача сопоставления расчётных и экспериментальных спектров изучаемой системы. Такая задача естественна, потому что спектр выходящего из плазмы рентгеновского излучения несёт важную информацию о физике процессов в плазме, благодаря способности излучения выходить из внутренних слоёв. При этом излучение в непрерывном спектре несёт информацию о глубоких областях плазмы, а линейчатое излучение более чувствительно к поверхностным условиям. В частности — к величине скорости и ускорения вещества из-за доплеровского сдвига резонансных линий. В настоящее время измерения спектров рентгеновского излучения (РИ) горячей плазмы в рентгеновском диапазоне энергий квантов возможны с весьма высоким спектральным, временным и пространственным разрешением. Поэтому и от теоретических моделей РГД, вообще говоря, требуется высокая точность расчёта спектра РИ. Однако для целей предварительного исследования динамики плазменных систем можно сузить целевую точность моделей РГД, рассчитывая спектры излучения с ограниченной точностью. В частности для экспериментов, в которых измерения спектров рентгеновского излучения проводятся диагностиками с низким спектральным разрешением.

По спектру выходящего РИ плазменные системы можно разделить на два класса: системы с большим вкладом линейчатого излучения в интегральный спектр и системы с относительно низким вкладом линейчатого излучения. В общем случае граница между этими классами зависит от плотности, температуры и состава плазмы. При достаточно высоких температурах, когда ионный состав плазмы относительно прост (плазма состоит из ионов с малым числом связанных электронов) все системы принадлежат классу с малым числом линий в спектре излучения. К такому классу относятся многие астрофизические системы, плазма которых в основном состоит из водорода и гелия с низкой примесью остальных элементов. Для этого класса систем можно снизить требования к точности модели РГД, если интересоваться основной задачей — описанием «энергетического» влияния переноса энергии излучением. Действительно, в этом случае лучистый теплообмен определяется переносом энергии в континуумах и деталь-

ное описание энергетической структуры линий (их положения и профиля контура поглощения) для этих задач, вообще говоря, не требуется. Такая ситуация реализуется, например, в астрофизической задаче Милна о расчёте спектра излучения оптически толстой среды при ЛТР. Естественно, что для оптически тонкой горячей плазмы требования к точности модели РГД более высоки. В частности, для описания интегральной излучательной способности лабораторных плазменных мишеней точность расчёта сил осцилляторов для dd-переходов должна быть по-прежнему высока, хотя высокая спектроскопическая точность расчёта самой энергии dd-перехода не требуется. Эти качества спектров РИ горячей плазмы обусловлены весьма малой спектральной шириной линий dd-переходов (для доплеровского механизма уширения линий в плазме, являющегося в большинстве систем основным, отношение ширины $\Delta\nu_{ij}$ линии dd-перехода с энергией ν_{ij} к температуре в энергетических единицах имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta\nu_{ij}}{T} = 0,033 \sqrt{\frac{(\nu_{ij})^2}{A \cdot T \cdot mc^2}}, \text{ где } A — \text{ атомный вес иона).}$$

Для систем с большим вкладом линейчатого излучения в интегральный спектр РИ в ряде случаев также можно снизить требования к точности модели РГД для описания спектра излучения. К таким случаям относятся задачи расчёта влияния лучистого переноса энергии на динамику плазмы, в которой спектр линейчатого излучения характеризуется большим количеством близко расположенных сильно перекрывающихся линий излучения в dd-переходах. Подобная ситуация характерна для плазмы сложного состава элементов с большими Z при условиях, когда плазма состоит из ионов с большим числом связанных электронов. В этом случае благодаря сильному перекрытию контуров большого числа линий с близкими энергиями dd-переходов возможна разработка моделей расчёта спектральных сечений фотопоглощения в горячей плазме, основанных на статистическом подходе. Некоторые из таких моделей описаны ниже. Статистические модели учёта множества dd-переходов в спектральных пробегах излучения в горячей многозарядной плазме являются одними из основных, используемых в задачах РГД для расчётов переноса излучения. При использовании статистического подхода для описания кинетических характеристик плазмы целевой точностью моделей РГД является задача расчёта интегральных характеристик динамики плазмы в условиях лучистого переноса энергии излучением. Задача детального исследования спектра излучения, как правило, не ставится, а ставится более ограниченная задача описания спектра излучения в «крупнозернистом» приближении. Для этих це-

лей, как и в приближении ПЛТР, можно создать экономичные, универсальные и приемлемо точные модели РГД.

В настоящее время для расчётов спектральных пробегов излучения широко используются различные статистические модели вещества. В слабонеидеальной плазме наибольшей точностью обладают модели, основанные на детальных квантовых расчётах сечений фотопоглощения в изолированных ионах и прямых расчётах тепловых средних по гиббсовскому ансамблю. Эти модели основаны на химической модели плазмы для расчётов равновесного состава с учётом плотностных поправок. Для сильно неидеальной плазмы наибольшее распространение получили квантово-статистические модели вещества в приближении среднего иона (Green, 1964; Никифоров, Уваров, 1965; Rozsnyai, 1972). Широкий класс этих моделей (моделей среднего иона — МСИ, в иностранной транскрипции — ААМ — *average-atom model*) разработан на основе обобщения вариационного подхода теории функционала плотности (ТФП), первоначально предложенного для исследования атомных (Kohn, Hohenberg, 1964; Kohn, Sham, 1965) и термодинамических характеристик многоэлектронных систем (Mermin, 1965). Обзору квантовых МСИ (КМСИ) и их современных экономичных версий — слетеровских МСИ (Zimmerman, More, 1980) посвящена значительная часть данной работы. Разработка КМСИ восходит к сферической ячеечной модели плазмы с квазиклассическим описанием самосогласованного поля — модели Томаса–Ферми (Thomas, 1927; Fermi, 1927) для горячей плотной плазмы (Slater, Krutter, 1935; Mayer, 1948; Feynman, Metropolis, Teller, 1949). В современных работах ячеечное приближение используется в комбинации с квантовой теорией самосогласованного поля (Rozsnyai, 1972; Liberman, 1979, 1982; Никифоров, Новиков, Уваров, 1979, 1983; Dharma-Wardana, Perrot, 1982; Cauble, Blaha, Davis, 1984 и др.). Ограниченная точность приближения МСИ и сферической ячеечной модели плазмы позволяет при разработке моделей этого класса использовать упрощённые квантовые расчёты структуры ионов, основанные на водородоподобном приближении в теории атома. Первые упрощённые МСИ (слетеровские МСИ) введены в теорию плотной горячей плазмы в работах Stromgren (1932, 1933, 1937) Chandrasekhar (1939) и детально изучались Mayer (1948) и Green (1964). В настоящее время в слетеровских МСИ широко используется водородоподобная модель изолированных ионов с универсальными матрицами экранировочных констант (More, 1982; Perrot, 1989; Faussurier, Blancard, Decoster, 1997).

В действительности условия применимости приближения ЛТР для решения задач описания динамики плотной плазмы оказываются очень

ограниченными (например, если говорить о характерной $\sim 10\text{--}20\%$ точности описания спектра выходящего из плазмы излучения). Дело в том, что условия применимости ЛТР приближения (равновесный состав плазмы) локально справедливы, если частота неупругих электрон-ионных столкновений ν_C превышает частоту радиационных столкновений ν_R : $\nu_C \gg \nu_R$. Только в этом случае можно полагать, что коэффициенты поглощения и излучения квантов зависят от локальных параметров плазмы. Выполнение этого условия зависит от состава плазмы, её плотности и температуры и интенсивности излучения. Поскольку частота радиационных столкновений пропорциональна четвёртой степени заряда ионов плазмы — $\nu_R \sim \langle Z \rangle^4$, а частота электрон-ионных столкновений ν_C пропорциональна плотности электронов и размеру ионов, $\nu_C \sim n_e^* \sigma_{ei} \sim n_e^* \langle r_i \rangle^2 \sim \langle Z \rangle^{-2}$, то степень нарушения ЛТР, при фиксированной плотности электронов, определяется отношением: $\nu_R/\nu_C \sim \langle Z \rangle^6$. Видно, что это отношение стремительно увеличивается с увеличением $\langle Z \rangle$. В практических задачах плотность граничных областей плазмы, определяющих спектр РИ, обычно мала, и поэтому условия применимости ЛТР приближения не выполняются. Даже в астрофизических задачах, которые имеют дело с относительно простой водородно-гелиевой плазмой, условия нарушения ЛТР приближения реализуются не только в короне звёздных атмосфер, но и в более глубоких слоях фотосфер, где плотность плазмы достаточно велика (Михалас, 1982).

Качественная и количественная картина формирования спектров излучения в горячей плазме, при условиях нарушения ЛТР (условиях НЕЛТР), для слабонеидеальной плазмы даётся РСМ кинетики (Bates, Damgaard, 1949). В плазме, при взаимодействии излучения с веществом, энергия может выводиться из поля излучения или поступать в него за счёт разных физических процессов. При этом основную роль играет взаимодействие излучения с электронами плазмы, так как за счёт малой массы электроны испытывают максимальное ускорение в поле электромагнитной волны. Для физического анализа целесообразно различать процессы «истинного» поглощения и излучения фотонов и процессы рассеяния. При рассеянии энергия фотона не превращается в кинетическую энергию частиц плазмы. В противоположность этому в процессах «истинного» поглощения фотоны исчезают, а их энергия превращается в тепловую энергию частиц. В процессах рассеяния локальная энергетическая мощность испускаемого при рассеянии излучения зависит от интенсивности рассеиваемого излучения и слабо связана с локальными значениями термодинамических параметров плазмы. Напротив, при поглощении

энергия фотонов непосредственно превращается в тепловую кинетическую энергию частиц, и эти процессы тесно связаны с локальными термодинамическими свойствами вещества. Процесс, обратный поглощению — тепловое излучение — превращает энергию, запасённую в среде в виде тепла, непосредственно в излучение. Поэтому процессы поглощения и теплового излучения способствуют установлению локального равновесия между веществом и излучением.

Типичным процессом рассеяния является процесс комптоновского рассеяния при столкновении фотона со свободным электроном. В этом процессе изменение направления и частоты при рассеянии описывается функцией перераспределения, а передача энергии фотона веществу незначительна. Другой пример — процесс резонансного рассеяния. В этом процессе электрон, находящийся в связанном состоянии, возбуждается фотоном на верхний уровень иона, который распадается обратно с излучением фотона.

Типичным процессом поглощения является процесс фотоионизации, в котором фотон гибнет, а избыток его энергии над энергией связи переходит к фотоэлектрону. В результате упругих столкновений энергия фотоэлектрона поступает в общий тепловой резервуар. В обратном процессе — радиационной рекомбинации — электрон захватывается на связанный уровень с рождением фотона, притом энергия фотона отбирается от теплового резервуара свободных электронов. Путём этих процессов осуществляется двусторонний обмен энергией между полем излучения и тепловой энергией, запасённой в веществе. Аналогичным является процесс тормозного поглощения и излучения фотонов.

Наряду с этими процессами в плазме проходят «смешанные» радиационно-столкновительные процессы. Например, фотовозбуждение иона при переходе электрона из нижнего связанного состояния в верхнее с последующим девозбуждением верхнего состояния при неупругом столкновении с электроном (ударное тушение возбуждения). При этом фотон гибнет, а разность энергий уровней превращается в тепловую энергию плазмы. Аналогичным процессом является фотовозбуждение иона с последующей ударной ионизацией, процесс ударной (тройной) рекомбинации с последующим спонтанным излучением фотона и др. Полную картину совместного действия радиационных и столкновительных процессов в плазме одновременно с процессами переноса излучения и даёт РСМ кинетики плазмы. В этой модели уравнения баланса населённостей уровней ионов учитывают все возможные переходы между уровнями ионов в приближении статистической независимости изменения населённостей ионов за счёт радиационных и столкновительных реакций, а источники и стоки

в уравнении переноса излучения учитывают процессы рождения и гибели фотонов за счёт радиационных процессов.

В стандартной РСМ кинетики используется упрощающее предположение о том, что профили сечений поглощения и излучения фотонов в радиационных процессах (dd, dc) являются совпадающими. Это предположение, введённое в теорию переноса излучения (Биберман, 1947), называется приближением полного перераспределения по частотам. Оно означает, что вероятность испускания поглощённых квантов не зависит от предыстории возбуждения, а определяется населённостью излучающих уровней ионов и контуром линии. Рассеяние фотонов в приближении полного перераспределения по частотам полностью некогерентно, поскольку фазовые соотношения между входящими и выходящими волновыми пакетами электромагнитного поля разрушены влиянием уширяющих столкновений. Такое предположение справедливо, если при фотовозбуждении ионов частые соударения с уширяющими частицами приводят к блужданию «спектрально» возбуждённых частиц в пределах контура линии, и память о частоте фотона, который поглотил ион к моменту спонтанного испускания фотона, полностью исчезает. В общем случае источник испускания фотонов должен быть охарактеризован спектральной плотностью возбуждённых ионов (аналогом спектральной интенсивности излучения), которая определяет долю ионов, способных испускать фотон определённой частоты. Соответствующее приближение — частичного перераспределения по частотам (Unno, 1952; Hammer, 1962; Михалас, 1982; Махров, Сечин, Старостин, 1990) — существенно более сложное и практически используется лишь в сильно упрощённых моделях вещества.

В качественно изложенной выше «химической» кинетической модели горячей плазмы уравнение переноса излучения требуется решать совместно с уравнениями РСМ кинетики населённостей уровней ионов. Уравнения РСМ кинетики обычно полагаются локальными, то есть пробеги ионов в плазме полагаются малыми по сравнению с пробегами фотонов. Чрезвычайная вычислительная сложность подобных моделей НРГД, как и в случае моделей РГД, также потребовала развития сокращённых методов описания и упрощённых кинетических моделей среды. В данном обзоре мы достаточно подробно опишем лишь одну из таких моделей — неравновесную слетеровскую МСИ (Бельков, Гаспарян, Кочубей, Митрофанов, 1996; Dalot, Faussurier, Decoster, 1998; Faussurier, Blancard, Berthier, 2001; Гаспарян, Горшихин, 2003). Эта модель для задач НРГД основана на «статистических» уравнениях РСМ кинетики для средних заселённости уровней ионов (по неравновесному ансамблю связанных электронов) и уравнениях пере-

носа излучения, в которых используются статистически усреднённые источники и стоки излучения. В локальных РСМ кинетики плазмы подобный подход, апеллирующий к модели неравновесного неоднородного электронного газа используется достаточно давно (Post, Jensen, Tarter, Grasberger, Lokke, 1978; Rosen, Phillion, Rupert et al., 1979; Itoh, Yabe, Kiyokawa, 1987 и др.). В слетеровских МСИ эксплуатируется важное свойство систем, близких к идеальным, — статистическая независимость вероятностей заполнения энергетических уровней. Это свойство неплохо выполняется для вероятностей чисел заполнения электронных оболочек многозарядных ионов при ЛТР и для условий близких к ЛТР.

В обзоре также кратко отмечены некоторые новые статистические подходы к РСМ кинетики в условиях НЕЛТР, развиваемые в последние годы (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1997; Harte, More, Zimmerman, Libby, Graziani, Fournier, 1998; Faus-surier, More, 2000).

Разработка различных НЕЛТР моделей горячей плазмы, также как и ЛТР моделей, в значительной степени определяется целями исследований. Так, в случае моделей НРГД для количественных расчётов схем лабораторных рентгеновских лазеров требуются детальные РСМ кинетики плазменной активной среды, в которых энергетическая структура ионов описывается с спектроскопической точностью (см., например, Элтон, 1990; Гаспарян, Стариков, Старостин, 1998). Более того, иногда использование балансного приближения РСМ кинетики при расчётах плазменной активной среды лабораторных рентгеновских лазеров оказывается недостаточным (Гаспарян, Герасимов, Старостин, Суворов, 1994; Гулов, Держиев, Жидков и др., 1992).

Теоретические модели с детальными РСМ кинетики являются индивидуальными. Их применение связано с использованием баз атомных данных. Из-за вычислительной сложности решения задач НРГД, в которых требуется детальное описание РСМ кинетики населённостей уровней ионов, для сокращения вычислений применяются вспомогательные приёмы. Они основаны на «геометрическом» упрощении решаемых задач, использовании вспомогательных расчётов параметров плазмы в грубой постановке, разработке приближённых методов совместного решения уравнения переноса излучения и уравнений РСМ кинетики. К подобным приёмам относятся:

- «нульмерное» приближение, в котором уравнения кинетики решаются для средних параметров плазмы (плотности и температуры);

- приближение квазистационарности, в котором детальные РСМ кинетики и уравнение переноса излучения решаются для «замороженных» газодинамических параметров среды;

- приближённое решение уравнения переноса: метод вероятностей вылета фотонов для неподвижной (Биберман, 1947) и движущейся плазмы (Соболев, 1957) и др.

К недостаткам подобных подходов следует отнести многоэтапность «технологии» решения задач НРГД этими средствами. Она требует аккуратной организации разнотипных программ, надёжного формирования баз данных, согласования форматов данных разных кодов, разработки средств и критериев выделения подсистем, сеточных переинтерполяций и др.

В данном обзоре мы уделяем основное внимание более грубым моделям кинетики плазмы. Целью получения таких моделей для задач РГД и НРГД является разработка универсальных моделей возможно большей общности и полноты, экономных в реализации и обладающих приемлемой точностью расчёта кинетических и динамических свойств плазмы с учётом влияния на них процессов переноса энергии излучением. Такие модели удобны для проведения *in-line* расчётов задач РГД и НРГД. Задача детального описания спектра излучения плазмы не ставится, а ставится более ограниченная задача описания спектра излучения в крупнозернистом приближении. Такой подход, насколько нам известно, реализован в известном численном коде LASNEX (Lokke, Grasberger, 1977; More, 1981; More, Zimmerman, 1983), предназначенном для решения широкого круга задач, возникающих в проблеме ЛТС. Достаточно чётко идеология разработки моделей для «каждодневных» расчётов в *in-line* технологии сформулирована в работах 1980-х годов (Zimmerman, More, 1980; More, Warren, Young and Zimmerman, 1988). Необходимость создания подобных моделей диктуется тем фактом, что в практических задачах расчёта характеристик лабораторной плазмы в процессе эволюции сложных систем состояние вещества и излучения в среде изменяется от равновесного до сильно неравновесного. При этом параметры плазмы таковы, что требуется разработка моделей, учитывающих сильную неидеальность плазмы в экстремальных условиях.

Обзор построен следующим образом. В п. 1 описана экономичная универсальная модель изолированных ионов. Модель основана на учёте электростатического взаимодействия с помощью экранировочных констант. Модели такого типа широко используются в приближённых расчётах, начиная с зарождения квантовой механики (Slater, 1930; Sommerfeld, 1934; Mayer, 1948; Layzer, 1959). Приведены параметры водородоподобных слетеровских моделей ионов — СММ (More, 1982) и новой СММ — НСММ (Fausurier, Blancard, Decoster, 1997), оптимизированные по данным атомных расчётов. Физические основы моделей этого типа поясняются с использованием

вариационной теории функционала плотности (ТФП). В настоящее время ТФП является основой большинства приближённых квантовых моделей в атомной и статистической физике.

В п. 2 описаны модели неидеальной горячей плотной плазмы, основанные на ТФП для равновесных статистических ансамблей. Приближение самосогласованного поля в ТФП является основой для построения квантово-статистических моделей вещества в физике высоких плотностей энергий. На основе обобщения квазиклассической модели Томаса–Ферми, дан вывод уравнений слетеровских МСИ, учитывающих дискретную структуру уровней в самосогласованном потенциале при учёте электростатического взаимодействия с помощью экранировочных констант. Описан класс экономичных слетеровских МСИ, предложенных в работе (Zimmerman, More, 1980). За счёт использования дискретной структуры уровней в слетеровских МСИ качественно учитывается влияние оболочечных эффектов на характеристики плазмы. Ионизация давлением учитывается феноменологической зависимостью параметров ионов от размеров ячеек. Отмечены варианты полумпирических «универсальных» уравнений состояния, предложенных в работе (More, Warren, Young, Zimmerman, 1988) и обсуждены способы выбора параметров МСИ для их использования.

В п. 3 рассмотрена более детальная модель горячей плазмы, которая вводится при уточнении вида функционала в ТФП и приводит к уравнениям Саха–Больцмана в «химических» моделях идеальной плазмы. Описаны методы приближённого вычисления статсумм для водородоподобных слетеровских моделей изолированных ионов и ряда термодинамических и кинетических величин (УРС, степени ионизации). На основе этих вычислений поясняется связь МСИ с химическими моделями плазмы. Отметим, что химические модели плазмы, использующие общий метод выделения «физических» частиц (Хилл, 1960; Эбелинг, Крефт, Кремп, 1979, 1988) и концепцию изменения «вероятностей заселенностей» уровней в неидеальной плазме (Mihalas, Hummer, 1988; Хомкин, Воробьёв, Муленко, Олейникова, 2001) подробно описаны в статьях данного тома. В п. 3 в рамках диффузионного приближения рассмотрено «обоснование» квазитермодинамической теории флуктуаций в ячейных моделях плазмы. Приведены выражения для равновесных («статических») корреляций заселенностей электронных оболочек в приближении МСИ. Кратко описаны альтернативные экономичные подходы к расчёту статсумм и флуктуаций кинетических характеристик, основанные на технике расчётов идеальных статсумм с использованием рекурсивных вычислений (Bar-Shalom, Oreg, Goldstein, Shvarts, Zigler, 1989).

В п. 4 рассмотрено применение слетеровских МСИ для расчётов пробегов излучения в равновесной плазме. Для вычисления спектральных пробегов используется диффузионное приближение квазитермодинамической теории флуктуаций в слетеровских МСИ с учётом «статических» корреляций флуктуаций чисел заполнения (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997). Дан краткий обзор методов расчёта спектральных пробегов в ячейных КМСИ и альтернативных подходах (модели UTA: Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1988; модели STA: Bar-Shalom, Oreg, Goldstein, Shvarts, Zigler, 1989). Приближённые подходы иллюстрируются численными расчётами. Показано, что точность вычисления средних пробегов фотонов в слетеровских МСИ конкурентно способна с более скрупулёзными расчётами в КМСИ.

В п. 5 приведены уравнения РСМ кинетики в плазме для слетеровских моделей изолированных ионов. В диффузионном приближении для многомерных вероятностных процессов (Ван-Кампен, 1990) дан вывод уравнений Фоккера–Планка для плотности распределения вероятностей заселенностей электронных оболочек ионов в пространстве конфигураций. Полученные уравнения учитывают как статические корреляции флуктуаций, так и динамические (неравновесные), обусловленные нарушением детального равновесия в условиях НЕЛТР. Отмечены трудности обобщения слетеровских МСИ для условий сильного НЕЛТР. Особенности неравновесной кинетики средних заселенностей уровней ионов иллюстрируются расчётами в локальном приближении.

В п. 6 приведены результаты численного моделирования характеристик равновесной и неравновесной плазмы в приближении слетеровских МСИ на примере классической задачи Милна. Цель расчётов — иллюстрация влияния неравновесной кинетики на спектры РИ многозарядной плазмы и оценка масштаба неточности приближения МСИ, связанного с приближённым учётом реабсорбции линейчатого излучения при использовании статистических контуров линий dd-переходов.

В Приложении 1 дана сводка квазиклассических интерполяций кинетических коэффициентов для РСМ в слетеровских МСИ. В Приложение 2 вынесено рассмотрение РСМ кинетики простейших моделей «ионов» (одна и две оболочки невзаимодействующего электронного газа) для иллюстрации особенностей приближения МСИ в условиях НЕЛТР.

Результаты численных расчётов, приведённые в обзоре, получены по программам CC-9 (Воинов и др., 1993; Gasparyan et al., 1996) и AVI-L (Гаспарян, Горшихин, 2003) решения нелокальных и локальных задач НРГД.

Многие вопросы, вскользь затронутые в данном обзоре, более подробно изложены в других статьях данного тома приложений:

— по вариантам эмпирических и первопринципных уравнений состояния плазмы — в статье В.П. Копышева, А.В. Медведева, В.В. Хрусталева;

— по способам построения химических моделей плазмы на базе физических моделей — в статьях И.Л. Иосилевского и И.А. Муленко, Е.Н. Олейниковой, А.Л. Хомкина;

— по различным аспектам теории флуктуаций потенциала в плазме — в статье А.И. Демуры.

Материалы этих статей существенно дополняют данный обзор и дают более полное представление об основных физических приближениях теории среднего поля и месте слетеровских МСИ среди огромного количества разнообразных подходов для построения термодинамических и кинетических моделей неидеальной плазмы.

II.1. Слетеровская водородоподобная модель изолированных ионов

Современная квантовая теория многих тел широко используется для расчётов структуры изолированных атомов и ионов (см., например, Марч, Янг, Сампантхар, 1969). В атомных расчётах применяется широкий арсенал теоретических методов:

— прямые вариационные методы, основанные на принципе Релея-Ритца (Бете, Солпитер, 1960);

— квазиклассический метод Томаса-Ферми (см. Ландау, Лифшиц, 1974; Марч, 1987) и его обобщения;

— метод самосогласованного поля Хартри (Hartree, 1930; см. Хартри, 1960);

— вариационные методы самосогласованного поля Хартри-Фока (Fock, 1932; Юцис, 1959; см. Собельман, 1963; Froese-Fischer, 1976; Cowan, 1981);

— $X-\alpha$ метод Слетера (Slater J.C., 1951);

— метод оптимального эффективного потенциала (Talman, Shadwick, 1976);

— прямой вариационный метод параметрического потенциала (Klapisch, 1971);

— вариационные многоконфигурационные методы Дирака-Фока и Дирака-Фока-Слетера (см. Grant, 1970; Grant, Harry, 1988; Никифоров, Новиков, Уваров, 2002);

— метод теории возмущений $1/Z$ (Layzer, 1964; Сафронова, Сенашенко, 1984; Браун, Гурчумелия, Сафронова, 1984);

— квазиклассический метод квантового дефекта Ридберга (см. Бете, Солпитер, 1960; Мурс, Саф, 1986);

— методы временной теории возмущений, двухчастичных матриц плотности и кластерных разложений (см. Веселов, Лабзовский, 1986);

— вариационные методы ТФП (Kohn, Sham, 1965; см. Никифоров, Новиков, Уваров, 1979, 2000; Уильямс, Барт, 1987; Кон, 2002) и др.

Наиболее точные из этих методов (варианты многоконфигурационного метода Дирака-Фока, объединённые с теорией возмущений и прямыми вариационными методами) при использовании современных компьютеров позволяют рассчитывать энергетические спектры атомов, ионов и молекул со спектроскопической точностью ($\Delta\lambda/\lambda < 10^{-4}$). Созданные широкодоступные комплексы программ расчёта атомных структур, позволяют в различных приближениях и с контролируемой точностью рассчитывать как структурные данные, так и сечения взаимодействия электронов и фотонов с ионами различных веществ. Даже для расчётов химических структур с числом электронов и ионов до 10^3 программы на основе вариантов метода Хартри-Фока позволяют рассчитывать энергию связи веществ с точностью лучшей 1% (Попл, 2002).

Для проведения атомных и ионных расчётов наибольшее распространение получили такие комплексы программ, как GRASP-2 (Grant, McKenzie et al., 1980), RMATRIX (Scott, Taylor, 1982), TERMOS (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000) и др. Эти комплексы используются при создании специализированных баз данных (спектроскопических, астрофизических, диагностических и др.).

Многие из перечисленных методов и квантовых моделей, являясь достаточно экономичными, обладают ограниченной точностью. Они развивались в «докомпьютерную» эру, когда у потребителей атомных данных не было возможности проводить трудоёмкие вычисления. Эти модели не потеряли своего значения и сейчас: они применяются в комплексах решения задач РГД и НРГД, когда требуется проводить большой объём вычислений в *in-line* технологии проведения расчётов сложных систем. Описанная ниже слетеровская модель изолированных ионов (СМИ) относится именно к такому классу моделей.

Существенный вклад в теорию многоэлектронных систем, фундаментальные представления о структуре вещества и в разработку разнообразных расчётно-теоретических моделей многоэлектронных систем связан с развитием ТФП (Кон, 2002). Создание ТФП облегчило понимание и осмысление природы многоэлектронных систем на основе физически наглядных величин (электронная плотность, функция линейного отклика на внешний потенциал и др.). Развитие ТФП внесло практический вклад в решение существенно многочастичных задач (с числом частиц $\gg 10^3$), где традиционные методы, основанные на использовании вол-

новых функций, из-за экспоненциального возрастания объёма вычислений неприменимы. Несмотря на то, что атомные задачи, вообще говоря, не относятся к этому классу задач, применение ТФП, особенно её обобщения на статистические ансамбли, в задачах физики плазмы также плодотворно, поскольку указывает путь достаточно регулярного построения класса приближённых моделей, экономных с точки зрения вычислений.

Прежде, чем обсуждать приложения ТФП к формулировке упрощённых водородоподобных СМИ, изложим кратко основные положения ТФП.

II.1.1. Краткие сведения о ТФП. Метод ТФП для кулоновских систем основан на фундаментальной идее: плотность электронов является основной переменной, определяющей энергию основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале ядра. Основная лемма ТФП утверждает, что для любой электронной системы плотность основного состояния однозначно определяет эту систему. Второе положение ТФП — вариационный принцип Хоэнберга–Кона (Kohn, Hohenberg, 1964). Рассмотрим систему N электронов с гамильтонианом

$$H_v = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{k=1}^N v(r_k) = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \int v(r) \hat{n}(r) dr. \quad (1)$$

Здесь T — кинетическая энергия, V_{ee} — электрон-электронное взаимодействие,

$$\hat{n}(r) = \sum_{k=1}^N \delta(r - r_k)$$

— оператор плотности электронов, $v(r)$ — внешний потенциал. Волновую функцию системы $\psi \equiv \psi(r_1, \sigma_1; \dots; r_N, \sigma_N)$ предполагаем антисимметричной и нормированной по пространственным и спиновым координатам. Универсальный функционал плотности определяется соотношением

$$Q[n] = \min_{\Psi} \left\{ \langle \psi | (\hat{T} + \hat{V}_{e-e}) | \psi \rangle | \langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle = n(r) \right\}, \quad (2)$$

в котором условный поиск минимума идёт по всем волновым функциям с заданной плотностью $n(r)$. Пусть $\psi\{n\}$ — волновая функция, на которой минимум (2) достигнут. Тогда

$$Q[n] = \min_{\Psi} \left\{ \psi\{n\} | (\hat{T} + \hat{V}_{e-e}) | \psi\{n\} \right\}. \quad (3)$$

Определим функционал плотности для энергии основного состояния:

$$E_v[n] = Q[n] + \int v(r) n(r) d^3r = \langle \psi\{n\} | \hat{H}_v | \psi\{n\} \rangle. \quad (4)$$

Для стационарного состояния системы с помощью метода волновых функций энергию основного состояния E_0 уравнения Шрёдингера, $H\Psi = E_0\Psi$, можно определить из обычного вариационного принципа минимума Рэлея–Ритца:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \{ \langle \psi | \hat{H}_v | \psi \rangle \} = \\ &= \min_n \min_{\Psi} \{ \langle \psi | \hat{H}_v | \psi \rangle | \langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle = n(r) \} = \\ &= \min_n \{ E_v[n] \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, абсолютный минимум функционала $E_v[n]$ даёт энергию основного состояния, а минимизирующая плотность — плотность электронов в основном состоянии. Принцип условного поиска (5) и есть основной вариационный принцип ТФП. Труднопреодолимая проблема поиска минимума по $3N$ -мерным волновым функциям преобразована в кажущуюся тривиальной по своему виду задачу нахождения минимума по 3-мерным пробным функциям $n(r)$.

На самом деле определение $Q[n]$ в (3) приводит как раз обратно — к минимизации по $3N$ -мерным пробным волновым функциям. Тем не менее достигнут формальный прогресс: получены строгие формулировки на языке электронной плотности для хорошо определённого, хотя и неизвестного в явном виде, функционала плотности $Q[n]$, который представляет собой сумму кинетической энергии и энергии взаимодействия (3).

Если для кинетической энергии T и энергии взаимодействия электронов V_{ee} использовать выражения (далее используется атомная система единиц):

$$T = \int n(r) \frac{3}{10} k_F^2(n(r)), \quad (6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr',$$

где $k_F(n)$ — фермиевский волновой вектор однородного электронного газа с плотностью n , $(3/10)k_F^2(n)$ — средняя энергия на электрон в таком газе и V_{ee} — кулоновская энергия электронов в классическом приближении, то стандартное определение минимума функционала $Q[n]$ методом Эйлера–Лагранжа воспроизведёт модель Томаса–Ферми (ТФ).

Рассмотрим теперь систему невзаимодействующих электронов в поле потенциала $v(r)$, для которых $E_v[n]$ имеет вид

$$E_v[n] = T_s[n] + \int dr v(r) n(r). \quad (7)$$

В этом случае уравнения для вариации (7) с учётом сохранения полного числа электронов имеют вид

$$\delta E_v[\tilde{n}] = \int dr \delta \tilde{n} \left\{ v(r) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}} T_s[\tilde{n}] \Big|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} = 0. \quad (8)$$

Для невзаимодействующих электронов энергия и плотность основного состояния определяются одночастичными уравнениями Шрёдингера без взаимодействия:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) - \varepsilon_j \right) \varphi_j &= 0, \\ E &= \sum_{j=1}^N \varepsilon_j, \quad n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2, \\ T_s[n] &= \sum_1^N \left(\varphi_j, \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_j \right) = \frac{1}{2} \sum_1^N (\nabla \varphi_j, \nabla \varphi_j). \end{aligned} \quad (9)$$

В этом точно решаемом случае можно не использовать квазиклассическое приближение для кинетической энергии, использованное в модели ТФ (6). Возвращаясь к проблеме взаимодействующих электронов в ТФП, функционал (3) записывают в специальной форме,

$$Q_v[\tilde{n}] = T_s[\tilde{n}] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\tilde{n}(r) \tilde{n}(r')}{|r - r'|} + E_{\text{ex}}[\tilde{n}(r)], \quad (10)$$

в которой $T_s[n(r)]$ — функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов (7), а последнее слагаемое $E_{\text{ex}}[n(r)]$ — так называемый функционал обменно-корреляционной энергии, для которого (10) является определением. Вариационный принцип Хюэнберга–Кона для полного функционала ТФП формулируется следующим образом:

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{n}] &\equiv \int v(r) \tilde{n}(r) dr + T_s[\tilde{n}] + \\ &+ \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\tilde{n}(r) \tilde{n}(r')}{|r - r'|} + E_{\text{ex}}[\tilde{n}(r)] > E. \end{aligned} \quad (11)$$

В предположении гладкости всех функционалов из принципа (11) следуют уравнения Эйлера–Лагранжа:

$$\begin{aligned} \delta E_v[\tilde{n}] &= \int dr \delta \tilde{n} \left\{ v_{\text{эф}}(r) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}} T_s[\tilde{n}] \Big|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} = 0, \\ v_{\text{эф}}(r) &\equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{\text{ex}}(r), \\ v_{\text{ex}}(r) &\equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} E_{\text{ex}}[\tilde{n}(r)] \Big|_{\tilde{n}(r)=n(r)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнения (12) по виду идентичны (8). Таким образом, минимизирующая плотность $n(r)$ определяется путём решения одночастичных уравнений Кона–Шема (КШ) (Kohn, Sham, 1965):

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{эф}}(r) - \varepsilon_j \right) \varphi_j &= 0, \\ n(r) &= \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$v_{\text{эф}}(r) \equiv v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{\text{ex}}(r).$$

где $v_{\text{ex}}(r)$ — локальный обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределения плотности по (12). Энергия основного состояния имеет вид

$$\begin{aligned} E[n] &= \sum_j \varepsilon_j + E_{\text{ex}}[n(r)] - \int v_{\text{ex}}(r) n(r) dr - \\ &- \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|}. \end{aligned} \quad (14)$$

Если пренебречь энергией E_{ex} , то уравнения КШ (13) сводятся к самосогласованным уравнениям Хартри, поэтому теорию КШ формально можно рассматривать как приведение теории Хартри к точному виду. Практическая пригодность ТФП для расчётов систем в основном состоянии целиком и полностью определяется тем, можно ли найти такие приближения для функционала плотности $E_{\text{ex}}[n(r)]$, которые достаточно просты и в то же время достаточно точны. Точный эффективный одночастичный потенциал $v_{\text{эф}}(r)$ теории КШ можно рассматривать как такой уникальный внешний потенциал, который в случае невзаимодействующих электронов даёт такую же электронную плотность $n(r)$, как и плотность взаимодействующих электронов в реальном внешнем потенциале $v(r)$. Одночастичные волновые функции φ_j КШ можно считать оптимальными по плотности. Эти функции (как и одночастичные энергии), строго говоря, не имеют реального физического смысла, за исключением того, что существует их связь с плотностью, и в ряде случаев энергия самого верхнего заполненного собственного значения ε_j , отсчитанная от вакуумного нуля, совпадает с энергией ионизации (Almbladh, von Barth, 1985).

Для практического применения ТФП в формулировке КШ необходимо иметь эффективные приближения для $E_{\text{ex}}[n(r)]$. Эти приближения отражают физику электронной структуры и формулируются вне рамок ТФП. Наиболее важные при-

ближения $E_{\text{ex}}[n(r)]$ имеют квазилокальный вид. В общем случае $E_{\text{ex}}[n(r)]$ можно записать в виде

$$E_{\text{ex}}[n(r)] = \int dr e_{\text{ex}}(r, [n(r)]) n(r), \quad (15)$$

где $e_{\text{ex}}(r, [n(r)])$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в точке r , представляющая функционал от распределения плотности $n(r)$. Формула (15) подобна по своему виду формуле для кинетической энергии в теории ТФ. Все компоненты энергии КШ можно выразить через одно и двухчастичные матрицы плотности взаимодействующей и не взаимодействующей системы, которые отвечают одной и той же физической плотности и однозначно определяются ею. При вычислении этих компонентов энергии используются функции Грина с микроскопически близкими друг к другу аргументами (см. Кон, Вашишта, 1987). Элегантную технику получения различных приближений для $E_{\text{ex}}[n(r)]$ даёт представление энергии основного состояния с помощью функциональных интегралов (Valiev, Fernando, 1996).

Простейшее и в то же время в высшей степени полезное приближение для $E_{\text{ex}}[n(r)]$ — это так называемое приближение локальной плотности (ЛП):

$$E_{\text{ex}}[n(r)] = \int e_{\text{ex}}[n(r)] n(r) dr, \quad (16)$$

где $e_{\text{ex}}[n(r)]$ — обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью $n(r)$, в котором в атомной системе единиц выражения для обменного (Kohn, Sham, 1965) и корреляционного (Wigner, 1938) вклада имеет вид

$$e_{\text{x}}(n) \equiv -\frac{0,458}{r_s}, \quad \frac{4\pi}{3} r_s^3 = n^{-1}, \quad (17)$$

$$e_{\text{c}}(n) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}, \quad e_{\text{ex}}(n) = e_{\text{c}}(n) + e_{\text{x}}(n).$$

Приведённые выражения $e_{\text{ex}}[n(r)]$ (17) в приближении ЛП (ТФП–ЛП) *a priori* справедливы для систем с малыми градиентами электронной плотности. Выяснилось, однако, что приближение ЛП даёт в высшей степени полезные результаты для большинства приложений. Из практики расчётов известно, что приближение ТФП–ЛП даёт энергии ионизации атомов и ионов с неплохой точностью, обычно 3–10 % (Марч, Янг, Сампантхар, 1969; Уильямс, Барт, 1987).

Метод ТФП уточнялся в направлении улучшения аппроксимаций $E_{\text{ex}}[n(r)]$ и обобщён на спиновые, многокомпонентные, релятивистские и другие системы. В ряде случаев, когда важны корреляционные эффекты, ТФП–ЛП превосходит по точности простейший — одноконфигурационный — вариант метода Хартри–Фока (ХФ). Причины этого, как выяснено, связаны с соблюдением

в ТФП–ЛП некоторых общих соотношений (правил сумм, теоремы вириала и др.). Тем не менее в ряде случаев ошибка ТФП–ЛП значительна, и этот метод иногда рассматривают как феноменологический (Х_α–метод Слетера). Действительно, в ТФП–ЛП при учёте кулоновского взаимодействия включён член с самодействием. Для одноэлектронной системы — атома водорода — в точной теории этот член компенсируется «обменным» вкладом. В ТФП–ЛП эта компенсация не полная, что подчёркивает грубость приближения ЛП в ряде случаев для систем с малым числом связанных электронов.

Приведём пример вариационной оценки энергии основного состояния гелиеподобного иона в ТФП–ЛП и одноконфигурационном методе ХФ. Для нормированной кулоновской одноэлектронной волновой функции метода ХФ, $\psi = \psi_1 \psi_2$, $\psi_1 = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r_1}$, вариационный принцип для двухчастичного уравнения Шрёдингера даёт

$$H = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}, \quad (18)$$

$$E_{\text{полн}} = \min \langle H \rangle = \min \left(\alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha \right),$$

$$\alpha_{\text{min}} = \left(Z - \frac{5}{16} \right) = (Z - 0,313),$$

$$E_{\text{полн}} = (Z - 0,313)^2.$$

Для той же вариационной функции применение ТФП–ЛП даёт следующее:

$$E_{\text{полн}} = 2T + 2U_{\text{en}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1 \rho_2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 +$$

$$+ \int \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho_1)^{4/3} dr_1, \quad \rho_1 = 2|\psi_1|^2, \quad (19)$$

$$E_{\text{полн}} = \min \left(\alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{4}\alpha - 0,536\alpha \right),$$

$$\alpha_{\text{min}} = (Z - 0,357), \quad E_{\text{полн}} = (Z - 0,357)^2.$$

Мы видим, что энергии основного состояния в данном случае довольно близки. Различие с оценкой по методу ХФ, связанное с неполной компенсацией самодействия в ТФП–ЛП, невелико. Особенно сильно влияние самодействия в ТФП–ЛП сказывается на «энергиях» орбиталей ($\varepsilon_i^{\text{KS}}$) — собственных значениях решения одночастичных уравнений КШ в ТФП–ЛП.

Многочисленные исследования (см. Уильямс, Барт, 1987) показали, что в ТФП–ЛП отличия в «энергиях» орбиталей по сравнению с методом ХФ ($\varepsilon_i^{\text{HF}}$), в котором аналогичные энергии (по теореме Купменса) близки к энергиям возбуждения (например, рентгеновских термов), могут составлять до 10–30 % и более. Именно по этой при-

чине в ранних вариантах метода ТФП–ЛП — метода X_α — для описания рентгеновских термов обменное взаимодействие завышалось до значений, больших в 1,5 раза и использовалось как подгоночный параметр. Неточности ТФП–ЛП в описании рентгеновских термов связаны с тем, что собственные значения решения одночастичных уравнений КШ — $\varepsilon_i^{\text{KS}}$, сумма которых входит в полную энергию, не являются энергиями возбуждения атомов (они определены соотношением: $\varepsilon_i^{\text{KS}} = dE_v/dn_i$). Однако в некотором приближении эти энергии связаны с ними. В обобщённой теории ТФП–ЛП, использующей нецелочисленные числа заполнения одночастичных состояний показано, что $\varepsilon_i^{\text{KS}}|_{1/2} = \frac{dE_v}{dn_i}|_{n_i+1/2} = \varepsilon_i^{\text{HF}}$ (слетеровское приближение переходного состояния, учёт релаксационного сдвига).

Теория ТФП является теорией основного состояния. Энергия возбуждённых состояний в ТФП не описывается. В случаях сильной локализации возбуждённых состояний ТФП–ЛП, особенно без многочисленных улучшенных вариантов, обладает низкой точностью для описания энергий орбиталей. Причина этого, как упоминалось выше, в том, что ТФП — это, прежде всего, теория основного состояния. Описание возбуждённых состояний требует более детального учёта многочастичных взаимодействий и теоретически не обосновано в ТФП. Для точных расчётов энергетических спектров многозарядных ионов (со спектроскопической точностью) в настоящее время используют численные расчёты с многоконфигурационным обобщением метода ХФ. В теории твёрдого тела точность описания возбуждённых состояний достигается в подходах, использующих технику функций Грина, метод квазичастиц в теории ферми жидкости Ландау и другие методы.

Тем не менее, для вычисления потенциалов ионизации ТФП–ЛП вполне применима, поскольку имеет дело с разностью энергий основных состояний ионов. В некоторых случаях ТФП строго обоснована и для расчётов энергий возбуждённых состояний (когда они отличаются по симметрии от основного состояния). В случае сильно делокализованных систем, к которым относятся, например, простые металлы, возбуждённые состояния (квазичастицы над поверхностью Ферми) также описываются в приближении в ТФП–ЛП, поскольку в этом случае можно доказать теорему Купменса (Кон, Вашишта, 1987).

Для наших дальнейших целей достаточно простейшего следствия ТФП для теории атома, которое показывает, что в полном пренебрежении обменом из ТФП следуют уравнения Хартри.

II.1.2. Идеальный электронный газ во внешнем поле ядра. Рассмотрим систему свя-

занных электронов в поле ядра с зарядом Z . Введём пространство конфигураций

$$\{C\} = \{n_1^{q_1}, n_2^{q_2}, \dots, n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\},$$

где $\{n_i\}$ — квантовые числа i -оболочки, q_i — число электронов на i -оболочке. В модели ионов без учёта L -расщепления уровней n_i — главное квантовое число i -оболочки, а с учётом L -расщепления уровней n_i — пара чисел $(nl)_i$: главное квантовое число (n) и орбитальное квантовое число (l) i -оболочки ($1 \leq i \leq K$, K — максимальный номер оболочки). Состояние иона определяется последовательностью целых чисел заполнения $\{q_1, q_2, \dots\}$ оболочек конфигурации $\{C\}$, где q_i — число электронов на i -оболочке — изменяется в пределах $0 \leq q_i \leq g_i$, g_i — статистический вес (для модели ионов без L -расщепления $g_i = 2n_i^2$). Каждой последовательности $\{q_1, q_2, \dots\}$ можно сопоставить точку в ограниченной K -мерной целочисленной решётке, которую можно рассматривать как представителя конфигурации $\{C\}$.

Без учёта кулоновского взаимодействия V_{ee} в гамильтониане (1), в нерелятивистском приближении, уровни энергии многочастичной системы связаны с энергиями ε_n одночастичных состояний в кулоновской задаче:

$$\varepsilon_n = T_n + U_n = \frac{Z^2}{2n^2} - \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad 0 \leq l \leq n-1. \quad (20)$$

В этом случае в описанном выше конфигурационном представлении оператор плотности числа электронов и гамильтониан диагональны. Полная энергия конфигурации

$$\{C\} = \{n_1^{q_1}, n_2^{q_2}, \dots, n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\}, \quad N_i = \sum q_i,$$

невзаимодействующих электронов в кулоновском поле ядра с зарядом Z имеет вид:

$$E\{C\} = - \sum_k q_k \varepsilon_k = - \sum_k q_k \frac{Z^2}{2n_k^2}. \quad (21)$$

В основном состоянии $\{C^0\}$ заполнены нижние оболочки иона, а потенциал ионизации (разность энергий основных состояний системы с $(N_i - 1)$ и N_i электронами) определяется энергией связи верхней заполненной оболочки:

$$\begin{aligned} I_{N_i} &= E\{C^0(N_i - 1)\} - E\{C^0(N_i)\} = \\ &= - \sum_{k, \sum q_k = N_i - 1} q_k^{\max} \varepsilon_k - \left(- \sum_{k, \sum q_k = N_i} q_k^{\max} \varepsilon_k \right) = \\ &= \frac{Z^2}{2n_{\text{верх}}^2}. \quad (22) \end{aligned}$$

В (22) $n_{\text{верх}}$ — главное квантовое число верхней оболочки конфигурации. Энергия конфигураций, соответствующих возбуждённым состояниям, может лежать выше потенциала ионизации и, таким образом, принадлежать «непрерывному» спектру. Заданной конфигурации $\{C\}$ соответствует большое число состояний иона, полное количество которых даётся формулой

$$G\{C\} = \prod_s \left\{ \frac{2(2l_s + 1)}{q_s} \right\}; \quad (23)$$

$$\left\{ \begin{matrix} n \\ m \end{matrix} \right\} \equiv C_{D_{\text{верх}}}^m \equiv \frac{n!}{m!(n-m)!}.$$

Для невзаимодействующего электронного газа $G\{C\}$ является кратностью вырождения энергии конфигурации E_C . Кратность вырождения основного состояния определяется числом электронов на верхней оболочке $q_{\text{верх}}$ ($q_{\text{верх}} \leq D_{\text{верх}} = 2n_{\text{верх}}^2$) и равна $C_{D_{\text{верх}}}^{q_{\text{верх}}} = \frac{q_{\text{верх}}!}{q_{\text{верх}}!(D_{\text{верх}} - q_{\text{верх}})!}$, $D_{\text{верх}} = 2n_{\text{верх}}^2$. Поскольку кулоновский потенциал обладает сферической симметрией, вырожденные состояния заданной конфигурации можно классифицировать по состояниям с определённым угловым моментом. Например, для водородоподобной конфигурации основного состояния углеродоподобного иона $\{C\} = \{2, 4, 0, 0, \dots\}$, нерелятивистские квантовые состояния 6 электронов в поле ядра можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} 15 \text{ состояний } & 1s^2 2s^2 2p^2 \quad ({}^1S, {}^1D, {}^3P), \\ 40 \text{ состояний } & 1s^2 2s^2 2p^3 \quad ({}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^3S, {}^5S), \\ 15 \text{ состояний } & 1s^2 2p^4 \quad ({}^1S, {}^1D, {}^3P). \end{aligned}$$

В рассмотренном примере вырожденное состояние одной водородоподобной конфигурации с кратностью вырождения $G\{C\} = 70$ представлено в форме трёх (nl) -конфигураций, подразделённых на 12 термов (в представлении L – S связи).

Для фиксированного числа электронов число различных конфигураций, описывающих связанные состояния (21) огромно, даже если ограничиться конфигурациями с малым числом электронных оболочек. Подсчёт числа конфигураций с фиксированным числом электронов непросто и связан с решением комбинаторной задачи. Приведём пример (Faussurier, 1999): число всех конфигураций ионов, в которых $N_i = 13$ связанных электронов могут занимать подоболочки ионов от 1s до 5g, составляет $N\{C\} \sim 1,12 \cdot 10^7$ (при $N_i = 7$ $N\{C\} \sim 1,01 \cdot 10^5$). Ясно, что детальную информацию, получаемую в расчётах, учитывающих все конфигурации и все термы каждой конфигурации, практически использовать очень сложно, и необходимо развитие методов сокращённого описания атомных структур.

II.1.3. Водородоподобные слетеровские модели ионов (СМИ). В строгой теории атомов и ионов доказано (Рид, Саймон, 1982), что при учёте кулоновского взаимодействия спектр гамильтониана (1) изолированного иона с зарядом $Z_i = Z - N_i$ состоит из дискретной части (происходящей из одноэлектронных возбуждений, когда возбуждается внешний электрон основной конфигурации) и непрерывной части, соответствующей ионизации. При этом состояния, описываемые возбуждёнными конфигурациями, с энергией (21) в непрерывном спектре, являются долгоживущими квазистационарными. Например время жизни дважды возбуждённых состояний ионов определяется скоростью Оже процессов (при учёте электромагнитного взаимодействия квазистационарными становятся все возбуждённые состояния, в том числе и для водородоподобных ионов с одним связанным электроном). Это подтверждает допустимость описания возбуждённых состояний ионов квантовыми числами электронных конфигураций с оценкой времени жизни «золотым» правилом Ферми. При учёте межэлектронного взаимодействия в представлении чисел заполнения на кулоновских волновых функциях многоэлектронный гамильтониан не является диагональным, но недиагональные элементы, связанные с взаимодействием конфигураций, остаются относительно небольшими. Поэтому конфигурационное представление с оболочечной структурой ионов является основным в теории атомов и ионов. Этот факт был бы тривиален, если бы перед членом V_{ee} в гамильтониане (1) был малый параметр (можно использовать теорию возмущений). Такая ситуация реализуется, вообще говоря, в случае ионов с большими Z и малым числом связанных электронов. Однако в общем случае такой параметр отсутствует, о чём свидетельствует, то, что вклад энергии электрон-электронного взаимодействия в полную энергию атомов не мал (в модели ТФ он составляет $\sim 1/7$ от полной энергии нейтрального атома).

При учёте межэлектронного взаимодействия V_{ee} снимается кулоновское вырождение уровней энергий электронных оболочек. В оболочечной модели ионов основную часть межэлектронного взаимодействия учитывают в приближении центрального поля. В нерелятивистском приближении самосогласованного центрального поля состояние каждого электрона характеризуется квантовыми числами момента l и спина s , их проекциями m_l , m_s . Состояния с разной энергией электронов при одном l маркируются главным квантовым числом n . Множество $\{n, l, j_s\}$ для одного электрона ($j = l \pm s$) описывает электронную орбиталь, а совокупность чисел $\{n, l, j_s\}$ для всех электронов — электронную конфигурацию (с учётом спина). Максимальное число электронов на j

орбитали равно $(2j_s + 1)$ и они составляют оболочку. В теории атома кроме описанного выше обозначения $\{C\} = \{n_1^{q_1}, n_2^{q_2}, \dots, n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\}$, используют символическое обозначение полной электронной конфигурации иона с N_i электронами на разных оболочках в виде

$$\{C\} = \prod_s j_s^{q_s}, \quad \sum_s q_s = N_i, \quad (24)$$

$j_s \equiv \{n_s, l_s, j_s\}$ либо $j_s \equiv \{n_s, l_s\}$ (без учёта релятивистских эффектов).

Энергия конфигурации $\{C\}$, состоящей из $N\{C\}$ связанных электронов, рассчитывается по энергиям орбиталей. Энергия нулевого приближения центрального поля, описываемая сферически симметричной частью потенциала, не включает взаимодействия моментов, которое содержится в несферической части электростатического взаимодействия и в спин-орбитальном взаимодействии. Для учёта этого взаимодействия, которое приводит к расщеплению сильно вырожденных уровней конфигураций на термы, используются различные типы связывания моментов: LS -связь, jj -связь и др. При LS -связи термы электронной конфигурации задаются промежуточными квантовыми числами: суммарным орбитальным L и суммарным спиновым S моментами, полным моментом количества движения J и схемой связывания моментов. Для термов многозарядных ионов используют обозначение $\{C\gamma J\}$, где J и γ — полный момент и набор остальных квантовых чисел, определяющих многоэлектронные состояния с энергией $E_{C\gamma J}$. Число уровней терма равно $g(LS) = (2L + 1)(2S + 1) = \sum g(J) = \sum (2J + 1)$,

а сумма статистических весов всех термов одной оболочки определяет её статистический вес (23).

В следующих приближениях учёт несферической части межэлектронного взаимодействия, спин-орбитального и релятивистского взаимодействия электронов приводит к расщеплению энергий термов. Расчёты показывают, что сдвиг термов конфигурации мал по сравнению с энергиями орбиталей ε_{nl} . Разность энергий между термами данной конфигурации много меньше разности энергий между термами разных конфигураций,

$$\Delta\{C\gamma J\} \ll \Delta\{C'C'\},$$

а разность энергий термов конфигураций, отличающихся орбитальными квантовыми числами, меньше разности энергий термов конфигураций, отличающихся главными квантовыми числами:

$$\Delta\{C(nl)C'(n'l')\} \ll \Delta\{C(nl)C'(n'l')\}.$$

Поэтому энергетическую структуру уровней многоэлектронных ионов и множество радиационных и столкновительных переходов между уровнями можно описывать с разной степенью детализа-

ции. Схема расщепления уровней ионов при учёте многочастичных взаимодействий в изолированных ионах приведена на рис. 1.

В качестве иллюстрации детальных расчётов сложной структуры уровней, возникающих при учёте многочастичных взаимодействий, на рис. 2 приведены энергии термов нейтральных атомов

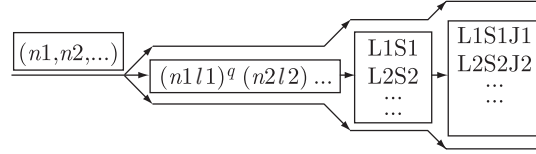


Рис. 1. Схема расщепления энергии конфигураций на LS -термы и уровни

(лантаноидов) в конфигурации $4f^n s^2$ (данные из Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1988), рассчитанные *ab initio* методом Хартри–Фока (Cowan, 1973).

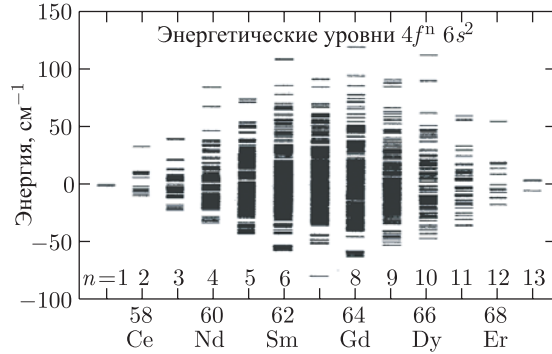


Рис. 2. Структура уровней энергии конфигурации $4f^n s^2$ нейтральных лантаноидов. За нуль энергии выбрана энергия центра тяжести мультиплетов соответствующего атома

Из рис. 2 видно, что учёт межэлектронного взаимодействия приводит к существенному разному термов (наибольшее расщепление реализуется в полузаполненных оболочках). Такая картина характерна для сложных ионов низкой кратности ионизации. По мере увеличения заряда иона роль межэлектронного взаимодействия относительно уменьшается, и относительная ширина расщепления становится меньше.

Для иллюстрации количественных соотношений сдвигов термов конфигураций в многозарядных ионах можно привести численный пример из монографии Никифорова, Новикова, Уварова, 2000. Для ионов Au с зарядом $Z_i \sim 40\text{--}50$ сдвиг энергии $3l$ -орбиталей (с энергией связи $\sim 4\text{--}5$ кэВ) в разных ионах составляет $\sim 50\text{--}200$ эВ, L -расщепление энергий орбиталей имеет тот же поря-

док величины $\sim 50\text{--}200$ эВ, тонкое J -расщепление энергий термов составляет $\sim 0\text{--}20$ эВ.

В наиболее подробных атомных расчётах учитывается детальная структура SLJ- или SL-термов конфигураций. Это DT-приближение (*Detailed Term*). Менее детальное описание энергетической структуры, в котором пренебрегают расщеплением $\Delta\{C\gamma J\}$ -термов, называют конфигурационным — DC-приближением. В конфигурационном DC-приближении учитывается L -расщепление уровней энергии электронных оболочек ионов.

В сложных ионных конфигурациях, при больших главных квантовых числах n , энергии одноэлектронных (nl) орбиталей могут проявлять немонотонную зависимость от n , когда $\varepsilon_{nl} < \varepsilon_{ml}$, при $n > m$. Вследствие этого часто реализуются случаи, когда полные энергии большого числа ионных конфигураций оказываются близкими. В этих случаях для ряда приложений удобно использование суперконфигураций SC — множества конфигураций, близких по полной энергии, объединённых в группы. Соответствующее приближение, основанное на разложении множества конфигураций на SC, называется SC-приближением. Наиболее детальными являются SC, объединяющие множество $\{C\}$, состоящее из оболочек с фиксированными главными квантовыми числами орбиталей и всеми допустимыми моментами орбиталей ионов данной степени ионизации. Более крупные SC могут объединять оболочки с разными главными квантовыми числами в супероболочки (Bar-Shalom, Oreg, Goldstein, Shvarts, Zigler, 1989). Пример характерного разбиения множества всех конфигураций на подмножество суперконфигураций имеет вид

$$\Xi_{km}^{(1)} = (1s)^2(2s2p)^k(3s3p3d4s4p4d4f)^m, \\ 2 + k + m = N_i;$$

$$\Xi_{kmn}^{(2)} = (1s)^2(2s2p)^k(3s3p3d)^m(4s4p\dots n_{\max}l_{\max})^n, \\ 2 + k + m + n = N_i.$$

Числа конфигураций, объединённых в суперконфигурации, могут быть большими. Например, для приведённых выше конфигураций $\Xi_{km}^{(1)}$ они равны: $N\{\{C\} \subset \Xi_{71}^{(1)}\} = 14$, $N\{\{C\} \subset \Xi_{62}^{(1)}\} = 864$, $N\{\{C\} \subset \Xi_{62}^{(1)}\} = 432$. Разбиение множества всех конфигураций на подмножество суперконфигураций используется, благодаря специальной технике экономичных вычислений средних равновесных величин, возникающих при расчётах сечений поглощения фотонов в dd-переходах (средних энергий переходов, их дисперсий, средних скоростей спонтанных распадов и др.). Быстрое вычисление этих величин для переходов между суперконфигурациями позволяет существенно сократить время расчётов тепловых средних сечений фотопоглоще-

ния по сравнению с более подробными, но более объёмными вычислениями, использующими переходы между отдельными конфигурациями.

Наконец, в наименее детальном описании различие энергий конфигураций, отличающихся моментами электронов принадлежащих одной оболочке, игнорируется. Это описание используется в водородоподобных моделях, простейшими из которых являются слетеровские модели ионов (с учётом и без L -расщепления) — СМИ.

Рассмотрим простейшую вариационную оценку энергии основного состояния ионов в СМИ на основе представления ТФП (11). Полную энергию иона с зарядом ядра Z можно представить в виде суммы кинетической энергии электронов ($E_{\text{кин}}$), энергии взаимодействия с ядром ($U_{\text{не}}$) и энергии электрон-электронного взаимодействия ($U_{\text{ее}}$):

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{кин}} + U_{\text{не}} + U_{\text{ее}} = \sum_n q_n \frac{Q_n^2}{2n^2} - \\ - Z \sum_n q_n \frac{Q_n}{n^2} + \sum_n \left(q_n^2 \frac{Q_n}{2n^2} + q_n \sum_{k>n} \frac{q_k Q_k}{k^2} \right). \quad (25)$$

Здесь принято, что плотность q_n электронов оболочки с главным квантовым числом n сосредоточена на сферическом радиусе оболочки r_n в кулоновском поле потенциала с эффективным зарядом Q_n :

$$\rho_e = q_n \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_n), \\ r_n = \frac{n^2}{Q_n}, \quad q_n = \int 4\pi r^2 \rho_e dr, \quad (26)$$

а для кинетической энергии использовано значение, следующее из правила квантования орбитального момента в одноэлектронной модели:

$$E_{\text{кин}} = \sum_n q_n t_n, \quad t_n = 0,5 v_n^2, \\ v_n = \frac{n}{r_n} = \frac{Q_n}{n}, \quad t_n = \frac{Q_n^2}{2n^2}. \quad (27)$$

Обменный вклад в энергию основного состояния не учтён, как и L -расщепление уровней. По ТФП параметрами модели являются плотности электронов, то есть радиусы электронных орбит, определяемые экранированными зарядами Q_n , и q_n — числа электронов на оболочках. Вариация (25) по Q_n , при заданных числах заполнения q_n , определяет значения экранированных зарядов для электронных оболочек,

$$\frac{\partial E_{\text{полн}}}{\partial Q_n} = \frac{q_n}{n^2} \left(Q_n - Z + 0,5 q_n + \sum_{k<n} q_k \right) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow Q_n = Z - \sum_{k \leq n} \sigma_{nk} q_k, \quad (28)$$

с матрицей экранировки $\sigma_{nk} = 1 - 0,5 \cdot \delta_{nk}$, при $n \geq k$, $\sigma_{nk} = 0$, при $n < k$ и полной энергией

конфигурации

$$E_{\text{полн}} = - \sum_n q_n \frac{Q_n^2}{2n^2} \equiv \sum_n q_n Q_n^2 E_n, \quad E_n = - \frac{1}{2n^2}. \quad (29)$$

Выражение (29) является кубическим полиномом по числам заполнения. Поскольку ТФП является теорией основного состояния, то функционал (25) надо проварьировать и по q_n при заданном числе связанных электронов. Можно показать, что с учётом ограничения максимального числа электронов на оболочке статвесом оболочки ($g_n = 2n^2$), абсолютный минимум функционала (25) реализуется при заполнении нижних состояний. Действительно, вторая вариация $E_{\text{полн}}$ по Q_n является строго положительной ($\frac{\partial^2 E_{\text{полн}}}{\partial Q_n \partial Q_m} = q_n \frac{\delta_{nm}}{n^2}$), при условии $q_n \neq 0$, поэтому нижние оболочки не должны быть пустыми. Вычисляя производную $E_{\text{полн}}$ в (29) по q_m , имеем

$$\tilde{\varepsilon}_m \equiv \frac{\partial E_{\text{полн}}}{\partial q_m} = - \frac{Q_m^2}{2m^2} + \sum_{n \geq m} q_n \frac{Q_n}{n^2} \sigma_{nm}. \quad (30)$$

Первый член в (30) обусловлен экранировкой уровней электронами внутренних оболочек, второй — внешней экранировкой. Для того, чтобы энергия понижалась при заполнении более глубоких оболочек, должно быть $\tilde{\varepsilon}_m < \tilde{\varepsilon}_{m+1}$. Это условие, очевидно, выполняется при пренебрежении внешней экранировкой, и, как можно проверить, выполняется для матрицы экранировок (28). В общем случае порядок заполнения уровней (то есть определение основной конфигурации) зависит от вида матрицы экранировки. Для основной конфигурации выражение (29) даёт энергию иона (атома), отсчитанную от состояния полной ионизации.

Приведённую оценку матрицы σ_{nk} можно уточнить, вычислив более реалистично энергию электрон-электронного взаимодействия U_{ee} на кулоновских волновых функциях электронов. В приближении сферически симметричных конфигураций для плотности электронов $n_{kl}(r)$ на оболочках (kl), вычисленной на кулоновских волновых функциях $R_{kl}(r; Q_{kl})$ в поле экранированного заряда Q_{kl} , имеем:

$$\begin{aligned} n_{kl}(r) &= q_{kl} \frac{1}{4\pi} R_{kl}^2(r; Q_{kl}), \quad 0 \leq q_{kl} \leq 2(2l+1), \\ \int n_{kl}(r) d^3r &= q_{kl}, \quad 0 \leq l \leq k-1, \\ R_{kl}(r; Q_{kl}) &= (Q_{kl})^{3/2} R_{kl}(Q_{kl}r), \end{aligned} \quad (31)$$

$$\int_0^\infty R_{kl}^2(r; Q) r^2 dr = \int_0^\infty (R_{kl}(Qr))^2 Q^3 r^2 dr = 1.$$

В (31) $R_{kl}(r)$ — кулоновские функции для водорода. Энергия электростатического взаимодействия U_{ee} для плотности электронов $n_{kl}(r)$ есть:

$$\begin{aligned} U_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{nl, km} \int \frac{n_{nl}(r) n_{km}(r')}{|r - r'|} dv dv' = \frac{1}{2(4\pi)^2} \times \\ &\times \sum_{nl, km} \int \frac{R_{nl}^2(r; Q_{nl}) R_{km}^2(r'; Q_{km})}{|r - r'|} q_{nl} q_{km} dv dv' = \\ &= \frac{1}{2(4\pi)^2} \sum_{nl, km} \int \frac{R_{nl}^2(r) R_{km}^2(r')}{|r/Q_{nl} - r'/Q_{km}|} q_{nl} q_{km} dv dv' \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2} \sum_{nl, km} Q_{nl} F\left(nl, km; \frac{Q_{nl}}{Q_{km}}\right) q_{nl} q_{km}. \end{aligned} \quad (32)$$

Введённая в (32) функция $F(nl, km; \alpha)$ является двукратным интегралом, зависящим от параметра. Разлагая (32) в ряд вблизи $\alpha = 1$, с точностью до линейных членов получаем:

$$\begin{aligned} U_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{nl, km} q_{nl} q_{km} Q_{nl} F\left(nl, km; \frac{Q_{nl}}{Q_{km}}\right) \approx \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{nl, km} q_{nl} q_{km} [Q_{nl} F_{10}(nl, km) + Q_{km} \times \\ &\times F_{10}(km, nl)] = \sum_{nl, km} q_{nl} q_{km} Q_{nl} F_{10}(nl, km), \end{aligned} \quad (33)$$

$$F_{1p}(nl, km) = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \frac{r^2}{r^{p+1}} dr \int_0^r R_{km}^2(r') r'^{p+2} dr',$$

$$F^p(nl, km) = F_{1p}(nl, km) + F_{1p}(km, nl),$$

где введено обозначение $F^p(nl, n'l')$ стандартных интегралов Слетера [13] на водородных радиальных функциях. Разложение U_{ee} в (33) по экранированным зарядам оболочек Q_{km} имеет линейный вид, как и в (25). Зависимость электростатической энергии от чисел заполнения q_{km} — квадратичная, что соответствует учёту самодействия. Использование разложения (33) приводит к следующему выражению для матрицы σ_{nk} в (28):

$$\begin{aligned} \sigma_{nl, km} &= n_{nl}^2 F_{10}(nl, km), \quad n_{nl}^2 = n^2, \quad (34) \\ \sigma_{nk} &= \frac{1}{k^2} \sum_{lm}^{n-1, k-1} (2l+1)(2m+1) F_{10}(nl, km) = \\ &= \frac{1}{n^2 k^2} \sum_{lm}^{n-1, k-1} (2l+1)(2m+1) \sigma_{nl, km}. \end{aligned}$$

Матрица экранировок для первых 10 оболочек, вычисленная на водородных функциях по (31), приведена в табл. 1.

Таблица 1. Матрица экранировок σ_{km} на кулоновских функциях

k/m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,3125	0,0206	0,0029	0,0007	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,8560	0,3447	0,0656	0,0168	0,0057	0,0023	0,0011	0,0006	0,0003	0,0002
3	0,9550	0,7456	0,3509	0,1082	0,0384	0,0160	0,0076	0,0039	0,0022	0,0013
4	0,9807	0,8859	0,6673	0,3531	0,1426	0,0620	0,0299	0,0157	0,0089	0,0053
5	0,9900	0,9401	0,8185	0,6127	0,3541	0,1698	0,0848	0,0454	0,0259	0,0156
6	0,9942	0,9649	0,8917	0,7614	0,5734	0,3546	0,1914	0,1057	0,0613	0,0373
7	0,9963	0,9777	0,9306	0,8446	0,7146	0,5441	0,3550	0,2087	0,1244	0,0768
8	0,9975	0,9850	0,9530	0,8938	0,8020	0,6763	0,5215	0,3552	0,2230	0,1410
9	0,9983	0,9894	0,9668	0,9244	0,8578	0,7644	0,6446	0,5035	0,3553	0,2347
10	0,9987	0,9923	0,9756	0,9444	0,8947	0,8241	0,7316	0,6183	0,4892	0,3554

Таблица 2. Матрица экранировки σ_{km} для СМН (More, 1982)

k/n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,1562									
2	0,9380	0,3019								
3	0,9840	0,9040	0,3400							
4	0,9954	0,9722	0,9155	0,3550						
5	0,9970	0,9979	0,9796	0,9200	0,3660					
6	0,9970	0,9880	0,9820	0,9600	0,8300	0,3624				
7	0,9990	0,9900	0,9860	0,9750	0,9000	0,8300	0,3687			
8	0,9999	0,9990	0,9900	0,9830	0,9500	0,9000	0,8300	0,37205		
9	0,9999	0,9999	0,9920	0,9860	0,9700	0,9500	0,9000	0,8300	0,37765	
10	0,9999	0,9999	0,9999	0,9900	0,9800	0,9700	0,9500	0,9000	0,8300	0,3806

Она заметно уточняет грубое значение $\sigma_{nk} = 1 - 0,5 \cdot \delta_{nk}$ в приближении сосредоточенной плотности электронных оболочек. Более точное значение σ_{nk} должно учитывать обменный вклад в полную энергию.

Оценим теперь величину энергии обменного взаимодействия E_{ex} (16). Оценку проведём для однородного распределения плотности электронов внутри сферы с радиусом $r_n = n^2/Q_n$. Для отношения энергии обменного взаимодействия к энергии электростатического взаимодействия одной оболочки получим:

$$\begin{aligned}
 \tilde{n}_n(r) &= \frac{3q_n}{4\pi r_n^3} = \frac{3q_n Q_n^3}{4\pi n^6}, \\
 U_{\text{ee}}^n &= \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}_n(r)\tilde{n}_n(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\
 &= \int d\mathbf{r} \frac{\tilde{n}(r)}{r} \int_0^r d\mathbf{r}' \tilde{n}(r') = \frac{3q_n^2}{5r_n} = \frac{3q_n^2 Q_n}{5n^2}, \quad (35) \\
 E_{\text{ex}}^n &= - \int \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\tilde{n}(r))^{4/3} d\mathbf{r} = - \frac{0,458}{r_n} (q_n)^{4/3}, \\
 \frac{E_{\text{ex}}^n}{U_{\text{ee}}^n} &= - \frac{0,76}{(q_n)^{2/3}}.
 \end{aligned}$$

Несмотря на грубость модели однородной оболочки, оценка демонстрирует важность учёта обменной энергии, особенно в случаях малого числа электронов на оболочках. Наиболее заметный вклад обменная энергия вносит для K -оболочек ионов, для которых значение отношения энергии обменного взаимодействия к энергии электростатического взаимодействия, вычисленное на кулоновских функциях составляет 0,43 (см. (19)). При увеличении главного квантового числа оболочки и числа электронов на них, относительный вклад обменного взаимодействия в полную энергию ионов уменьшается. Учёт обменного взаимодействия в вариационной оценке полной энергии $E_{\text{полн}}$, в принципе, не сложен, но заметно усложняет аналитические свойства СМН (25). Поэтому широкое распространение получил более прагматичный подход, основанный на интерполяции данных точных атомных расчётов энергии ионов в водородоподобных СМН с кубической зависимостью энергии ионов от чисел заполнения электронных конфигураций.

Оптимизация матрицы экранировочных констант по расчётам энергий многозарядных ионов в приближении ХФ была выполнена R. More (1982) для водородоподобной СМН без учёта

L -расщепления уровней. Точность интерполяции 630 данных для $Z < 30$ соответствовала среднеквадратичному отклонению энергий конфигураций $\sigma \leq 14\%$). В настоящее время эта модель, по-видимому, является одной из самых популярных для приближённых вычислений в РГД и НРГД. Оптимизированная матрица экранировок для СМИ приведена в табл. 2. Сравнение с данными табл. 1 показывает, что оптимизированные значения σ_{nk} отличаются от не оптимизированных на ~ 10 –15 %.

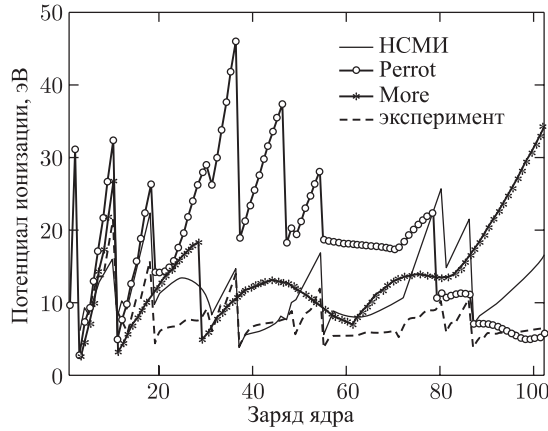


Рис. 3. Сравнение первых потенциалов ионизации атомов по данным различных СМИ (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997)

Оптимизация матрицы экранировочных констант по результатам расчётов энергетической структуры многозарядных ионов в приближении ХФ из нескольких баз данных для СМИ с учётом L -расщепления уровней выполнена Г. Фасурье с сотрудниками (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997). В новой СМИ (НСМИ) достигнута точность вычисления потенциалов ионизации и энергий возбуждения ионов лучше $\sim 5\%$, при среднеквадратичном отклонении $\sigma \leq 16\%$ (сравнение по 16 000 данным ХФ расчётов). В НСМИ удаётся описать немонокотонную (по моментам) последовательность заполнения электронных оболочек атомов и ионов элементов таблицы Менделеева вплоть до больших значений Z . Оптимизированная матрица экранировок для НСМИ приведена в табл. 3. Сравнение первых потенциалов ионизации атомов по различным СМИ приведено на рис. 3 (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997), данные по распределению отклонений — на рис. 4.

Представление энергий ионов в новой СМИ достаточно точное. В частности правило заполнения одноэлектронных состояний атомов и ионов в $(n + l, n)$ -схеме удовлетворительно воспроизводится в НСМИ (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997).

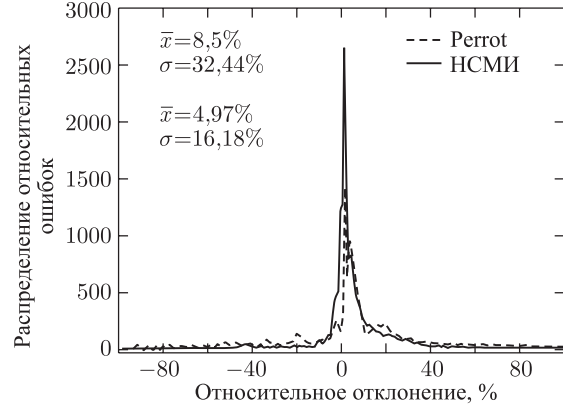


Рис. 4. Распределение относительной ошибки потенциалов ионизации и энергий возбуждения для НСМИ и более старой модели Perrot (1989) по данным из работы (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997)

В СМИ полная энергия ионной конфигурации $C = \{n_1^{q_1}, n_2^{q_2}, \dots\}$ записывается в виде (29). В НСМИ используется выражение

$$E_{\text{полн}} = - \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2}, \quad Q_k = Z - \sum_n \sigma_{kn} (q_n - \delta_{kn}). \quad (36)$$

Выражение (36) более точно описывает энергии конфигураций с малым числом электронов, для которых в (29) завышается эффект самодействия (например, при одном электроне на внешней оболочке). Данные табл. 3 можно расширить для учёта более высоких оболочек, например, в приближении (34). Без L -расщепления верхних оболочек это непосредственно делается по данным табл. 2. Выражение (36), как и (29), получается при минимизации по Q_n энергии электронных конфигураций, представленной в виде, аналогичном (25):

$$E_{\text{полн}} = \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2} - Z \sum_k q_k \frac{Q_k}{n_k^2} + \sum_{kn} q_k \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kn} (q_n - \delta_{nk}). \quad (37)$$

Форму интерполяции энергии в НСМИ (36) можно пояснить, рассмотрев в качестве функционала плотности сумму средних энергий конфигураций в приближении Хартри-Фока с одним слетеровским детерминантом на кулоновских орбиталях. Несмотря на то, что в таком подходе обменно-корреляционный вклад учитывается менее точно, чем в приближении (16), (17), он более прост для реализации и в нем отсутствует проблема исключения самодействия. В приближении Хартри-Фока

Таблица 3. Матрица экранировки σ_{kt} для НСМИ (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997)

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
1s	0,31	0,0135	0,0003	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2s	0,7388	0,3082	0,2522	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2p	0,9461	0,3481	0,3495	0,0392	0,0210	0,0007	0,0097	0,0060	0,0	0,0	0,0
3s	0,9511	0,8511	0,6480	0,3106	0,2496	0,1676	0,0477	0,0245	0,0290	0,0	0,0
3p	0,9696	0,8550	0,7916	0,3002	0,3136	0,3226	0,0513	0,0338	0,0392	0,0	0,0
3d	0,9987	0,9865	0,9413	0,4847	0,3230	0,3786	0,0743	0,0781	0,0188	0,0224	0,0269
4s	0,9340	0,7502	0,8500	0,6718	0,6068	0,6547	0,2983	0,2881	0,1889	0,1276	0,0507
4p	0,9886	0,9068	0,8899	0,6760	0,6770	0,6543	0,2988	0,3348	0,2663	0,2574	0,0620
4d	0,9988	0,9973	0,9891	0,9856	0,9109	0,7160	0,4474	0,3416	0,3438	0,2737	0,1002
4f	0,9988	0,9983	0,9955	0,9891	0,9820	0,9768	0,5507	0,4388	0,4126	0,3863	0,0610
5s	0,9990	0,9989	0,9966	0,9908	0,7852	0,7829	0,4829	0,6502	0,5692	0,6730	0,2979
5p	0,9991	0,9990	0,9989	0,9978	0,8853	0,8282	0,5122	0,6828	0,5719	0,6902	0,2771
5d	0,9992	0,9991	0,9990	0,9988	0,9983	0,8490	0,7665	0,7797	0,7494	0,6928	0,3682
5f	0,9993	0,9992	0,9991	0,9989	0,9988	0,9936	0,9892	0,9761	0,9445	0,9156	0,6088
5g	0,9994	0,9993	0,9992	0,9990	0,9989	0,9970	0,9920	0,9865	0,9450	0,9380	0,7826
6s	0,9995	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9987	0,9931	0,9873	0,9454	0,9410	0,9427
6p	0,9996	0,9995	0,9994	0,9992	0,9991	0,9989	0,9987	0,9924	0,9449	0,9447	0,9400
6d	0,9997	0,9996	0,9995	0,9993	0,9992	0,9990	0,9989	0,9947	0,9906	0,9806	0,9527
6f	0,9998	0,9997	0,9996	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9989	0,9950	0,9900	0,9804
6g	0,9999	0,9998	0,9997	0,9995	0,9994	0,9992	0,9991	0,9990	0,9989	0,9988	0,9987
6h	0,9999	0,9999	0,9998	0,9996	0,9995	0,9993	0,9992	0,9991	0,9990	0,9989	0,9988
	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	
1s	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2s	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2p	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
3s	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
3p	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
3d	0,0191	0,0024	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
4s	0,0387	0,0245	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
4p	0,0433	0,0620	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
4d	0,0875	0,0533	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
4f	0,0544	0,0796	0,0121	0,0118	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
5s	0,3183	0,1706	0,1309	0,0758	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
5p	0,3341	0,2204	0,2022	0,1559	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
5d	0,3247	0,3133	0,2945	0,2329	0,0038	0,0144	0,0	0,0	0,0	0,0	
5f	0,5321	0,4565	0,3602	0,3068	0,0063	0,0047	0,0	0,0	0,0	0,0	
5g	0,6430	0,5645	0,4602	0,4119	0,0344	0,0279	0,0260	0,0021	0,0	0,0	
6s	0,7263	0,6131	0,6026	0,5900	0,3078	0,2722	0,1387	0,1196	0,0951	0,0405	
6p	0,8387	0,7241	0,6548	0,6500	0,2287	0,3379	0,1911	0,1516	0,1247	0,0675	
6d	0,9111	0,8994	0,8508	0,8000	0,5106	0,4427	0,3155	0,2135	0,1744	0,1553	
6f	0,9800	0,9700	0,9600	0,9500	0,5754	0,5281	0,4519	0,3352	0,2475	0,2245	
6g	0,9850	0,9800	0,9700	0,9600	0,6717	0,6224	0,5513	0,4662	0,3660	0,3023	
6h	0,9987	0,9900	0,9800	0,9700	0,8789	0,8104	0,6756	0,5625	0,5204	0,4194	

энергия взаимодействия электронов есть (Froese-Fischer С. 1976)

$$U_{ee} + U_{ex} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (q_i - 1) \sum_{k=0}^{2l_i} f_k(l_i, l_i) \times \\ \times F^k(n_i l_i, n_i l_i) + \sum_{i=2}^m \sum_{j=1}^{i-1} q_i q_j \times \\ \times \left[F^0(n_i l_i, n_j l_j) + \sum_{k=|l_i-l_j|}^{l_i+l_j} g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right], \quad (38)$$

где угловые коэффициенты имеют вид

$$f_k(l_i, l_i) = -\frac{1}{4l_i+1} (C_{l_i 0 s_0}^{l_i 0})^2 = -\frac{2l_i+1}{4l_i+1} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \\ \text{при } k > 0, \quad f_0(l_i, l_i) = 1, \quad (39)$$

$$g_k(l_i, l_j) = -\frac{1}{4l_i+2} (C_{l_i' 0 s_0}^{l_i 0})^2 = -\frac{2l_i+1}{4l_i+2} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Функционал (38) имеет квадратичную форму зависимости от чисел заполнения q_i . При его линеаризации на кулоновских орбиталях (31) он имеет линейную зависимость от экранированных зарядов Q_i . Вариация полной энергии по Q_i с учётом (38) приводит к формуле (37) и следующему выражению для матрицы экранировочных констант:

$$\sigma_{mj} = n_m^2 (1 - \delta_{mj}) \left\{ F_{10}(n_m l_m, n_j l_j) + \sum_{k=|l_m-l_j|}^{k=l_m+l_j} g_k(l_m, l_j) [G_{1k}(n_m l_m, n_j l_j) + G G_{1k}(n_m l_m, n_j l_j)] \right\} + \\ + n_m^2 \delta_{mj} \left(\sum_{k=0}^{2l_m} f_k(l_m, l_m) F_{1k}(n_m l_m, n_m l_m) \right) \quad (40)$$

В (40) введены разложения обменных слетеровских интегралов F^k (см. (33)) и G^k на водородных орбиталях:

$$G_{1k}(nl, n'l') = \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^{1-k} dr \times \\ \times \int_0^r R_{nl}(r') R_{n'l'}(r') r'^{2+k} dr' \quad (41)$$

$$G G_{1k}(nl, n'l') = \int_0^\infty R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^{1-k} dr \times \\ \times \int_0^r \left(\frac{dR_{nl}(r')}{dr'} R_{n'l'}(r') - \frac{dR_{n'l'}(r')}{dr'} R_{nl}(r') \right) \times$$

$$\times r'^{3+k} dr' - \\ - \int_0^\infty \left(R_{nl}(r) \frac{dR_{n'l'}(r)}{dr} - R_{n'l'}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) r^{2-k} dr \times \\ \times \int_0^r R_{nl}(r') R_{n'l'}(r') r'^{2+k} dr'.$$

При исключении обменного вклада ($g_k = 0$) и сохранении в (40) только вклада с f_0 матрица экранировок совпадает с ранее вычисленной по (34) матрицей $\sigma_{mj} = n_m^2 F_{10}(n_m l_m, n_j l_j)$. Расчёты показывают, что учёт обменных вкладов по (40) несущественно изменяет матрицу (34), но обосновывает возможность частичного исключения самодействия в НСМИ по формуле (36).

В ранних СМ (Mayer, 1948) полная энергия конфигураций ионов описывалась квадратичной зависимостью от чисел заполнения электронных оболочек. Приблизённо модель Майера можно получить из СМ (36) ограничившись в (36) членами первого и второго порядка по q_k :

$$E_{\text{полн}}^M \approx - \sum_k \frac{q_k}{2n_k^2} \left(Z^2 - 2Z \sum_n \sigma_{kn} (q_n - \delta_{nk}) + \right. \\ \left. + \sigma_{kk}^2 - 2\sigma_{kk} \sum_n \sigma_{nk} q_n \right) = - \sum_k (Z + \sigma_{kk})^2 \frac{q_k}{2n_k^2} + \\ + 2 \sum_{kn} q_k \frac{(Z + \sigma_{kk})}{2n_k^2} \sigma_{kn} q_n \equiv - \sum_k E_k q_k + \\ + \frac{1}{2} \sum_{kn} q_k V_{kn} q_n, \quad (42)$$

где в СМ без расщепления матрица V_{nm} имеет вид

$$\hat{V} = \hat{V}^T = 2Z \begin{vmatrix} 2\sigma_{11}/1^2 & \sigma_{21}/2^2 & \sigma_{31}/3^2 & \dots \\ \sigma_{21}/2^2 & 2\sigma_{22}/2^2 & \sigma_{32}/3^2 & \dots \\ \sigma_{31}/3^2 & \sigma_{32}/3^2 & 2\sigma_{33}/3^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \approx \\ \approx 2Z \begin{vmatrix} 1/1^2 & 1/2^2 & 1/3^2 & \dots \\ 1/2^2 & 1/2^2 & 1/3^2 & \dots \\ 1/3^2 & 1/3^2 & 1/3^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Элементы матрицы V_{nm} в $\sim Z$ раз меньше диагональных вкладов в энергию оболочек.

Энергия переходов между состояниями ионов в СМ рассчитывается по разности полных энергий конфигураций. В рассмотренных вариантах СМ матрица экранировок является универсальной и не зависит от атомного номера элемента. В принципе, используя матрицы экранировок, зависящие от Z , можно увеличить точность моделей этого класса, практически не усложняя их вычислительной сложности. Знание экранированных зарядов

оболочек Q_n позволяет относительно просто использовать аналитические выражения для сечений радиационных и столкновительных процессов в приближении, основанном на расчётах с кулоновскими волновыми функциями. Эти качества удобны для применений «универсальных» СМИ в задачах физической кинетики. Следует отметить, что водородоподобные СМИ, основанные на идее учёта внутренней и внешней экранировки в моделях самосогласованного поля в атомах, рассматривались в начале развития квантовой теории (Slater, 1951; Sommerfeld, 1934).

Запишем электростатический потенциал сферической модели и электрическое поле внутри атома в виде

$$V(r) = \frac{eZ(r)}{r}, \quad |\mathbf{E}(r)| = -\frac{dV}{dr} = \frac{eQ(r)}{r}, \quad (43)$$

$$Q(r) = Z(r) - r \frac{dZ}{dr}.$$

Введённый потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rV) = 4\pi en(r). \quad (44)$$

Из первой комбинации производных в (44) следует закон Гаусса,

$$Q(r) = Z - \int_0^r 4\pi r'^2 n(r') dr', \quad (45)$$

который показывает, что электрическое поле определяется зарядом внутри сферы радиуса r . Это эффект внутренней экранировки. Из второй комбинации производных в (44) следует, что

$$-\frac{dZ(r)}{dr} = \int_r^\infty 4\pi r' n(r') dr'. \quad (46)$$

Таким образом, производная $Z(r)$ определяется целиком внешним зарядом, внешними оболочками атома. В представлении

$$V(r) = \frac{eQ(r)}{r} - e \int_r^\infty 4\pi r' n(r') dr' \quad (47)$$

первый член потенциала, зависящий от внутренней экранировки, определяет атомные процессы, такие как возбуждение, ионизацию и образование вакансий. Второй член, связанный с внешней экранировкой, реагирует на внешнее окружение атомов. Например в плазме он может измениться за счёт окружающих ионов и электронов, принадлежащих соседним ячейкам. Полную электростатическую энергию можно выразить через величины $Z(r)$ и $Q(r)$. Так, энергия взаимодействия электронов с ядром равна

$$U_{\text{en}} = Ze^2 \left(\frac{dZ}{dr} \right) \Big|_{r=0}. \quad (48)$$

Энергия электрон-электронного взаимодействия имеет вид

$$U_{\text{ee}} = -e^2 \int_0^\infty \left[\frac{dZ}{dr} \right] 4\pi r^2 n(r) dr. \quad (49)$$

Суммарная энергия даётся выражением

$$U_{\text{en}} + U_{\text{ee}} = -e^2 \int_0^\infty \left[\frac{Q(r)}{r} \right] 4\pi r^2 n(r) dr. \quad (50)$$

Для получения энергий связанных состояний в потенциале $V(r)$ рассмотрим обобщённую боровскую модель ионов. При движении электрона по круговой орбите с радиусом r_n ($l = n - 1$) и со скоростью v_n уравнения движения имеют вид

$$\frac{mv_n^2}{r_n} = Q(r_n) \frac{e^2}{r_n^2}, \quad mv_n = n \frac{h}{2\pi}. \quad (51)$$

Первое уравнение в (51) — закон Ньютона, второе — правило квантования Бора. Решение уравнений (51) даёт:

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Q(r_n)}, \quad v_n = \frac{Q(r_n) e^2 2\pi}{n h}. \quad (52)$$

Таким образом, «динамические» величины зависят только от заряда $Q(r)$. Однако энергия связи электрона зависит и от внешнего электростатического потенциала. Используя уравнение (51) находим:

$$E_n = \frac{mv_n^2}{r_n} - eV(r_n) = -\frac{Q^2(r_n)}{2a_0 n^2} - e^2 \frac{dZ}{dr} \Big|_{r_n} \equiv$$

$$\equiv -\frac{Q^2(r_n)}{2a_0 n^2} + E_n^0. \quad (53)$$

Второй член в (53) представляет энергетический сдвиг за счёт внешней экранировки. Таким образом, энергия уровней в самосогласованном поле определяется как эффектами внешней экранировки, так и эффектами внутренней экранировки. Полную энергию иона можно представить в виде

$$E_{\text{полн}} = \sum_n E_n q_n - U_{\text{ee}}, \quad (54)$$

$$U_{\text{ee}} = -\frac{1}{2} \sum_n q_n \left\langle \psi_n \left| eV(r) - \frac{Ze^2}{r} \right| \psi_n \right\rangle.$$

Вычитание U_{ee} в (54) необходимо, чтобы не учитывать электрон-электронное взаимодействие дважды. Энергию электрон-электронного взаимодействия можно вычислить в квазиклассическом приближении (More, 1982). Результат для полной

энергии совпадёт с выражениями (28), (29) для СМИ. При этом

$$E_n = \frac{\partial E_{\text{полн}}}{\partial q_n} = -\frac{Q_n^2}{2n^2} + E_n^0 = -\frac{Q_n^2}{2n^2} - q_n \frac{Q_n}{n^2} \frac{\partial Q_n}{\partial q_n}. \quad (55)$$

Представленный «физический» вывод уравнений СМИ в рамках обобщённой боровской модели ионов (More, 1989) поясняет несколько более формальный вывод уравнений СМИ вариационным методом ТФП. Как ясно из приведённых уравнений, по параметрам СМИ — числам заполнения q_n и экранированным зарядам Q_n — можно приближённо установить и вид электростатического потенциала $V(r)$.

Рассмотренные выше СМИ не учитывают релятивистских эффектов, и поэтому ограничены ионами с зарядом ядра $Z \leq 30-40$. Качественный учёт релятивистских эффектов в энергетической структуре уровней можно провести в модели, не учитывающей спин-орбитального взаимодействия, следующим простейшим способом. Учтём в выражении (37) релятивистскую поправку только в кинетической энергии (в приближении Паули для бесспиновых частиц, см. Собельман, 1963):

$$E_{\text{полн}} = \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2} \left[1 - \left(\frac{\alpha Q_k}{n_k} \right)^2 \left(\frac{n_k}{l_k + 0,5} - \frac{3}{4} \right) \right] - Z \sum_k q_k \frac{Q_k}{n_k^2} + \sum_{kn} q_k \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kn} (q_n - \delta_{nk}). \quad (56)$$

Вариация (56) по величинам экранированных зарядов Q_k даст уравнение для определения Q_k

$$Q_k \left[1 - 2 \left(\frac{\alpha Q_k}{n_k} \right)^2 \left(\frac{n_k}{l_k + 0,5} - \frac{3}{4} \right) \right] = Z - \sum_n \sigma_{kn} (q_n - \delta_{nk}) \equiv Q_k^{(0)}, \quad (57)$$

и определит величину полной энергии конфигурации. Ограничиваясь величинами порядка $(\alpha Q_k)^2$, получаем:

$$E_{\text{полн}} = - \sum_k q_k \frac{(Q_k^{(0)})^2}{2n_k^2} \left[1 + \left(\frac{\alpha Q_k^{(0)}}{n_k} \right)^2 \left(\frac{n_k}{l_k + 0,5} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (58)$$

Поскольку наибольшую величину релятивистские поправки дают в энергию внутренних оболочек с малыми главными квантовыми числами, для которых $Q_k \approx Z$, то, упрощая модель, можно

положить, что:

$$E_{\text{полн}} = - \sum_k q_k \frac{(Q_k^{(0)})^2}{2n_k^2} \left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{n_k} \right)^2 \left(\frac{n_k}{l_k + 1} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (59)$$

В (59) кроме замены Q_k на Z также заменён множитель $(l_k + 0,5)$ на $(l_k + 1)$, чтобы давать более точное значение поправки к энергии уровней с орбитальным квантовым числом $l = 0$, (s -оболочки) для водородоподобных ионов. Приведённое простейшее выражение для полной энергии ионов с учётом релятивистских поправок использовалось и в приближении среднего иона для слетеровских моделей горячей плазмы. В модели без учёта L -расщепления уровней можно использовать усреднённый поправочный множитель:

$$E_{\text{полн}} = - \sum_k q_k \frac{(Q_k^{(0)})^2}{2k^2} \left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{k} \right)^2 \left(\frac{5}{4} - \frac{1}{k} \right) \right]. \quad (60)$$

II.2. Упрощённые модели неидеальной плазмы в области экстремальных состояний

При низких температурах, в пределе — нулевых, все вещества находятся в твердотельной или жидкой фазе, при нулевой температуре — в основном состоянии. Теории изолированных атомов и ионов недостаточно для описания основного состояния твёрдых тел и жидкостей. Естественная причина этого — в существенной роли межатомного взаимодействия, обуславливающего многообразие структур твёрдых тел, аморфных и кристаллических. Более того, сосуществование различных фаз твёрдых тел указывает на то, что, вообще говоря, статистической теории основного состояния недостаточно: метастабильные состояния также широко распространены. В данном параграфе дан краткий обзор моделей сильно неидеальных кулоновских систем при высоких плотностях вещества, применяемых в РГД и НРГД, и описаны простейшие способы учёта неидеальности в моделях плазмы, использующих водородоподобные СМИ из п. 1.

II.2.1. Основные представления теории твёрдых тел. При температуре, превышающей потенциалы ионизации атомов, все вещества находятся в плазменном состоянии. При понижении температуры и достаточно низкой плотности неупорядоченное плазменное состояние вещества из разделённых зарядов энергетически становится невыгодным: более низкой энергией обладает газовая фаза, состоящая из нейтральных атомов и молекул. Снижение температуры при постоянном объёме среды приводит к фазовому переходу газ — жидкость, и, при дальнейшем охлаждении, жид-

кость — твёрдое тело (для большинства веществ — кроме квантовых жидкостей).

В соответствии с типами химической связи атомов в молекулах различают и типы связи в твёрдых телах: связь Ван-дер-Ваальса (диполь-дипольную), ионную (кулоновскую), ковалентную (направленную), металлическую (ненаправленную), водородную (смешанную). Как и теория молекул, теория твёрдых тел основана на адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера, в котором разделяются электронные и ядерные степени свободы. Разделение не является полным, поскольку деформация электронных состояний, создаваемая движением ядер, изменяет эффективный потенциал, в котором движутся ядра. Многочастичный потенциал, определяющий движение атомов, используется в феноменологической теории динамики решётки. В этой теории специальная форма адиабатической теории возмущений позволяет определить вид гамильтониана электрон-фононного взаимодействия (см. Барьяхтар, Зароченцев, Троицкая, 1990).

Для кристаллических твёрдых тел характерен дальний порядок, то есть периодическая структура среды. Использование дальнего порядка существенно упрощает расчёт структуры твёрдых тел. В твёрдом теле для описания электронной структуры можно ограничиться расчётом многоэлектронной задачи в пределах одной элементарной ячейки кристалла при учёте периодичности кристалла блоховскими граничными условиями. Условием применимости теории твёрдого тела является область низких температур, в которой тепловые флуктуации положения ядер в решётке достаточно малы, и отклонение формы ячеек от идеальной кристаллической невелико.

При ван-дер-ваальсовой и ионной связи в кристаллах, состоящих из атомов, молекул или ионов (с замкнутыми электронными оболочками), силы притяжения (диполь-дипольного, кулоновского и др.) приводят к их сближению до тех пор, пока не начинают проявляться силы отталкивания. Отталкивание связано, в первую очередь, с кулоновским и обменным взаимодействием сближающихся электронных оболочек соседних атомов или ионов. В ионных кристаллах, в которых плотность электронов в межузельном пространстве весьма мала, полная энергия складывается из кулоновской энергии решётки (энергии взаимодействия «точечных» ионов в узлах), которую представляют в виде

$$U_C = N \frac{q^2}{R_0} \sum_{i \neq j} (\pm) \frac{1}{(R_{ij}/R_0)} = -N \frac{q^2}{R_0} |\alpha|, \quad (61)$$

$$\alpha = \sum_{i \neq j} (\pm) \frac{1}{\rho_{ij}},$$

и энергии «некулоновского» отталкивания на близких расстояниях, которую можно качественно описать соотношением

$$V_{nC} = \lambda \exp(-R/\rho); \quad U_\Sigma = cNV_{nC} + U_C. \quad (62)$$

Здесь α — константа Маделунга, изменяющаяся в пределах 1,65–1,8 для различных типов кристаллических решёток, R_0 — расстояние между ионами, N — число пар ионов, λ и ρ — параметры, которые можно найти из экспериментальных данных, c — число ближайших соседей иона. Из (61) видно, что кулоновская энергия решётки кристалла ниже суммы энергий пар ионов, разделённых расстоянием R_0 ($\alpha > 1$). Таким образом объединение ионов в кристалл энергетически выгодно. Выражение (61) — ионный вклад при нулевой температуре — иногда вычисляют методом Эвальда, предварительно решая задачу определения электростатической энергии решётки одноимённых зарядов на однородном фоне компенсирующего заряда (модель «желе»). Для этой задачи кулоновская энергия на ион равна (n — плотность ионов с зарядом Z)

$$u_{es} = -\frac{Z^2 e^2}{2r_0} |\alpha|; \quad \frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{1}{n}. \quad (63)$$

Полная энергия основного состояния ионного кристалла при нулевой температуре состоит из U_Σ в (62) и разности между энергией ионизации атомов (образование положительных ионов) и энергией химического сродства (при захвате электронов с образованием отрицательных ионов). Равновесное состояние кристалла и его энергия определяются минимумом полной энергии. Уточнение приведённой простейшей теории ионной связи даёт зонная теория твёрдого тела, в которой количественно определяется распределение электронной плотности в ячейке кристалла и уточняется критерий «ионности» связи.

Зонная теория твёрдого тела является теорией кристаллов с металлической и ковалентной связью. Основой теории является метод самосогласованного поля ТФП. В теории учитывается возможность сильной делокализации электронной плотности в ячейках кристалла и возможность возникновения непрерывной плотности состояний электронов в кристаллах, связанная с расщеплением и смещением уровней изолированных атомов при их сближении и объединении в кристалл. При этом запрещённые энергетические зоны, существующие в изолированных атомах, в которых энергетический спектр строго дискретен, как правило, сохраняются. Дискретные уровни атомов уширяются в разрешённые энергетические зоны. Сохранение запрещённых уровней энергии в кристаллах, существующее несмотря на сильную делокализацию электронной плотности, обусловлено явлениями дифракции электронов валентной зоны и зоны

проводимости на периодической структуре кристалла. Современная зонная теория объясняет все основные свойства идеальных металлов, полупроводников, диэлектриков и др. В ней уточнены простейшие ранние модели и приближения, использовавшиеся на заре развития квантовой теории твёрдых тел.

Приведём пример несостоятельности простых моделей, одной из которых в теории металлов является модель «желе». В этой модели твёрдое тело рассматривается как однородный идеальный газ электронов проводимости, в который погружена решётка остовных ионов металла. В модели «желе» расчёт полной энергии, учитывающий энергию ионизации атомов, электростатическую энергию решётки и кинетическую энергию свободных электронов не позволяет объяснить существование металлических структур: полная энергия металла превышает полную энергию нейтральных атомов. Уточнение модели за счёт учёта обменного взаимодействия электронов проводимости объясняет существование металлов, но приводит к слишком низким значениям равновесных параметров решётки и завышению энергии связи. И только полная квантовая модель, в которой учтена специфика атомов, то есть их внутренняя электронная структура, удовлетворительно объясняет энергетические параметры твёрдых тел, их статические и динамические свойства.

Корректные теории кристаллических структур основаны на сложных численных расчётах с большим разнообразием методов: — методов ЛКАО — линейных комбинаций атомных орбиталей (сильная связь); — методов ОПВ — ортогонализированных плоских волн (слабая связь, теория псевдопотенциала) и других. Эти методы достаточно трудоёмки, но незаменимы в области исследований физики твёрдых тел при относительно низких температурах, меньших температуры Ферми (в металлах) или первых потенциалов ионизации атомов (Барьяхтар и др., 1990; Абаренков и др., 1991).

II.2.2. Ячеечные модели экстремальных состояний вещества. В области физики высоких плотностей энергии для многих задач достаточно более грубых приближений. Действительно, при сильном сжатии и нагреве среды особенности кристаллической структуры и типа электронной связи в разных веществах начинают стираться. По мере увеличения внутренней энергии вещества кинетическая энергия электронов на внешних оболочках атомов увеличивается, а относительная роль потенциальной энергии взаимодействия внешних электронов уменьшается. В области экстремальных плотностей и температур все вещества полностью ионизованы, и в пределе плазма является смесью идеальных газов электронов и ионов.

Кулоновское взаимодействие ядер между собой и электронов между собой имеет такой же порядок величины, как и взаимодействие электронов и ядер. По этой причине термодинамические величины вещества не являются простой суммой вкладов от электронного и ядерного компонентов по отдельности. Тем не менее термодинамические величины часто представляют в виде суммы электронных и ядерных вкладов. При этом под электронным слагаемым понимают свойства системы электронов и ядер в предположении, что положения ядер фиксированы (например, в узлах кристаллической решётки). Под ядерным слагаемым понимают изменение этих свойств, обусловленное смещением ядер из их средних положений. В каждом из этих слагаемых электронно-ядерное взаимодействие существенно.

Приближённое разделение вкладов ядер и электронов в термодинамические свойства обосновывается применимостью адиабатического приближения, основанного на существенном различии масс ядер и электронов $M \gg m$. В адиабатической теории возмущений показано, что для расчёта электронного вклада можно ограничиться расчётом электронной статсуммы во внешнем потенциале ядер. Ионный вклад в экстремальных состояниях ($T \rightarrow \infty$, при $\rho = \text{const}$, или $\rho \rightarrow \infty$, при $T = \text{const}$) в области слабонеидеальной плазмы сводится к расчёту ионного компонента с перенормированным — экранированным — кулоновским взаимодействием в модели однокомпонентной плазмы (Веденов, Ларкин, 1959; Boercker, More, 1986). Ионный вклад в области твердотельной фазы экстремальных состояний рассчитан в гармоническом приближении в работах Копышева (Копышев, 1965, 1995). В этих работах широко используется адиабатическая теорема Фейнмана (Feynman, 1939) для построения корректных моделей расчёта ионного вклада в термодинамические величины. Для расчёта ионного вклада в широком диапазоне плотностей и температур предложена модель экранированных зарядов. В ней ионный вклад рассчитывается в модели однокомпонентной плазмы с переменным эффективным зарядом ядра, который учитывает ионизацию давлением при высоких сжатиях. Далее мы ограничимся рассмотрением только электронного вклада в характеристики плазмы.

В физике высоких плотностей энергии при построении моделей вещества «стартуют» с области экстремальных плазменных состояний, для которой «классическими» моделями являются квантово-статистические модели среднего иона (КМСИ), основанные на приближении самосогласованного среднего поля. Теоретической основой для разработки моделей этого класса является ТФП и сферическое ячейное приближение, используемое как в теориях твёрдого тела (см. Киттель, 1967), так и

в теории жидкостей (см. Хилл, 1951). В КМСИ детали структуры вещества и типа химической связи игнорируются. Каждая ячейка предполагается электронейтральной и состоящей из одного ядра иона, окружённого сферическим облаком электронов. Такой выбор позволяет предположить, что энергией взаимодействия ячеек при расчёте энергии электронов можно пренебречь, так что полная энергия электронов складывается из суммы внутренних энергий ячеек. Дополнительный вклад в энергию электронов из-за отклонения формы ячеек от сферической предполагается несущественным.

Классы ячеечных КМСИ отличаются выбором исходного вида функционала плотности и способом учёта влияния плазменного окружения на плотность электронных состояний в ячейке. В большинстве моделей атом представляется в виде точечного ядра, окружённого непрерывным фоном положительного заряда остальных ионов. Самосоогласованный электростатический потенциал $V(r)$ в ячейке определяется из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V = -4\pi[Ze\delta(r) + \rho_+(r) - en(r)], \quad (64)$$

где $\rho_+(r)$ — плотность заряда внешнего фона и $n(r)$ — плотность электронов. В работах Либермана (Liberman, 1979, 1982) плотность фона положительного заряда $\rho_+(r)$ полагается постоянной вне радиуса ячейки при $r > R_0$ и равной нулю внутри ячейки. Это так называемая модель ионной сферы. В работе Дарма–Вардана и Перро (Dharma–Wardana, Perrot, 1982) используется плотность $\rho_+(r)$ заряда внешнего фона, полученная из парной корреляционной функции, которая вычисляется в гиперцепном приближении (из теории жидких структур). Ряд других способов учёта плазменного окружения можно найти в работах: Никифоров, Новиков, Уваров, 1979; Perrot, 1982; Cauble, Blaha, Davis, 1984; Tanaka, Yan, Ichimaru, 1990; Watrous, Wilets, Rher, 1999; Chiu, Ng, 1999 и др. (см. Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). Во всех этих подходах для КМСИ задача сводится к решению одночастичных уравнений Кона–Шема ТФП с эффективным сферическим потенциалом (13). При этом возникает проблема граничных условий для волновых функций. Эта проблема проявляется вследствие использования сферического ячеечного приближения, точность которого *a priori* не определена. Отметим, что при использовании ТФП для полной многочастичной задачи, в которой внешним полем для электронной системы являются поля всех ионов среды, проблема граничных условий не возникает: допустимы стандартные условия Борна–Кармана для макроскопических систем. Однако такой подход слишком трудоёмок и требует специальных методов вычислений (квантовый метод Монте-Карло,

квантовая молекулярная динамика и др.). Проблема граничных условий в КМСИ появляется вследствие делокализации волновых функций электронов в ячеечном потенциале. По классификации, введённой Либерманом, различают два типа моделей: модели класса «Т», в которых одночастичная плотность состояний рассчитывается с учётом всех эффектов влияния центрального иона и модели типа «А», в которых одночастичная плотность состояний перенормируется на «вес ячеечных электронов» (More, 1985). Эта проблема количественно важна для слабосвязанных электронов, у которых хвосты волновых функций могут далеко вылезать за пределы ячейки и для которых плотность заряда электронов, принадлежащих ячейке, вне ячейки не мала. При низких температурах и высоких плотностях слабосвязанные электроны разных ячеек с перекрывающимися волновыми функциями формируют «квазизонную» структуру. «Квазизонная» модель приближённого учёта эффекта перекрывания волновых функций слабосвязанных электронов разных ячеек для горячей плазмы в КМСИ была введена в работах Рожнаи (Rozsnyai, 1972) и развита в работах Никифорова, Новикова, Уварова (1979, 2000).

Проблема выбора граничных условий в ячеечных моделях среды не возникает, если использовать квазиклассическое приближение в ТФП, для которого уравнения КМСИ переходят в модель ТФ (Feynman, Metropolis, Teller, 1949) или Тома-са–Ферми–Дирака при учёте обменных поправок (ТФД, Cowan, Ashkin, 1957). Эта «ясность» квазиклассического приближения является причиной его широкой распространённости. Модель ТФ допускает обобщение для учёта квантовых, градиентных и оболочечных поправок (Киржниц, 1957, 1958; Калиткин, Кузьмина, 1972; Киржниц, Лозовик, Шпатаковская, 1975; More, 1979). Как известно, модель ТФ обладает рядом достоинств, например:

- простотой и универсальным описанием основных эффектов в теориях неоднородного электронного газа: эффекта ионизации давлением и экранирования кулоновского взаимодействия (электростатическая модель);

- отсутствием проблем с расчётом давления при использовании ячеечного приближения (модель термодинамически согласована).

Недостатками классической модели ТФ являются пренебрежение энергией «химической» связи и оболочечными эффектами. Эти недостатки в существенной мере устранены в комбинированных квантовых моделях самосоогласованного поля с квазиклассическим приближением (Новиков, 1984). В этих моделях квантовое рассмотрение проводится только для сильно связанных состояний, и не возникает проблемы граничных электронов. В КМСИ удаётся согласованно описать тер-

динамические и кинетические свойства плазмы в достаточно широкой области параметров сильно неидеальной плазмы (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000).

Несмотря на широкие исследования КМСИ, ряд вопросов, связанных с оценкой точности этих моделей, остаётся открытым (More, 1985). Прежде всего это вопросы, связанные с точностью приближения самосогласованного поля, в котором используется сглаженный потенциал, не учитывающий флуктуаций, существующих из-за движения ионов. Пренебрежение флуктуациями потенциала в КМСИ (их масштаб порядка Z^*/R_0 , где Z^* — заряд ионного остова) не позволяет, например, описывать штарковский механизм уширения уровней плазменными микрополями и ряд других эффектов.

Во-вторых, при отсутствии дальнего порядка, использование в ряде подходов периодических граничных условий в ячейке не оправдано, и точность КМСИ с такими граничными условиями неясна. Сильно неидеальная горячая плазма ближе по свойствам к неупорядоченным средам, чем к твёрдым телам. В теориях неупорядоченных сред показывается, что плотность состояний электронов в таких средах может существенно отличаться от предсказаний зонной теории и её «интерполяций».

В третьих, вопрос самосогласованности и определённости ячеечных КМСИ возникает в связи с использованием условия квазинейтральности, в частности, при рассмотрении смесей: каждая ли ячейка электронейтральна, или это условие надо ставить на разных границах для разных ионов смеси? Какая модель расчёта плотности состояний в непрерывном спектре, когда существенен вклад резонансных состояний в самосогласованном потенциале, более правильна — модель, учитывающая влияние центрального потенциала на плотность состояний во всём объёме плазмы, которая в теории твёрдого тела корректно описывает фриделевские осцилляции (модель «Т» по Либерману) или альтернативная модель, основанная на пространственной локализации электронной плотности в ячейке (модель «А»)?

Наконец есть вопрос о соответствии КМСИ с другим классом моделей, широко используемых в физике плазмы — с химическими моделями плазмы. Несмотря на то, что качественное соответствие КМСИ и химических моделей плазмы можно понять на основе вариационного подхода ТФП, отсутствие строгой теории сильно неидеальной плазмы (типа теории возмущений) ограничивает возможности количественного сопоставления с достаточной для экспериментов точностью. Многие из упомянутых вопросов остаются открытыми и на данном этапе развития КМСИ.

Отчасти эти нерешённые теоретические проблемы делают популярным широкое использова-

ние в расчётах термодинамических характеристик плазмы модели ТФ и её простейших модификаций. Более сложные КМСИ в неидеальной плазме экстремальных состояний в основном используют для расчётов кинетических характеристик плазмы.

ТФП для равновесных ансамблей, модель Томаса–Ферми и её применения. Обобщение ТФП на случай ненулевых температур (Mermin, 1965) показывает, что при условиях ЛТР точными экстремальными свойствами обладает большой термодинамический потенциал. Пусть большой канонический оператор матрицы плотности имеет вид:

$$\rho \equiv \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(H-\mu N)}}, \quad H = E_{\text{кин}} + V + U_{\text{еэ}}, \quad (65)$$

H — гамильтониан, N — оператор числа частиц, $\beta = 1/T$ — обратная температура. Термодинамический потенциал $\Omega_{v-\mu}$ в большом каноническом ансамбле, который зависит только от $V - \mu$ (V — внешний потенциал ядер, μ — химический потенциал), даётся выражением

$$\Omega_{v-\mu} = \beta^{-1} \ln \text{Sp } e^{-\beta(H-\mu N)} = \text{Sp } \rho \left(H - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho \right). \quad (66)$$

В ТФП доказано, что функционал (66) для электронной подсистемы существует, и его абсолютный минимум при постоянной температуре T однозначно реализуется при плотности электронов, отвечающей потенциалу $V(r)$.

Самосогласованные уравнения ТФП получают, используя вторую часть равенства (66) и выделяя в $\Omega_{v-\mu}[n(r)]$ вклад, соответствующий невзаимодействующим электронам, вклад, связанный с кулоновским взаимодействием электронов между собой и с внешним ядерным потенциалом, и обменно-корреляционный вклад:

$$\Omega_{v-\mu}[n(r)] = F_0[n(r)] + \int [V(r) - \mu] n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + F_{\text{ex}}[n(r)], \quad (67)$$

$$F_0[n(r)] = E_0[n(r)] - T S_0[n(r)].$$

Здесь F_0 — свободная энергия Гельмгольца для невзаимодействующих электронов с распределением плотности $n(r)$, F_{ex} — обменно-корреляционный вклад в свободную энергию $F[n]$:

$$F[n(r)] = F_0[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + F_{\text{ex}}[n(r)]; \quad (68)$$

а энергия взаимодействия электронов с ионами имеет вид (R_j — координаты ядер)

$$V(r) = - \sum_j \int \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (69)$$

В большом потенциале электронная плотность (и число электронов в системе) однозначно определяется заданным потенциалом ядер и химическим потенциалом. Альтернативно можно рассматривать минимум свободной энергии $F[n(r)]$ во внешнем потенциале ядер $V(r)$ при заданном числе электронов, $\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = NZ$. При этом химический потенциал будет определяться уравнением $\mu = \delta F / \delta n(r)$. Для расчёта термодинамического предела статсуммы (бесконечная система) необходимо также учитывать ион-ионное взаимодействие

$$U_{nn} = -\frac{1}{2} Z^2 \sum_{ij} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^{-1}, \quad (70)$$

чтобы избежать кулоновской расходимости термодинамического потенциала. При нахождении электронного вклада по ТФП ион-ионное взаимодействие, которое не зависит от плотности, не входит в варьируемый функционал и для бесконечной системы учитывается условием нейтральности $\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = NZ$.

Далее будем рассматривать модель сферических ячеек с радиусом R_0 , в которой рассматривается одно ядро с зарядом Z , а внешние ядра учитываются в модели ионной сферы через навязанные граничные условия на электростатический потенциал. Рассмотрим модель ТФ в ТФП. Для модели ТФ большой потенциал равен:

$$\begin{aligned} \Omega_{v-\mu} &= \frac{2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \int dp dr \left\{ \frac{p^2}{2} f' + T(f' \ln f' + (1-f') \ln(1-f')) \right\} - \\ &- \int \left[\frac{Z}{r} + \mu \right] n' dr + \frac{1}{2} \int \frac{n'(r)n'(r')}{|r-r'|} dr dr', \quad (71) \end{aligned}$$

где свободная энергия невзаимодействующих электронов в потенциале $v'(r)$ определяется функцией распределения Ферми f' :

$$f' \equiv \left\{ 1 + \exp \left(\frac{p^2/2 - v'(r) - \mu'}{T} \right) \right\}^{-1}, \quad (72)$$

$$n'(r) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f' dp = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{v'(r) + \mu'}{T} \right),$$

и мы ввели функции Ферми:

$$I_p(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^p}{e^{x-\xi} + 1} dx. \quad (73)$$

Вариация $\Omega_{v-\mu}$ по пробной плотности $n'(r)$ даёт

$$\begin{aligned} \delta \Omega[n'] &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int dp dr (v'(r) + \mu') \delta f' - \\ &- \int \left(\frac{Z}{r} + \mu \right) \delta n'(r) dr + \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr' \delta n'(r) dr \equiv \\ &\equiv \int \left\{ v'(r) + \mu' - \frac{Z}{r} - \mu + \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr' \right\} \delta n'(r) dr = \\ &= 0 \Rightarrow v'(r) + \mu' = \frac{Z}{r} + \mu - \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr', \quad (74) \end{aligned}$$

где $v'(r) + \mu'$ — функционал от $n'(r)$ (72). Уравнение (74) показывает, что самосогласованный потенциал $v_{TF}(r)$ удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rv_{TF}(r)) &= \frac{2}{\pi} (2T)^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{v_{TF}(r) + \mu}{T} \right), \\ rv_{TF}(r)|_{r=0} &= Z, \quad v_{TF}(R_0) = 0, \\ \frac{dv_{TF}(r)}{dr} \Big|_{r=R_0} &= 0. \end{aligned} \quad (75)$$

Граничные условия на внешней границе ячейки в (75) определены из условия нейтральности ячеек. В (75) за нуль потенциала принят потенциал на границе ячейки.

Этот же результат получается из свободной энергии,

$$\begin{aligned} F &= \frac{2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \int dp dr \left\{ \frac{p^2}{2} f' + T(f' \ln f' + (1-f') \ln(1-f')) \right\} - \\ &- \int \frac{Z}{r} n' dr + \frac{1}{2} \int \frac{n'(r)n'(r')}{|r-r'|} dr dr', \quad (76) \end{aligned}$$

при учёте условия нейтральности с помощью множителя Лагранжа μ ,

$$\begin{aligned} \delta(F - \mu Z) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int dp dr \left\{ \frac{p^2}{2} + T \ln \frac{f'}{(1-f')} - \right. \\ &- \left. \frac{Z}{r} + \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr' - \mu \right\} \delta f' = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow f = \left(1 + \exp \frac{p^2/2 - v_{TF}(r) - \mu}{T} \right), \quad (77) \end{aligned}$$

$$v_{TF}(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{n'(r')}{|r-r'|} dr',$$

который определяется уравнением

$$\int n(r) dr = \frac{2}{(2\pi)^3} \int dp dr f =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int I_{1/2} \left(\frac{v_{TF}(r) + \mu}{T} \right) dr = Z. \quad (78)$$

Знание решения уравнений ТФ позволяет найти термодинамические функции:

$$F = \Omega + \mu Z, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (79)$$

$$U = F + TS, \quad \mu = -\frac{\partial F}{\partial Z}.$$

Модель ТФ для горячей плазмы легко обобщается на случай многокомпонентной плазмы. Более сложные КМСИ плазмы, упомянутые выше, в ТФП получают из термодинамического потенциала $\Omega_{v-\mu}$, в котором используется уточнённое представление функционала кинетической энергии электронов и учитывается обменно-корреляционный вклад (см. Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). В настоящее время не представляет сложности получение решения уравнений ТФ и соответствующих термодинамических функций численными методами. Для этих характеристик существуют также удобные интерполяции.

Одна из наиболее распространённых гладких интерполяций УРС модели ТФ предложена Г.Е. Клинишовым. Ниже в формулах (80)–(85) используется следующая система единиц: плотность ρ [г/см³], температура T [кэВ], давление p [10¹⁴ дин/см²], внутренняя энергия E [10¹⁴ эрг/г] и «автомодельные» переменные:

$$x = 1,578 \left(\frac{ZA}{\rho} \right)^{1/3}, \quad R = \frac{9,65}{A}, \quad t = 10^4 \frac{T}{Z^{4/3}}. \quad (80)$$

В работе Елисеева и Клинишова (1982) приведена следующая полиномиальная интерполяция УРС для модели ТФ чистых веществ:

$$E = E_{\text{хол}} + E_{\text{гор}}, \quad p = p_{\text{хол}} + p_{\text{гор}},$$

$$E_{\text{хол}}(\rho) = \varepsilon(\rho) \cdot \vartheta(\rho),$$

$$\varepsilon(\rho) = 0,15 \cdot \left(\frac{Z}{A} \right)^{5/3} \rho^{2/3}, \quad \vartheta(\rho) = \left(\sum_0^5 a_k x^k \right)^{-1} \quad (81)$$

$$p_{\text{хол}}(\rho) = \frac{2}{3} \rho \cdot \varepsilon(\rho) \cdot L(\rho),$$

$$L(\rho) = 0,5 \left(\sum_0^5 (k+2) \cdot a_k x^k \right) / \left(\sum_0^5 a_k x^k \right)^2.$$

Таблица 4

k	0	1	2	3	4	5
a_k	1	0,6512	0,2488	0,1337-1	0,1617-2	0,1441-4

Значения коэффициентов a_k приведены в табл. 4.

$$E_{\text{гор}}(\rho) = \frac{3}{2} R \cdot Z \cdot T \cdot B(x, t),$$

$$B(x, t) = t \sum_1^4 \frac{\eta_i}{(t + \xi_i)}, \quad \sum \eta_i = 1, \quad (82)$$

$$p_{\text{гор}}(\rho) = R \cdot Z \cdot T \cdot D(x, t),$$

$$D(x, t) = 1 + \frac{x}{2} \sum_1^4 \frac{d\xi_i}{dx} \frac{\eta_i}{(t + \xi_i)}, \quad \xi_i(x) = \sum_{j=0}^{j=2} \frac{a_{ij}}{x^j}.$$

Значения 12 коэффициентов a_{ij} и 4 коэффициентов η_i приведены в табл. 5.

Таблица 5

i	1	2	3	4
η_i	0,29269	3,4350	1,9759	-4,7037
a_{0i}	0,40983	18,033	0,10512	41,202
a_{1i}	9,7752	303,85	908,55	558,47
a_{2i}	72,052	400,34	376,06	411,08

В указанных интервалах значений плотностей и температур,

$$3 \cdot 10^{-5} < \frac{T}{Z^{4/3}} < 6, \quad 5 \cdot 10^{-5} < \frac{\rho}{AZ} < 100, \quad (83)$$

точность интерполяции давления и энергии (81) для холодных составляющих $< 0,3\%$, для горячих составляющих давления (82) — $< 7\%$ (среднеквадратичная ошибка $< 2\%$). Приведённые интерполяции получаются из свободной энергии:

$$F(\rho, T) = F_{\text{хол}} - \frac{3}{2} RT(1 + Z) \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) +$$

$$+ Z \sum_1^4 \eta_i \ln(\nu_i) + \text{const}, \quad (84)$$

$$F_{\text{хол}}(\rho) = E_{\text{хол}}(\rho), \quad \nu_i = 1 + \frac{\xi_i}{t}.$$

Выражение для энтропии имеет вид

$$S(\rho, T) = \frac{3}{2} R(1 + Z) \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) +$$

$$+ Z \sum_1^4 \eta_i \left(\ln(\nu_i) + \frac{1}{\nu_i} \right) + \text{const}, \quad (85)$$

$$F_{\text{хол}}(\rho) = E_{\text{хол}}(\rho), \quad \nu_i = 1 + \frac{\xi_i}{t}.$$

Значения химического потенциала μ и степени ионизации $\alpha_{TF} = Z_c/Z$ в модели ТФ можно полу-

чить из интерполяции давления (81), (82), решив уравнения:

$$p = \frac{2U_e}{3V_0} \equiv \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}(\mu/T),$$

$$Z_c = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V_0 \cdot T^{3/2} \cdot I_{1/2}(\mu/T), \quad V_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3,$$

$$p = Z_c \frac{2}{3} \frac{T}{V_0} \frac{I_{3/2}(\mu/T)}{I_{1/2}(\mu/T)} \approx Z_c \frac{T}{V_0} \times$$

$$\times \left(1 + 0,481 \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \frac{Z_c}{V_0 T^{3/2}} + \frac{18}{125} \left[\frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \frac{Z_c}{V_0 T^{3/2}} \right]^2 \right)^{1/3}. \quad (86)$$

Непосредственная интерполяция степени ионизации в модели ТФ дана в работе (More, 1985) и приведена в табл. 6.

Таблица 6. Интерполяция степени ионизации по модели ТФ (More, 1985)

$T [\text{эВ}] = 0$ $x = \alpha(\rho/Z A)^\beta$ $Z_c = \frac{Z_x}{1 + x + \sqrt{1 + 2x}}$ $\frac{\partial Z_c}{\partial \rho} = \frac{Z_c}{\rho} \frac{\beta}{\sqrt{1 + 2x}}$	$\rho [\text{г/см}^3]$ $\alpha = 14,3139$ $\beta = 0,6624$
$T [\text{эВ}] \neq 0$ $T_0 = T/Z^{4/3}, R = \rho/Z A,$ $T_F = T_0/(1 + T_0),$ $A = a_1 T_0^{a_2} + a_3 T_0^{a_4}$ $B = -\exp(b_0 + b_1 T_F + b_2 T_F^7),$ $C = c_1 T_F + c_2, Q_1 = A R^B,$ $Q = (R^C + Q_1^C)^{1/C}, x = \alpha Q^\beta,$ $Z_c = Z \frac{x}{1 + x + \sqrt{1 + 2x}}$	$a_1 = 0,003\,323$ $a_2 = 0,9718$ $a_3 = 9,26148 \cdot 10^{-5}$ $a_4 = 3,10165$ $b_0 = -1,7630$ $b_1 = 1,43175$ $b_2 = 0,31546$ $c_1 = -0,366\,666\,7$ $c_2 = 0,983\,333$

Приведённые интерполяции позволяют быстро рассчитывать УРС в модели ТФ и оценивать один из главных кинетических эффектов в плазме — эффект ионизации давлением в области экстремальных состояний.

Напомним, что степень ионизации не является термодинамическим параметром и допускает разные определения. Стандартное определение степени ионизации для модели ТФ связано с плотностью электронов на границе ячейки $Z_c^{\text{TF}} = V_0 n_e(R_0)$. Это определение (86) можно назвать «термодинамическим», поскольку давление в модели ТФ также определяется плотностью электронов на границе и равно кинетическому давлению идеального газа электронов с плотностью $n_e(R_0)$. Возможно и «кинетическое» определение степени ионизации — по числу связанных электронов в ячейке. Для пояснения разницы между этими определениями введём одночастичную плотность состояний в модели ТФ:

$$g(\varepsilon) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \int_0^{R_0} \delta(\varepsilon - p^2/2 + v_{\text{TF}}(r)) p^2 dp r^2 dr =$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{R_0} \sqrt{\varepsilon + v_{\text{TF}}(r)} \cdot r^2 dr \equiv$$

$$\equiv \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{R_0} \sqrt{r\varepsilon + Z_{\text{TF}}(r)} \cdot r^{3/2} dr, \quad (87)$$

где

$$v_{\text{TF}}(r) \equiv \frac{Z_{\text{TF}}(r)}{r}.$$

Для вычисления (87) требуется численное решение уравнений ТФ. Одночастичная плотность состояний зависит от термодинамических условий и является кинетической характеристикой вещества. Она связана с полным зарядом ячейки соотношением

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= \int_{-\infty}^0 f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{+\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon \equiv$$

$$\equiv Z_b + Z_c. \quad (88)$$

В области слабой неидеальности самосогласованный потенциал модели ТФ удовлетворительно аппроксимируется в модели однородной ионной сферы с постоянной плотностью электронов:

$$V_{\text{is}}(r) = \frac{Z(r)}{r} = \frac{Z_0}{r} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{R_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], \quad (89)$$

для которой плотность состояний имеет вид ($Z_0 \approx Z_c$ — заряд ионного остова):

$$g_{\text{is}}(\varepsilon) = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{R_0} \sqrt{\varepsilon + V_{\text{is}}(r)} \cdot r^2 dr =$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{\pi} R_0^3 \int_0^1 \sqrt{x\varepsilon + \frac{Z_0}{R_0} \left(1 - \frac{3}{2} x + \frac{1}{2} x^2 \right)} \cdot x^{3/2} dx, \quad (90)$$

$$g_{\text{is}}(\varepsilon)|_{\varepsilon \rightarrow \infty} = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} R_0^3 \frac{1}{3} \sqrt{\varepsilon},$$

$$g_{\text{is}}(\varepsilon)|_{\varepsilon \rightarrow -\infty} = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \frac{Z_0^3}{|\varepsilon|^{5/2}} \int_0^1 y^{3/2} \sqrt{1 - y} dy =$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \frac{Z_0^3}{|\varepsilon|^{5/2}} \frac{\pi}{16} = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{Z_0^3}{|\varepsilon|^{5/2}}, \quad (91)$$

$$g_{is}(0) \approx \frac{4\sqrt{2}}{\pi} R_0^{5/2} Z_0^{1/2} \cdot 0,16 = 0,29 R_0^{5/2} Z_0^{1/2},$$

$$\int_{-\infty}^0 g_{is}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 0,17 R_0^{3/2} Z_0^{3/2}.$$

Из (91) видно, что число связанных состояний увеличивается при уменьшении плотности и увеличении степени ионизации плазмы Z_0 . При уменьшении плотности, плотность состояний в области отрицательных энергий стремится к водородоподобной. Пример зависимости плотности состояний (87) для модели ТФ, рассчитанной численно по потенциалу ТФ приведён на рис. 5. Расчёт приведён для плазмы Au при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $T = 0,01, 0,1, 1$ и 10 кэВ .

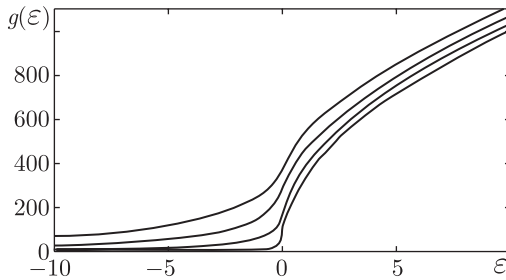


Рис. 5. Плотность состояний $g(\varepsilon)$ для Au при $T = 0,01, 0,1, 1$ и 10 кэВ (верхние кривые соответствуют более высоким температурам). Использована атомная система единиц

С использованием плотности состояний термодинамическое — $Z_{(2)}$ — и кинетическое — $Z_{(1)}$ — определения степени ионизации в модели ТФ имеют следующий вид:

$$Z_{(1)}^* = Z - \int_{-\infty}^0 f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= \int_0^{\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$Z_{(2)}^* = \int_0^{\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g_0(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} R_0^3 \int_0^{\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (92)$$

Численное различие между $Z_{(1)} > Z_{(2)}$ может достигать двух и более раз (для модели ТФ — при больших сжатиях и низких температурах). Разница между определениями $Z_{(1)}$, $Z_{(2)}$ связана с электронами положительных энергий, находящимися вблизи ядра на малых радиусах $r < R_0$. Эти

электроны занимают часть фазового пространства, которая соответствует резонансным состояниям в квантовых вычислениях. Они удерживаются вблизи центра ячейки большим центробежным потенциалом, не обращающимся в нуль на границе ячейки. Резонансные состояния в самосогласованном ячеечном потенциале имеют положительную энергию и в КМСИ меняют плотность состояний непрерывного спектра. Вклад этих состояний в плотность электронов и термодинамические параметры плазмы в ячеечных моделях плазмы (для моделей типа «А» и «Т») детально рассмотрен Р. Мором (More, 1985). В частности, в работе (More, 1985) показано, что резонансные состояния, которые соответствуют δ -образным пикам в плотности состояний, связанным с резкими производными фаз рассеяния в непрерывном спектре, дают вклад в давление, описываемый обобщённым распределением Ферми (для комплексных энергий резонансов).

Для ряда кинетических величин (например, сечений фотопоглощения) подходящим определением степени ионизации является $Z_{(1)}$. С другой стороны, для проводимости плазмы и расчётов эффектов экранировки более подходящим представляется определение степени ионизации по величине $Z_{(2)}$, поскольку для этих процессов важны «свободные» электроны с энергией связи, близкой к энергии Ферми.

С точки зрения применения моделей плазмы в задачах РГД и НРГД необходимо приемлемо корректно одновременно описывать как термодинамические (УРС) так и кинетические (степень ионизации, спектральные пробеги и др.) характеристики плазмы. В «строгих» подходах эта задача для условий ЛТР решается отдельно, поскольку связана с расчётами разных многочастичных функций отклика (функций Грина). Но для практических целей удобно иметь «минимальную» схему, в которой основные характеристики плазмы с приемлемой точностью определяются небольшим числом рассчитываемых параметров.

Для задач РГД широко распространены подходы, в которых УРС берутся из независимых расчётов или баз данных, а сечения фотопоглощения рассчитываются в одночастичном приближении с использованием ячеечного потенциала ТФ (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). Использование быстрых алгоритмов решения уравнений ТФ и уравнения Шрёдингера позволяют создать варианты экономичных схем для расчётов спектральных пробегов излучения (Blenski, Cichocki, 1990), в том числе и для смесей веществ (Дегтяренко, Елисеев, 1999). Однако такой подход не вполне удобен для *in line* технологии расчётов и не поддаётся обобщению для расчётов задач НРГД. Для этих целей представляется более подходящим подход, в котором используется экономичное описание

дискретной структуры уровней ионов в слетеровском приближении с универсальными матрицами экранировочных констант.

Модель ТФ и её модификации для многих задач РГД с точки зрения УРС является неудовлетворительной (слишком грубой). Причиной этого является невозможность описания в модели ТФ области низких давлений вещества, с которой обычно и начинается решение задач РГД и НРГД. В области низких давлений используются специальные модели сплошных сред, основанные на физических представлениях теории твёрдого тела (см. Зельдович, Райзер, 1966; Фортов, Якубов, 1984). Для практических приложений широкое распространение получили также феноменологические УРС, основанные на гладких интерполяциях данных ударно-волновых экспериментов, асимптотически переходящие в полиномиальную интерполяцию УРС модели ТФ (Елисеев, Клинишов, 1982). Интересное приложение модели ТФ, использующее её асимптотическую точность в области экстремальных состояний, предложено в работе (More, Warren, Young, Zimmerman, 1988). В этой работе рассмотрена полуэмпирическая модель для однокомпонентных веществ и смесей, построенная на следующих физических представлениях. Поскольку при низких температурах электронные степени свободы сильно заморожены, рассматривается модель, в которой большая часть межатомного взаимодействия в твёрдой и жидкой фазе вещества «присваивается» ионной подсистеме. В «ядерной» компоненте УРС описываются фазовые переходы при низких температурах и давлениях. В области высоких сжатий и температур, когда кинетическая энергия электронов на внешних оболочках атомов увеличивается, а межатомное взаимодействие ослабляется (за счёт увеличения экранировки зарядов остовных ионов), всё большая доля энергии системы связана с возбуждением электронных степеней свободы. Энергия возбуждения электронных степеней свободы учитывается при описании электронной подсистемы. Этот подход реализован представлением свободной энергии $F(\rho, T_i, T_e)$ в форме трёх аддитивных слагаемых:

$$F(\rho, T_e, T_i) = F_i(\rho, T_i) + F_e(\rho, T_e) + F_b(\rho, T_e); \quad (93)$$

Здесь F_i — энергия ионов, F_e — энергия электронов в ячеечном приближении, рассчитываемая по модели ТФ без учёта обменных эффектов, F_b — полуэмпирическая коррекция F для учёта эффектов химической связи в твёрдой фазе и других квантовых эффектов. В работе (More, Warren, Young, Zimmerman, 1988) приведены универсальные аналитические выражения для F_i , основанные на полуэмпирических интерполяциях с минимальным числом параметров. Модель для F_i

аппроксимирует энергию ядерного компонента в экстремальных состояниях. Параметрами модели в области низких плотностей являются температура плавления, температура Дебая и зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности для твёрдой фазы.

Удобство выделения F_e обусловлено простотой расчётных формул и интерполяций модели ТФ, дающей основной вклад в области высоких плотностей плазмы. Описываемый подход — аддитивное представление полной энергии F — качественно соответствует следующей картине. Отклонение формы и объёма ячеек от жёсткой сферической и движение ионов, в основном «ответственные» за фазовые переходы в области низких давлений, учитываются в «ядерном» вкладе. Влияние индивидуальных особенностей конденсированной фазы, обусловленное тонкой структурой спектра электронов в ячейке (существование локализованных и делокализованных состояний для металлической, ионной, ковалентной и молекулярной связи в твёрдых телах, квантовые и обменные эффекты и другие) учитываются коррекцией F_e за счёт «холодной» поправки — вклада F_b — в полуэмпирической форме, предложенной Барнсом (Barnes, 1967):

$$F_b = E_0 \left\{ 1 - \exp b \left[1 - \left(\frac{\rho_s}{\rho} \right)^{1/3} \right] \right\}. \quad (94)$$

Здесь ρ_s — нормальная плотность вещества, F_0 и b — положительные параметры, связанные с энергией связи и модулем сжатия. Отрицательная поправка к давлению за счёт F_b позволяет скорректировать положительное томас-фермиевское давление при начальной плотности конденсированной фазы, а выбор параметра b — подогнать модуль сжатия под экспериментальные данные. В работе предложен также термодинамически согласованный способ модификации УРС для учёта большего числа экспериментальных данных и свойств материалов. Способ основан на введении температурно зависящего множителя в выражения для свободной энергии в физически оправданных функциональных формах. Предложенная (More, Warren, Young, Zimmerman, 1988) модель УРС — для «каждодневных» расчётов — используется в программе LASNEX, разработанной в LLNL (США).

II.2.3. Слетеровские МСИ для неидеальной плазмы. Для «универсального» описания термодинамических и оптических свойств плазмы рассмотрим следующую модификацию модели ТФ: часть связанных состояний электронов в самосогласованном потенциале будем описывать в водородоподобном слетеровском приближении дискретными уровнями энергии, а остальные — в квазиклассическом приближении, как в модели ТФ. Дискретные состояния опи-

сывают локализованные электронные оболочки остовных ионов с радиусами орбит R_i , меньшими радиуса ячейки R_0 , а непрерывная плотность состояний — соответствует делокализованным состояниям, электронам ячейки расположенным снаружи остовных ионов. В этой картине одночастичная плотность состояний и определяющее уравнение (88) будут иметь вид:

$$g(\varepsilon) = g_b(\varepsilon) + g_c(\varepsilon) = \sum_{i=1}^K g_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) + g_c(\varepsilon; \varepsilon > \varepsilon_0), \quad \varepsilon_K < \varepsilon_0,$$

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon = \sum_{i=1}^K g_i f\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}\right) + \int_{\varepsilon_0}^{+\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) g_c(\varepsilon; \varepsilon > \varepsilon_0) d\varepsilon \equiv Z_b + Z_c. \quad (95)$$

В КМСИ для определения полного спектра состояний решают самосогласованные уравнения Кона–Шема в ТФП:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\Phi}\right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

$$v_{\Phi} = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{ec},$$

$$n = \sum_i |\psi_i|^2 f\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}\right) = \sum_{i=1}^K |\psi_i|^2 f\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}\right) + \sum_{i=K+1}^{\infty} |\psi_i|^2 f\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{T}\right) = n_b + n_c. \quad (96)$$

Пренебрежём обменным взаимодействием и представим электростатический потенциал в виде суммы потенциала локализованных (связанных) и делокализованных («свободных») электронов. Тогда можно предположить, что влияние делокализованных электронов на спектр локализованных с малыми радиусами орбит будет сводиться к простому сдвигу энергии дискретных уровней за счёт внешней экранировки (см. п. 1). Делокализованные электроны создают в центре ячейки положительный электростатический потенциал, постоянный для состояний локализованных электронов. Дискретный спектр состояний локализованных электронов можно найти, как и для водородоподобной СМИ, используя универсальную матрицу экранировочных констант при расчёте средних чисел заполнения электронных оболочек при ненулевой температуре.

Эти соображения легко формализовать в ТФП. Представим плотность электронов в виде суммы плотности связанных и свободных электронов в ячейке:

$$n(r) = n_b(r) + n_c(r),$$

$$n_b(r) = 0 \quad \text{при} \quad r > R_b, \quad (97)$$

$$n_c(r) = 0 \quad \text{при} \quad r < R_b < R_0.$$

Мы предположили, что делокализованные электроны расположены снаружи последней оболочки связанных электронов при $R_b < r < R_0$, где R_b — радиус «среднего» иона остова. Этот радиус предполагается большим радиуса наивысшей электронной оболочки иона с главным квантовым числом k^{\max} . Кулоновская энергия взаимодействия электронов в ячейке имеет следующий вид:

$$U_{ee} = U_{bb} + U_{ei} + U_{cc},$$

$$U_{ei} = \frac{1}{2} \int \frac{n_c n_b + n_b n_c}{|r - r'|} dr dr' = \int_0^{R_b} n_b(r) dr \int_{R_b}^{R_0} \frac{n_c(r)}{r} dr = Z_b \int_{R_b}^{R_0} \frac{n_c(r)}{r} dr. \quad (98)$$

Полную свободную энергию электронов в ячейке F запишем в виде

$$F = F_i + F_e + U_{ei}. \quad (99)$$

Для локализованных («связанных») электронов свободную энергию представим в следующем виде

$$F_i = U_i - T S_i,$$

$$U_i = \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2} - Z \sum_k q_k \frac{Q_k}{n_k^2} + \sum_{kn} q_k \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kn} q_n, \quad (100)$$

$$S_i = - \sum_k g_k (f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln (1 - f_k)),$$

$$\sum_k q_k \equiv \sum_k g_k f_k \equiv Z_b.$$

В (100) введено обозначение f_k для вероятностей чисел заполнения оболочек иона. S_i — энтропия невзаимодействующих ферми-частиц (электронов), размещённых на вырожденных уровнях « k » со статвесом g_k . Для плотности полного числа Z_b связанных электронов использовано локализованное представление (26), при котором энергия связанных электронов U_i определяется выражением (29) или, более точно, (36). В энергии U_i учтено электростатическое взаимодействие между связанными электронами. Введённое представление для F_i предполагает, что флуктуациями чисел заполнения дискретных уровней можно пренебречь. Тогда средняя энергия

связанных состояний в ячейке определяется зависимостью энергии U_i от средних значений чисел заполнения f_k , которые являются вариационными параметрами плотности электронов. Отличие этих параметров от равновесных определяет неравновесное значение F_i . Точность такого приближения оценена в п. 3.

Для делокализованных электронов свободную энергию представим в квазиклассической форме модели ТФ (см. (76)):

$$F_e + U_{ei} = \frac{2}{(2\pi)^3} \times \int_{R_b}^{R_0} dp dr \left\{ \frac{p^2}{2} f + T(f \ln f + (1-f) \ln(1-f)) \right\} - (Z - Z_b) \int_{R_b}^{R_0} \frac{n_c(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int_{R_b}^{R_0} \frac{n_c(r)n_c(r')}{|r-r'|} dr dr'. \quad (101)$$

Условие нейтральности ячеек, как обычно, учтём множителем Лагранжа μ . Тогда вариационный принцип ТФП для выбранного представления свободной энергии:

$$\delta(F_i + F_e + U_{ei} - \mu(Z - Z_b - Z_c)) = 0$$

$$Z_c = \int_{R_b}^{R_0} n_c(r) dr, \quad Z_b = \sum_1^{k^{\max}} g_k f_k \quad (102)$$

приводит к уравнениям слетеровских МСИ. В области $R_0 > r > R_b$ эти уравнения совпадают с уравнениями модели ТФ (75) для электронного газа в поле заряда $Z - Z_b$. Для связанных состояний вариация F по Q_k даёт связь (28). Вариация F по q_k даёт:

$$f_k = \frac{1}{e^{\frac{\nu_k - \mu + \Delta}{T}} + 1}, \quad \nu_k = \frac{\partial U_i}{\partial q_k}, \quad (103)$$

$$U_i = \sum_k q_k Q_k^2 E_k \quad \Delta = v_{TF}(R_b) = \frac{Z_c}{R_b} - \mu.$$

Уравнения (103) с уравнениями ТФ в области $r > R_b$ и условиями нормировки дают замкнутую систему уравнений для определения параметров МСИ. Если все электроны в ячейке описывать квазиклассически (то есть положить $R_b = 0$), то рассматриваемая модель перейдёт в модель ТФ. Полагая радиус R_b совпадающим с радиусом внешней электронной оболочки иона: $R_b = r_{k^{\max}} = (k^{\max})^2 / Q_{k^{\max}}$, получим модель, в которой часть состояний описывается дискретными уровнями, а часть — классическими.

Применение ТФП позволяет уточнить исходные соображения о пути объединённого описания дискретных и непрерывных состояний электронов в ячейке при использовании слетеровского приближения для описания связанных состояний. Однако при этом возникают проблемы, аналогичные проблемам в КМСИ при таком обобщении.

Рассмотрим случай нулевой температуры. При $T = 0$ числа заполнения состояний $f(\varepsilon)$ равны единице при $\varepsilon < \mu$ и нулю при $\varepsilon > \mu$. Для определённости модели необходимо выполнение условия $Z_c = Z - Z_b > 0$ (одновременно с условием $r_k = k^2 / Q_k < R_b$, при $k < k^{\max}$, следующим из физических соображений). Тогда, как и в модели ТФ, при любом радиусе ячейки плотность электронов на границе всегда будет отлична от нуля.

Чтобы условие $Z_c = Z - Z_b > 0$ выполнялось число учитываемых электронных оболочек ионов должно быть сильно ограниченным. Действительно, в нейтральных атомах максимальное главное квантовое число верхней оболочки определяется уравнением (в водородоподобных СМИ без учёта L -расщепления)

$$\sum_1^{k^{\max}} 2k^2 \geq Z > \sum_1^{k^{\max}-1} 2k^2,$$

которое показывает, что $k^{\max} \leq 5$ при заряде ядра $Z < 100$. Поэтому для ионов ячейки должно выполняться условие $k^{\max} \leq 4$. Такое ограничение непригодно, если мы хотим описать радиационные свойства плазмы в МСИ с учётом дискретных переходов в широкой области температур и плотностей, когда в поглощении фотонов участвуют высоковозбужденные состояния многозарядных ионов с большими радиусами кеплеровских орбит при $k^{\max} > 4$.

Другая сложность обсуждаемой модели — отсутствие непрерывности свойств. Действительно, при сильном сжатии ячейки реальна ситуация, при которой дискретный спектр пересекается с непрерывным, и уровень Ферми при небольшом изменении сжатия скачком переходит через дискретное значение. В этом случае модель обладает нефизическими свойствами разрывности (например для зависимости степени холодной ионизации от плотности). Кроме того, нарушение условия $R_b = (k^{\max})^2 / Q_k < R_0$, при котором, как отмечено выше, модель физически не определена, не позволяет описать в модели высокоплотностный предел — предел вырожденного идеального электронного газа.

Частичный выход из этой ситуации состоит в изменении характеристик связанных состояний (в дискретном и, вообще говоря, в непрерывном спектре), которые в ячейчных моделях плазмы не могут быть водородоподобными из-за некулоновости ячейчного потенциала. Приемлемая модифи-

кация обобщённой боровской модели (см. п. 1) для сжатых атомов, сохраняющая водородоподобность связанных состояний при низких плотностях, и в то же время отражающая некулоновский характер самосогласованного потенциала при высоких плотностях, состоит в изменении статвеса связанных состояний в МСИ (Zimmerman, More, 1980). Такая модификация согласуется с физическими представлениями о том, что размеры ионов не превышают размеров ячейки (Fermi, 1924; Хомкин, Воробьёв, Муленко, Олейникова, 2001) и отражает изменение плотности состояний электронов в ячейке вблизи границы непрерывного спектра. При нулевой температуре внешним параметром модели является только радиус ячейки, поэтому модифицированный статвес слетеровской МСИ должен зависеть от плотности и удовлетворять следующим условиям:

$$g_n = 2n^2\pi_n \left(\frac{r_n}{R_0} \right), \quad 0 \leq \pi_n \leq 1, \quad (104)$$

$$\pi_n \left(\frac{r_n}{R_0} \rightarrow 0 \right) \rightarrow 1, \quad \pi_n \left(\frac{r_n}{R_0} \geq 1 \right) \rightarrow 0.$$

В работе Циммермана и Мора (Zimmerman, More, 1980) для МСИ без учёта L -расщепления предложена интерполяция функции обрезания статвеса уровней водородоподобных ионов, удовлетворяющая (104), в виде:

$$\pi_n = \frac{1}{1 + \left(a(Z) \frac{R_n^0(Z)}{R_0} \right)^{b(Z)}}, \quad (105)$$

где $R_n^0(Z) = n^2/Q_n^0(Z)$ — постоянный параметр, равный радиусам электронных оболочек для нейтрального атома, а $a(Z)$ и $b(Z)$ — параметры модели, выбираемые для каждого атома индивидуально из условия «соответствия» модели ТФ или из других условий.

Множитель (105) качественно отражает эффект исчезновения связанных состояний ограниченного атома при размерах электронных орбит, превышающих радиус ячейки, и моделирует уменьшение полного числа связанных состояний в короткодействующем ячеечном потенциале. Выражения (104), (105) можно интерпретировать следующим образом: доля статвеса $(1 - \pi(x))$ связанных водородоподобных состояний исчезает при сжатии — переходит в непрерывный спектр. Например, если бы можно было определить плотность состояний в зонной теории твёрдого тела при высокой температуре (большей температуры Ферми), когда резкие зоны кристаллов превращаются в размытые «квазизоны», хвосты которых пересекаются между собой или с плотностью состояний в непрерывном спектре, то множитель $(1 - \pi(x))$ и являлся бы количественной характеристикой таких эффектов.

Напомним, что зонная КМСИ для экстремальных состояний введена в работах (Rozsnyai, 1972; Никифоров, Новиков, Уваров, 1979). Можно не привлекать «квазизонную» интерпретацию, а пользоваться представлениями о резонансной структуре непрерывной плотности состояний в самосогласованном ячеечном потенциале (More, 1985). Тогда множитель $(1 - \pi(x))$ характеризует долю статвеса, переходящую из дискретных состояний в резонансные при изменении ячеечного потенциала. Изменение статвеса обусловлено не только размытием «квазизон» или образованием резонансов, но и общим сдвигом уровней из-за внешней экранировки (дебаевский сдвиг, переход Мотта), при котором высоковозбужденные состояния исчезают (растворяются), переходя из связанных состояний в резонансы в непрерывном спектре. Концепцию введения нецелочисленного статвеса связанных состояний можно трактовать и как введение дробных «вероятностей заселенностей» уровней (Mihalas, Hummer, 1988; Хомкин, Воробьёв, Муленко, Олейникова, 2001). Эта концепция используется не только в ячеечных моделях плазмы, но и при учёте эффектов неидеальности в рамках химических моделей плазмы.

Для описания делокализованных электронов и их взаимодействия со связанными электронами в работе Циммермана и Мора предложено использовать простейшую модель — модель однородной ионной сферы (вместо решения уравнения ТФ в области $R_b < r < R_0$). Для модели однородной ионной сферы вклад $F_e + U_{ei}$ в функционал свободной энергии (99) имеет вид

$$F_e = F_{e0} + U_{cc} = F_{e0} - \frac{3}{2} \frac{Z Z_c}{R_0} + \frac{3}{5} \frac{Z_c^2}{R_0},$$

$$Z_c = \int n_c dV \equiv n_c \frac{4\pi}{3} R_0^3,$$

$$F_{e0} = U_e - T S_e \equiv \int_0^\infty d^3p \times$$

$$\times \int_0^{R_0} \frac{2d^3r}{(2\pi)^3} \left(\frac{p^2}{2} f + T [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] \right), \quad (106)$$

$$U_{ei} \approx \frac{Z_c}{R_0} \sum_k q_k \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r_k}{R_0} \right)^2 \right] =$$

$$= \frac{Z_c}{R_0} \sum_k q_k \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{k^2}{Q_k R_0} \right)^2 \right]. \quad (107)$$

В (106) выделена свободная энергия F_{e0} идеального газа делокализованных электронов. При $r_n < R_b \ll R_0$, энергия (107) равна $U_{ei} = \frac{3}{2} \frac{Z_c Z_b}{R_0}$, и полная свободная энергия электронов в ячейке имеет вид

$$F = F_i + F_{e0} + U_{cc} + U_{ei} = F_i + F_{e0} - \frac{3}{2} \frac{(Z - Z_b) Z_c}{R_0} + \frac{3}{5} \frac{Z_c^2}{R_0} \equiv F_i + F_{e0} - \frac{9}{10} \frac{Z_c^2}{R_0}. \quad (108)$$

Задача определения основного состояния сводится к определению абсолютного минимума (108) по Q_k и q_k при ограничениях $0 \leq q_k \leq g_n = 2n^2\pi_n$ и условии нейтральности ячеек. Вычисления, полностью аналогичные предыдущим, приводят к уравнениям слетеровских МСИ, которые запишем в следующем виде:

$$f_k = \frac{1}{e^{\frac{\nu_k - \mu}{T}} + 1}, \quad \nu_k = \frac{\partial U_i}{\partial q_k}, \quad (109)$$

$$U_i = \sum_k q_k Q_k^2 E_k, \quad Z_b = \sum_1^{k^{\max}} g_k \pi_k f_k,$$

$$f = \frac{1}{e^{\frac{p^2/2 - \mu - \Delta}{T}} + 1},$$

$$\Delta = -\frac{\partial}{\partial Z_c} \left(-\frac{9}{10} \frac{Z_c^2}{R_0} \right) = 1,8 \frac{Z_c}{R_0},$$

$$Z_c = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{R_0} d^3r \int_0^\infty d^3p f = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{4\pi}{3} R_0^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu + \Delta}{T} \right), \quad (110)$$

$$I_p(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^p}{e^{x-\xi} + 1} dx f.$$

С учётом (110) условие нейтральности можно записать в виде:

$$Z = Z_b + Z_c = \sum_k g_k \frac{1}{e^{\frac{\nu_k - \mu}{T}} + 1} + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{4\pi}{3} R_0^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu + \Delta}{T} \right) \equiv \sum_k g_k \frac{1}{e^{\frac{\nu_k + \Delta - \mu_e}{T}} + 1} + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{4\pi}{3} R_0^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{T} \right), \quad \mu_e = \mu + \Delta. \quad (111)$$

Произвол в выборе химического потенциала в (111) соответствует выбору нуля для энергии электронов в ячейке. Далее выбираем за нуль энергии электронов минимальную энергию делокализованных электронов. Система нелинейных уравнений (109), (110), (111) является определяющей для слетеровских МСИ.

Используя вариационный принцип ТФП не для свободной энергии, а для большого потенциала можно, вообще говоря, выйти за рамки нейтрального приближения и рассмотреть отдельно потенциал Ω_i среднего иона в ячейке, полагая заряд иона произвольным. Это соответствует контакту теплового резервуара электронов с подсистемой — одной ячейкой — ограниченной проникаемыми для электронов «стенками». Значения «равновесных» $\Omega_i(\mu, V_0, T; Z_b)$, рассчитанных для разных чисел связанных электронов позволяют рассчитать вероятности флуктуаций заряда ионов. Однако для рассмотрения полной макроскопической равновесной системы использовать условие нейтральности необходимо, поскольку только при этом условии существует термодинамический предел — из-за дальнего действия кулоновского взаимодействия. При расчёте $\Omega_i(\mu, V_0, T; Z_b)$ возникнет вопрос о форме учёта энергии кулоновского взаимодействия,

$$U_{ei} = -\frac{3}{2} \frac{(Z - Z_b) Z_c}{R_0} + \frac{3}{5} \frac{Z_c^2}{R_0} = -\frac{9}{10} \frac{Z_c^2}{R_0},$$

свободных и связанных электронов в

$$\Omega_i(\mu, V_0, T; Z_b),$$

разные выражения которой приведут к разным приближениям для величины флуктуаций. Эта неопределённость «принципиальна», поскольку обусловлена характером приближения самосогласованного поля, в котором флуктуации ячеечного потенциала не учитываются. Другими словами — ион в ячейке не является подсистемой, слабо взаимодействующей с термостатом.

Зная зависимость химического потенциала ячейки от R_0 и T можно найти свободную энергию ячейки и термодинамические параметры МСИ:

$$F = \Omega + \mu Z = F_i + F_{e0} + U_{cc} + U_{ei} \equiv F_i + F_e + U_{ei}^{(1)},$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad U = F + TS. \quad (112)$$

Равновесные значения свободных энергий даются явными выражениями:

$$F_i = U_i - T S_i = - \sum_k g_k f_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2} + T \sum_k g_k (f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln (1 - f_k)), \quad (113)$$

$$F_{e0} = U_e - T S_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V_0 T^{5/2} \left\{ \frac{\mu_e}{T} I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu_e}{T} \right) \right\} = \mu_e Z_c - \frac{2}{3} U_e, \\ T S_e = -T \frac{\partial F_{e0}}{\partial T} = U_e - F_{e0} = \frac{5}{3} U_e - \mu_e Z_c, \quad (114) \\ \mu_e = \frac{\partial F_e}{\partial Z_c}, \quad Z_c = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} V_0 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{T} \right).$$

Непосредственное вычисление термодинамических параметров приводит к выражениям, которые мы запишем в следующем виде:

$$S = S_i + S_e = - \sum_k g_k (f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln (1 - f_k)) + S_e, \\ p = -T \sum_i \frac{\partial g_i}{\partial V_0} \ln(1 - f_i) - \frac{\partial}{\partial V_0} (U_{ei}^{(1)}) + p_e \equiv \Delta p_b + \Delta p_c + p_e, \quad (115) \\ V_0 \frac{\partial}{\partial V_0} = \frac{R_0}{3} \frac{\partial}{\partial R_0}, \quad U = U_i + U_{ei} + U_e.$$

Здесь S_e , p_e , U_e — энтропия, давление и энергия идеального вырожденного электронного газа с числом электронов Z_c на ячейку ($p_e = 2U_e/3V_0$). Явные выражения для давления имеют вид:

$$p_e = \frac{2E_{кин}}{3V_0} \equiv \frac{2U_e}{3V_0} = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}(\mu_e/T) = \frac{Z_c T}{V_0} \cdot \frac{2 \cdot I_{3/2}(\mu_e/T)}{3 \cdot I_{1/2}(\mu_e/T)}, \quad (116) \\ \Delta p_c = - \frac{\partial (U_{ei}^{(1)})}{\partial V_0} = \frac{U_{ei}^{(1)}}{3V_0}, \\ \Delta p_b = -T \sum_n \frac{\partial g_n}{\partial V_0} \ln(1 - f_n).$$

Добавка Δp_c к давлению за счёт снижения потенциала ионизации отрицательна, добавка Δp_b к давлению за счёт изменения статвеса связанных состояний положительна. При высоких температурах и степенях ионизации основное давление в ячейке есть давление идеального газа свободных электронов p_e .

В случае нулевой температуры функция Ферми $f(x)$ стремится к ступенчатой $\vartheta(x)$ -функции и

определяющее уравнение (111) для МСИ принимает вид:

$$f_0(x) = \vartheta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \\ Z_c = V_0 n_c = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} V_0 \mu^{3/2}, \quad (117)$$

$$\sum_k 2k^2 \pi_k \left(\frac{R_k^0}{R_0} \right) \vartheta \left(\mu - \nu_k - 1, 8 \frac{Z_c}{R_0} \right) \equiv Z_b = Z - Z_c.$$

Выражение (117) показывает, что для того, чтобы плазма в МСИ была «ионизована», полное число связанных состояний в МСИ должно быть меньше Z . В рассматриваемой модификации МСИ с эффективным статвесом (104) это условие нарушается в пределе низких плотностей, в котором статвес связанных состояний при $R_n^0/R_0 \rightarrow 0$ стремится к водородоподобному. Поэтому при нулевой температуре и малых плотностях все электроны становятся связанными. Степень ионизации в слетеровских МСИ обращается в нуль при конечной плотности. В отличие от модели ТФ, в которой размер атомов неограничен, в слетеровских МСИ (для СМИ) атомы имеют конечный размер, который определяется радиусом последней заполненной электронной оболочки: $R_k = (k^{\max})^2/Q_k$. Поэтому задача «хорошей» интерполяции модели ТФ в рамках водородоподобных слетеровских МСИ может быть реализована в ограниченной области условий по плотности и температуре. Простейшая зависимость в МСИ эффективного статвеса только от плотности не позволяет достаточно корректно описать эффект увеличения числа связанных состояний в самосогласованном потенциале модели ТФ при увеличении температуры плазмы (для фиксированной плотности).

Уравнения (117) явно указывают на появление разрывных свойств решения для МСИ, при непрерывном изменении плотности, и возможное появление многозначных решений из-за сильной нелинейности уравнений. Последний факт непосредственно проверяется аналитически. «Регуляризовать» решения можно сглаживанием $\vartheta(x)$ -функции, например, за счёт «сдвига» нуля температуры $T \rightarrow T + \Delta\epsilon$, при котором функция распределения Ферми становится гладкой. Другой способ — замена дискретных уровней энергии гауссовыми контурами. От многозначности решений (в области низких температур) избавиться сложнее. Эта многозначность свидетельствует о наличии нескольких экстремумов выбранного в МСИ функционала плотности и о возможности достижения минимума при граничных значениях варьируемых параметров. Можно показать, что условие устойчивости термодинамических параметров, состоящее в положительности матрицы вторых ва-

риаций, $\left| \frac{\partial^2 F}{\partial q_m \partial q_n} \right| > 0$, в области низких (фермиевских) температур может нарушаться в рассмотренной модели за счёт членов, учитывающих энергию взаимодействия U_{ei} .

Вообще говоря при нулевой температуре минимум энергии основного состояния МСИ может достигаться не для атомных состояний с нулевой степенью ионизации, а при конечном радиусе ячейки с ненулевой степенью ионизации. В МСИ это происходит за счёт вклада кулоновского взаимодействия (107). При этом числа заполнения могут стать дробными, как и число «валентных» электронов. Такое «металлическое» состояние в МСИ в принципе «согласуется» со строгой теорией металлов. Однако всерьёз относиться к количественному описанию в слетеровских МСИ области низких температур твердотельной плазмы не стоит — модель слишком груба для этих целей.

II.2.4. Выбор параметров слетеровских МСИ. Рассмотрим теперь условия «наилучшего» выбора параметров в слетеровских МСИ. Такими параметрами являются: функциональная зависимость эффективного статвеса от плотности, внешняя экранировка связанных состояний, число учитываемых уровней и другие параметры. Здесь имеется известная неопределённость: какие величины следует описывать наилучшим образом — термодинамические или кинетические? Например, при сравнении с моделью ТФ нужно добиваться близости давлений, энергий или степени ионизации (кинетический параметр)?

Напомним, что степень ионизации в модели ТФ определяется «термодинамически» — плотностью электронов на границе ячейки, $Z_c^{\text{TF}} = V_0 n_e(R_0) = Z_{(2)}^*$, и прямо связана с давлением идеального газа электронов с плотностью $n_e(R_0)$. В слетеровской МСИ давление содержит дополнительные вклады (см. (116)). Естественное определение степени ионизации в слетеровских МСИ по числу «связанных» электронов в ячейке, $Z_c^{\text{МСИ}} = Z_{(1)}^*$, больше соответствует «кинетическому» определению из (92).

С точки зрения применения слетеровских МСИ в РГД и НРГД необходимо приемлемо корректно рассчитывать как термодинамические (УРС) так и кинетические (степень ионизации, спектральные пробеги, излучательная способность и др.) характеристики плазмы. Ясно, что эта задача может допускать лишь приближённое компромиссное решение, поскольку требуется описание разнородных (термодинамических и кинетических) характеристик в рамках единой расчётной схемы. Физической предпосылкой для реализации такой схемы, как отмечалось выше, является тот факт, что термодинамические и кинетические характеристики чувствительны к разным областям одночастичной

плотности состояний электронов в ячейке. Кинетическая характеристика — спектральный пробег излучения наиболее чувствительна к плотности состояний при больших отрицательных энергиях, $\varepsilon \leq -T$, в то время как характеристики УРС наиболее чувствительны к одночастичной плотности состояний электронов в ячейке с энергиями $\varepsilon \geq -T$.

Для выбора интерполяционных параметров МСИ, описывающих область сильной неидеальности плазмы, приведём численное сравнение УРС и степени ионизации плазмы в слетеровской МСИ с данными модели ТФ. Термодинамические параметры модели ТФ рассчитывались по интерполяциям Г.Е. Клинишова (81), (82). Термодинамические параметры МСИ рассчитывались численно по программе AVI-L (Гаспарян, Горшихин, 2003).

Характерные результаты расчётов УРС по слетеровским МСИ и модели ТФ для плазмы Fe приведены в табл. 7. В табл. 7 приведены результаты расчётов по МСИ без учёта L -расщепления уровней и по НМСИ с учётом L -расщепления уровней. Матрицы экранировочных констант этих МСИ приведены в п. 1 (табл. 2, 3). В расчётах МСИ использовались параметры эффективного статвеса $a(Z) = 2$, $b(Z) = 3$ в (105). Как видно из данных табл. 7, выбором параметров в слетеровских МСИ можно добиться относительно удовлетворительного описания области сильно неидеальной плазмы. В области сильной неидеальности оптимальные параметры для МСИ и НМСИ, выбираемые по критерию близости с моделью ТФ, могут отличаться.

Для выявления области сильной неидеальности плотной плазмы в плоскости термодинамических параметров температура — плотность для модели ТФ на рис. 6 и рис. 7 приведены кривые

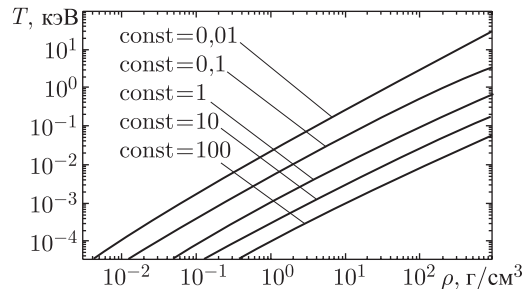


Рис. 6. Линии постоянного отношения p_x/p_T для Fe по модели ТФ

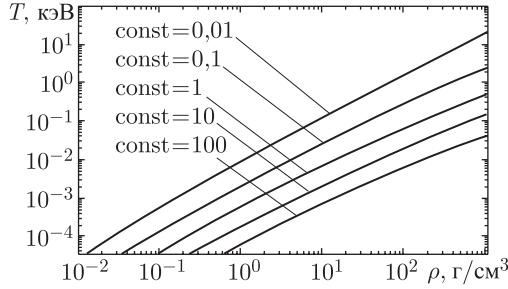


Рис. 7. Линии постоянного отношения E_x/E_T для Fe по модели ТФ

с постоянным отношением холодного давления к тепловому и холодной энергии к тепловой энергии.

Наиболее сильно расхождение УРС между моделью ТФ и простейшими слетеровскими МСИ наблюдается в области $p_x > p_T$ ($E_x > E_T$). Эта область близка к области низких температур, в которой $T < T_F$ (T_F — температура Ферми). Несмотря на то, что слетеровские МСИ качественно передают характерную для модели ТФ зависимость степени ионизации от плотности с минимумом степени ионизации в области «твердотельных» плотностей (при фиксированной температуре), количественное согласие УРС не вполне удовлетворительно. Например различие в давлении и внутренней энергии может достигать 2-х и более раз. Анализ вкладов в давление для слетеровских МСИ показывает, что в этих областях параметров плазмы полное давление в слетеровских МСИ является разностью больших величин (кинетического давления «свободных» электронов p_e , давления сжатия оболочек Δp_c и кулоновского давления Δ_c). Попытка улучшить согласие УРС с помощью вариации свободных параметров МСИ, например, за счёт замены формулы (104) для эффективного статвеса на следующую:

$$g_{nl} = g_{nl}^0 \pi(x) = \frac{2(2l+1)}{1 + \varphi(x)}, \quad (118)$$

$$\varphi(x) = \exp\left((ax)^b - \frac{1}{(ax)^b}\right), \quad x = \frac{R_{nl}^{(0)}}{R_0},$$

слабо влияет на конечный результат. Во всех случаях область сильной неидеальности плазмы в модели ТФ, в которой холодное давление превышает тепловое, в простейших слетеровских МСИ описывается с большой ошибкой. Этот факт является следствием грубого учёта сильных взаимодействий в модели ионной сферы при низких температурах и «встроенности» в слетеровские МСИ дискретной структуры уровней ионов. В то же время тепловые составляющие УРС и степень ионизации слетеровская МСИ описывает достаточно удовлетворительно. Поэтому можно рассмотреть компромиссный подход для интерполяции УРС

в слетеровских МСИ: рассчитывать по слетеровским МСИ только тепловые составляющие УРС, а холодные составляющие УРС брать из модели ТФ, в частности, по интерполяции (82). При этом параметры МСИ выбираются из условия наилучшего описания степени ионизации $Z_c^{TF} = Z_c^{МСИ}$. При таком подходе сохраняется термодинамическая согласованность «скорректированной» МСИ в условиях ЛТР.

Выбор параметров неидеальности в слетеровской МСИ из условия согласия данных по УРС с данными модели Томаса–Ферми предложен в работе (Zimmerman, More, 1980), в которой приведены расчёты для Al слетеровской МСИ (использованные параметры $a(Z) = 3$, $b(Z) = 1$, см. (Fausurier, Blancard, Decoster, 1997)). В работе отмечается, что различие степени ионизации по МСИ и модели Томаса–Ферми не превышает 15%. На рис. 8–10 приведены результаты расчётов давления, внутренней энергии и степени ионизации из этой работы.

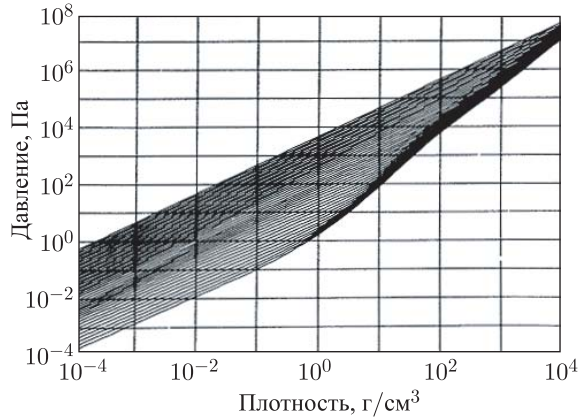


Рис. 8. Давление электронов для Al при температурах от 10 эВ до 10 кэВ

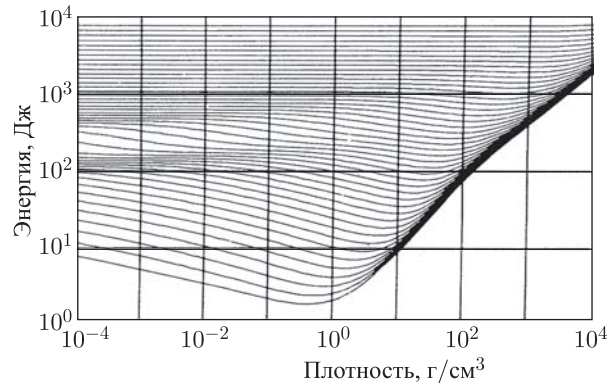


Рис. 9. Энергия электронов для Al при температурах от 10 эВ до 10 кэВ

Таблица 7. Сравнение данных по давлению p (в 10^{14} эрг/см³), энергии E (в кэВ/атом) и степени ионизации $\langle Z \rangle$ по слетеровским МСИ, НМСИ и модели ТФ для Fe

	T [кэВ]		0,01			0,1			1	
ρ [г/см ³]		МСИ	ТФ	НМСИ	МСИ	ТФ	НМСИ	МСИ	ТФ	НМСИ
	E	0,181	0,189	0,123	5,34	6,35	5,64	69,9	63,2	70,0
0,01	p	0,531–4	0,689–4	0,530–4	0,261–2	0,279–2	0,260–2	0,440–1	0,435–1	0,439–1
	$\langle Z \rangle$	3,31	3,99	3,30	15,8	16,2	15,8	25,8	25,2	25,7
	E	0,118	0,135	0,0703	4,46	4,78	4,64	61,1	5,97	61,5
0,1	p	0,422–3	0,552–3	0,407–3	0,233–1	0,222–1	0,229–1	0,423	0,422	0,423
	$\langle Z \rangle$	2,53	3,18	2,44	14,7	12,9	14,4	25,0	24,5	25,0
	E	0,0755	0,0937	0,0427	3,26	3,37	3,33	51,8	54,0	52,6
1	p	0,455–2	0,585–2	0,558–2	0,189	0,188	0,184	4,03	4,03	4,03
	$\langle Z \rangle$	2,07	3,26	1,79	12,8	10,9	12,2	24,1	23,4	24,1
	E	0,10	0,0824	0,130	2,20	2,26	2,23	45,8	46,0	46,2
10	p	0,202	0,128	0,254	1,68	1,75	1,64	37,8	37,6	37,7
	$\langle Z \rangle$	2,70	5,03	2,61	11,1	9,76	10,5	23,3	21,7	23,2
	E	0,8 29	0,649	0,945	2,03	1,93	2,15	37,0	36,2	37,2
100	p	11,6	13,5	12,8	24,2	26,2	24,9	34,2	342	341
	$\langle Z \rangle$	11,3	10,4	10,7	13,2	11,3	12,5	21,5	19,4	21,3

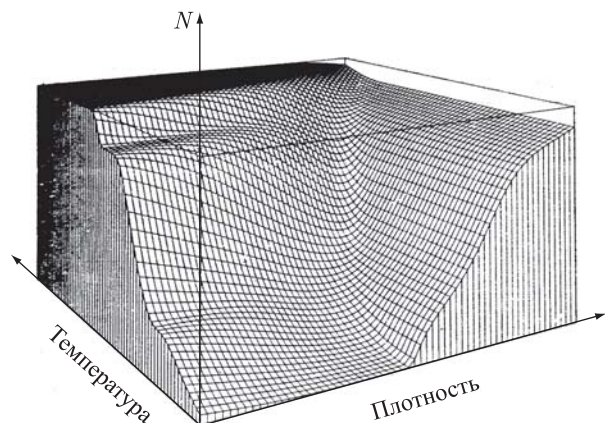


Рис. 10. Профиль степени ионизации Al в зависимости от плотности и температуры. При низких плотностях видны оболочечные эффекты

Выбор параметров слетеровских МСИ из условия соответствия с моделью ТФ мотивирован возможностью использовать описанную выше модель «каждодневного» УРС из работы (More, Warren, Young, Zimmerman, 1988), для которой модель ТФ является определяющей в области экстремальных состояний. При таком выборе можно рассчитывать на оптимальное описание термодинамических свойств при ЛТР в широком диапазоне условий и одновременно удовлетворительное описание оптических свойств плазмы в рамках МСИ. Кроме того, обобщение МСИ на условия НЕЛТР при таком выборе позволяет в рамках единого подхо-

да рассматривать достаточно широкий круг задач НРГД. Благоприятным обстоятельством и самой возможностью такого подхода является тот факт, что в области сильно неидеальной плазмы с высокой плотностью эффекты нарушения ЛТР обычно невелики.

Слетеровская МСИ естественно упрощается в области слабо неидеальной плазмы, для которой все «плотностные» вклады в свободную энергию (эффективный статвес, взаимодействие связанных и свободных электронов) можно не учитывать. В ряде работ упрощенная модель вещества, в которой тепловые вклады рассчитываются по «идеальной» МСИ, а холодные составляющие берутся из модели ТФ, также широко используется.

Альтернативный подход для усовершенствования УРС слетеровских МСИ рассмотрен в работе Белькова, Бондаренко, Митрофанова (2000). В этой работе свободные параметры слетеровских МСИ предложено выбирать из условия описания экспериментальных данных по ударным адиабатам индивидуально для каждого вещества. При этом в модели используются модифицированные выражения для зависимости эффективных статвесов от радиуса ячеек и более сложное (чем в модели однородной ионной сферы) описание взаимодействия связанных и свободных электронов.

II.2.5. Слетеровские МСИ для смесей. Обобщение МСИ для смесей проводится непосредственно. Пусть c_k — молярные концентрации ато-

мов смеси сорта k с зарядом ядра Z_k , атомным весом A_k ($1 \leq k \leq K$),

$$N = \frac{\rho}{\langle A \rangle} N_A, \quad \langle A \rangle = \sum_1^K c_k A_k, \quad c_k = \frac{N_k}{N},$$

N — концентрация среднего атома смеси, $v = 1/N$ — его объём. Если F_k — свободные энергии атомов сорта k с объёмом ячеек — v_k (на один атом), то при слабом взаимодействии ячеек для свободной энергии электронов смеси можно записать:

$$F = \sum_k N_k F_k = N \sum_k c_k F_k(Z_k, T, v_k). \quad (119)$$

Дополнительными условиями к (119) являются условия нейтральности ячеек и сохранение полного объёма:

$$Z_k = Z_{kb} + Z_{kc}, \quad v = \sum_k c_k v_k. \quad (120)$$

Здесь индексы b и c относятся к связанным и свободным электронам в ячейке компонента k . Для определения величин объёмов ячеек компонентов необходимы дополнительные уравнения, в качестве которых можно рассмотреть два варианта: равенство давлений в ячейках — а) или равенство химических потенциалов — б) (концентраций свободных электронов):

$$\begin{aligned} \text{а) } p_k &= p_l, \quad 1 \leq k, l \leq K; \\ \text{б) } \mu_k &= \mu_l \Rightarrow \frac{Z_{kc}}{v_k} = \frac{Z_{lc}}{v_l} = \frac{Z_c}{v}. \end{aligned} \quad (121)$$

Использование вариантов (121) приводит к разным МСИ. Рассмотрим сначала вариант б). Из (121) следует:

$$\begin{aligned} v_k &= Z_{kc} v / Z_c, \\ Z_c &= \sum_k c_k v_k / v = \sum_k c_k Z_{kc}. \end{aligned}$$

Учитывая связи (121) и вводя множители Лагранжа для связей, условие минимума F запишем в виде

$$\begin{aligned} \delta(F - \hat{\mu} \hat{Z} - \hat{\beta} \hat{V}) &\equiv \delta \left\{ \sum_i c_i F_i + \right. \\ &\left. + \sum_i c_i \mu_i (Z_i - Z_{ib} - Z_{ic}) + \sum_i \beta_i \left(v_i - \frac{Z_{ic} v}{Z_c} \right) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (122)$$

После варьирования получаем (верхний индекс у населённости q_i^k изменяется от 1 до n_k^{\max} —

максимального главного квантового числа компонента k):

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} - \mu_i &= 0, \\ c_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \mu_i \right) - \frac{v \beta_i}{Z_c} + \frac{v}{Z_c^2} \sum_j Z_{jc} \beta_j c_i &= 0, \\ -\tilde{p}_i c_i + \beta_i &= 0, \quad \tilde{p}_i \equiv -\frac{\partial F_i}{\partial v_i}. \end{aligned} \quad (123)$$

Здесь p_i — давление i -компонента. Разрешая уравнения (123), получим:

$$\left[\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} \right] - \frac{v}{Z_c} \left[\tilde{p}_i - \sum_k \frac{\tilde{p}_k c_k Z_{kc}}{Z_c} \right] = 0. \quad (124)$$

В случае, когда давление p_i является функцией только Z_{ic}/v_i (однородный газ свободных электронов в ячейке) второй член в (124) зануляется и уравнения для μ_i совпадают с уравнениями для одной компоненты. Связь объёмов ячеек определяется только через (121). Если это не так, то возникает дополнительная функциональная связь за счёт эффективной добавки к μ_i в уравнении (124). Без её учёта вычисление параметров плазмы не будет термодинамически согласованным. Эта ситуация реализуется при учёте зависимости статвеса от плотности плазмы. Вариант связи б) удобен для обобщения на неравновесный случай НЕЛТР.

Рассмотрим вариант а) МСИ для смеси с дополнительным условием связи в форме равенства давлений в ячейках компонентов. В этом случае удобно ввести дополнительную переменную p и рассмотреть вариацию функционала

$$\begin{aligned} \delta \Phi &= \delta \left\{ \sum_i c_i F_i + \sum_i c_i \mu_i (Z_i - Z_{ib} - Z_{ic}) + \right. \\ &\left. + \sum_i c_i \beta_i (p_i - p) + \gamma \left(\sum_i c_i v_i - v \right) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (125)$$

Связи имеют вид:

$$p_i - p = 0, \quad v = \sum_k c_k v_k. \quad (126)$$

Варьирование (125) по q_i^k , Z_{ic} , v_i , p даёт:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} - \mu_i &= 0, \quad c_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \mu_i \right) + c_i \beta_i \frac{\partial p_i}{\partial Z_{ic}} = 0, \\ -p_i c_i + c_i \beta_i \frac{\partial p_i}{\partial v_i} + \gamma c_i &= 0, \quad \sum_i c_i \beta_i = 0. \end{aligned} \quad (127)$$

Легко видеть, что решение $\beta_i = 0$, $\gamma = p$ удовлетворяет последним уравнениям. Таким обра-

зом, в этом случае уравнения МСИ имеют вид

$$\left[\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \frac{\partial F_i}{\partial p_i^k} \right] - \frac{v}{Z_c} \left[p_i - \sum_k \frac{p_k c_k Z_{kc}}{Z_c} \right] = 0, \quad (128)$$

$$Z_i = Z_{ib} + Z_{ic}.$$

При этом функциональный вид уравнений для μ_i совпадает со случаем одного компонента, а k условий, $\left[\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} \right] = 0$, $p_i = p_j$, $\sum_i c_i v_i = v$, определяют совместно с (127) уравнения для q_i^k , Z_{ic} , v_i .

В рассматриваемом варианте а) МСИ общее давление p , энтропия S и энергия U смеси явно выражаются через решение:

$$\begin{aligned} -p &\equiv \frac{dF}{dv} = \\ &= \sum_i c_i \left[\sum_k \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} \frac{\partial q_i^k}{\partial v} + \frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} \frac{\partial Z_{ic}}{\partial v} + \frac{\partial F_i}{\partial v_i} \frac{\partial v_i}{\partial v} \right] = \\ &= \sum_i c_i \left[\sum_k \frac{\partial q_i^k}{\partial v} + \frac{\partial Z_{ic}}{\partial v} + \frac{\partial F_i}{\partial v_i} \frac{\partial v_i}{\partial v} \right] = \\ &= \sum_i c_i (-p_i) \frac{\partial v_i}{\partial v} = -p_i, \\ -S &= \frac{dF}{dT} = - \sum_i c_i S_i, \quad U = F - TS = \sum_i c_i U_i. \end{aligned} \quad (129)$$

В варианте б) МСИ смеси явного выражения для p , S , U получить не удаётся. Так, с учётом решения уравнений (123), для давления имеем:

$$\begin{aligned} -p &\equiv \frac{dF}{dv} = \sum_i c_i \left[\sum_k \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} \frac{\partial q_i^k}{\partial v} + \frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} \frac{\partial Z_{ic}}{\partial v} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial F_i}{\partial v_i} \frac{\partial v_i}{\partial v} \right] = \sum_i c_i \left\{ \mu_i \sum_k \frac{\partial q_i^k}{\partial v} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial Z_{ic}}{\partial v} \left(\mu_i + \frac{v}{Z_c} \left[\tilde{p}_i - \sum_k \tilde{p}_k c_k Z_{kc} \right] \right) - \tilde{p}_i \frac{\partial v_i}{\partial v} \right\} = \\ &= \sum_i c_i \left\{ \frac{\partial Z_{ic}}{\partial v} \frac{v}{Z_c} \left[\tilde{p}_i - \sum_k \tilde{p}_k c_k Z_{kc} \right] - \tilde{p}_i \frac{\partial v_i}{\partial v} \right\}. \end{aligned} \quad (130)$$

Для однородного электронного газа член в квадратных скобках в (130) зануляется и давление равно $p = \sum_i c_i \tilde{p}_i \frac{\partial v_i}{\partial v} \approx \tilde{p}_i$. В варианте б), если вместо (124) использовать несогласованные уравнения $\left[\frac{\partial F_i}{\partial Z_{ic}} - \frac{\partial F_i}{\partial q_i^k} \right] \approx 0$, также получаются явные

выражения для термодинамических параметров, в частности: $p = \sum_i c_i \tilde{p}_i \frac{\partial v_i}{\partial v} \approx \tilde{p}_i$. Таким образом явные термодинамически согласованные выражения для УРС в слетеровских МСИ для смесей получаются только при условии равенства давлений в ячейках её компонентов.

II.3. Уравнения Саха–Больцмана. Флуктуации и корреляции чисел заполнения при ЛТР

В п. 2 вывод уравнений слетеровских МСИ (далее — МСИ) для расчёта термодинамических характеристик плазмы был основан на вариационных свойствах потенциала Ω_i и представлении электронной плотности в ячейке, в котором пренебрегалось «флуктуациями чисел заполнения» электронных оболочек ионов. Оценим точность такого приближения, используя более детальное представление большого потенциала в ячейке для слетеровских моделей ионов — СМИ (п. 1). Ниже в основном рассматривается идеальная плазма, в которой взаимодействие связанных и свободных электронов предполагается малым. Мы рассматриваем как ионную часть большого потенциала Ω_i , при заданном химическом потенциале электронов μ , так и свободную энергию электронов в ячейке F , необходимую для расчёта уравнений состояния. Уравнение для химического потенциала, как и во всех моделях, использующих разделение электронного и ядерного вкладов, вводится из условия нейтральности.

II.3.1. Методы вычисления статсумм.

Рассмотрим дискретное пространство конфигураций $\{C\}$ (см. п. 1), координатами которого являются целые числа заполнения $\{q_1, q_2, \dots\}$ электронных оболочек ионов в ячейке. Числа заполнения q_i электронов на i -оболочке изменяются в диапазоне $0 \leq q_i \leq g_i$, где g_i — статистический вес оболочки (для модели ионов без L -расщепления $g_i = 2n_i^2$). Размерность целочисленной решётки пространства конфигураций определяется максимальным номером электронной оболочки ионов: $1 \leq i \leq i^{\max}$. В каждой точке пространства $\{C\}$ можно определить различные функции состояния: энергию конфигурации, кратность вырождения, экранированные заряды оболочек, типы переходов из данной конфигурации, силы осцилляторов и др. Введём следующие обозначения:

$\mathbf{q}^T = \{q_1, \dots\}$ — вектор целых чисел заполнения оболочек иона для конфигурации $\{C\} \equiv \{\mathbf{q}\}$;
 $\mathbf{g}^T = \{g_1, \dots\}$ — вектор статвесов оболочек иона (в МСИ без L -расщепления $g_n = 2n^2$, с учётом — $g_{nl} = 2(2l+1)$);

$U_i\{\mathbf{q}\} = (a, \mathbf{q}) + 0,5(\mathbf{q}, \hat{V}\mathbf{q})$ — энергия иона в конфигурации $\{\mathbf{q}\}$.

Вектор \mathbf{a} и симметричная матрица V_{ik} в СМИ являются функциями экранированных зарядов Q_k и матрицы экранировочных констант σ_{ik} (см. (29), (37)):

$$U_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2} - Z \sum_k q_k \frac{Q_k}{n_k^2} - \sum_k q_k \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{kn} q_k \left(\frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kn} + \frac{Q_n}{n_n^2} \sigma_{nk} \right) q_n, \\ a_k = \frac{Q_k^2}{2n_k^2} - Z \frac{Q_k}{n_k^2} - \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kk}, \quad (131)$$

$$V_{nk} = V_{kn} = \frac{Q_k}{n_k^2} \sigma_{kn} + \frac{Q_n}{n_n^2} \sigma_{nk},$$

$$G\{\mathbf{q}\} = \prod_k G_k \equiv \prod_k \left(\frac{g_k}{q_k} \right) \equiv \prod_k \left(\frac{g_k!}{q_k! (g_k - q_k)!} \right) - \text{полный статвес иона (кратность вырождения) в конфигурации } \{\mathbf{q}\}.$$

$P\{q\} \equiv G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\}$ — вероятность реализации состояния иона в конфигурации $\{\mathbf{q}\}$ — мера на пространстве $\{C\}$, в которой для удобства выделен множитель статвеса иона в конфигурации $\{\mathbf{q}\}$. Вероятности $P\{q\}$ нормированы на единицу и связаны с концентрациями ионов соотношением $P\{q\} \equiv \equiv N\{q\}/n_{\text{cell}}$, $n_{\text{cell}} = (\rho/A)N_A$, N_A — число Авогадро, $(1, \mathbf{q}) = \sum_k q_k = Z_b\{\mathbf{q}\}$ — число связанных электронов в ионе в конфигураций $\{\mathbf{q}\}$.

Представление потенциала Ω_i (67), которое «эксплуатируется» в ТФП, есть:

$$\Omega_i \equiv \Omega_{v-\mu} = \min_{\rho, n_e} \text{Sp} \{ \rho (H - \mu N + T \ln \rho) \mid \text{Sp} \rho = 1 \}. \quad (132)$$

В модели водородоподобных слетеровских ионов гамильтониан диагонален в конфигурационном пространстве, поэтому сумма в (132) вычисляется по всем конфигурациям $\{\mathbf{q}\}$. Представим потенциал (132) в виде

$$\Omega_i = \min_{W, Q} \left\{ \sum_q G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} \{U_i\{\mathbf{q}, \mathbf{Q}\} - (\mu, \mathbf{q})\} + \right. \\ \left. + T \sum_p G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} \ln W\{\mathbf{q}\} \right\} \sum_q G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} = 1, \quad (133)$$

в котором каждый член суммы по пространству конфигураций соответствует взвешенному с весом $W\{q\}G\{q\}$ вкладу в энергию, число частиц и энтропию системы электронной плотности каждой конфигурации ионов в ячейке. Энергия конфигурации определена в (131). Статвес $G\{q\}$ конфигураций в формуле (133) выделен для удобства. Согласно ТФП, при выбранном представлении Ω_i ,

задача определения свойств системы при ЛТР сводится к нахождению абсолютного минимума (132) при всевозможных распределениях вероятностей $W\{\mathbf{q}\}$ и плотности электронов для заданных положений ядер. Вариация Ω_i по «плотности» электронов Q_k даёт связь Q_k с числами заполнения конфигураций $\{\mathbf{q}\}$:

$$\frac{\delta \Omega_i}{\delta Q_k} = \frac{\delta U_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})}{\delta Q_k} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow U_i(\mathbf{q}) = \min_{\mathbf{Q}} \{U_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\} = - \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2}, \quad (134)$$

$$Q_k = Z - \sum_n \sigma_{kn} (q_n - \delta_{kn}).$$

Вариация Ω_i по $W\{\mathbf{q}\}$ даёт уравнения Гиббса:

$$\frac{\delta \Omega_i}{\delta W\{\mathbf{q}\}} = 0 \Rightarrow \rho (H - \mu N) = \\ = G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} = \frac{G\{\mathbf{q}\} e^{-\beta (U_i\{\mathbf{q}\} - (\mu, \mathbf{q}))}}{\sum_p G\{\mathbf{q}\} e^{-\beta (U_i\{\mathbf{q}\} - (\mu, \mathbf{q}))}}. \quad (135)$$

Распределение Гиббса для Ω_i приводит к формуле Саха–Больцмана для отношения равновесных концентраций конфигураций:

$$\frac{P(\mathbf{q})}{P(\mathbf{q}')} \equiv \frac{G(\mathbf{q})W(\mathbf{q})}{G(\mathbf{q}')W(\mathbf{q}')} = \\ = \frac{G(\mathbf{q}) \exp \{-\beta [U(\mathbf{q}) - (\mu, \mathbf{q})]\}}{G(\mathbf{q}') \exp \{-\beta [U(\mathbf{q}') - (\mu, \mathbf{q}')]\}}. \quad (136)$$

Обычно формулу Саха–Больцмана в идеальной плазме выводят из условия минимума свободной энергии плазмы, рассматривая «химические» реакции ионизации (или возбуждения ионов) в столкновениях с электронами. При этом предполагают, что зависимость неравновесной свободной энергии от концентраций компонентов такая же, как для невзаимодействующих ионных и электронных компонентов. Это предположение в теории химических реакций в нейтральных газах оправдывается экспериментальным фактом. Действительно, многие термодинамически возможные химические реакции, связанные с уменьшением свободной энергии, фактически идут только в присутствии определённых катализаторов, количество которых может быть ничтожно. Поэтому неравновесную свободную энергию смеси можно рассчитать как сумму равновесных свободных энергий с выключенными реакциями, так как смешение компонентов можно выполнить без катализаторов (при этом обращаться с газами как нереагирующими между собой), и только после смешения сделать возможными

химические реакции (Леонтович, 1944). Таким путём осуществляется квазистатистический переход в состояние химически неравновесной смеси, «оправдывающий» используемые выражения для неравновесной свободной энергии. В случае плазмы подобные рассуждения затруднительны, поскольку аналогичных катализаторов (или ингибиторов) реакций между ионами и электронами нет: макроскопическое разделение зарядов невозможно. Фактически «обоснование» уравнений Саха–Больцмана для плазмы основано на адиабатическом приближении для разделения ядерного и электронного вкладов и использовании расчёта электронной статсуммы с тем или иным приближением в ТФП (например, для ячеечной модели).

Вариационный принцип (132), при использовании физических представлений и приближений для функционала Ω_i , позволяет вычислять Ω_i с разной точностью. В идеальной плазме наибольшей точностью в рамках слетеровских моделей ионов, естественно, является прямое вычисление Ω_i по формуле (135):

$$-\beta\Omega_i \equiv \ln Z_i = \ln \text{Sp} e^{-\beta(H-\mu N)} = \ln \sum_{\{\mathbf{q}\}} G\{\mathbf{q}\} e^{-\beta\{U_i(\mathbf{q})-(\mu, \mathbf{q})\}}. \quad (137)$$

При учёте эффектов неидеальности с помощью зависимости от плотности эффективных статвесов электронных оболочек и взаимодействия связанных электронов со свободными (см. п. 2) функционал (133) можно представить в виде (см. (107)):

$$\begin{aligned} \Omega_i = \min_{W, Q} & \left\{ \sum_{\mathbf{q}} G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} \{U_i\{\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{g}(\rho)\} + \right. \\ & \left. + U_{ei} - (\mu, \mathbf{q})\} + T \sum_p G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} \ln W\{\mathbf{q}\} \right\}, \\ U_{ei} \approx & \frac{Z_c}{R_0} \sum_k q_k \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{k^2}{Q_k R_0} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{2} \frac{Z_c}{R_0} \sum_k q_k, \\ & \sum_{\mathbf{q}} G\{\mathbf{q}\} W\{\mathbf{q}\} = 1, \end{aligned} \quad (138)$$

где плотность свободных электронов Z_c определяется по (114).

Непосредственное использование для расчётов формулы (137) затруднено из-за огромного числа членов в статсумме. Поэтому требуется развитие приближённых методов, в частности, основанных на вариационных свойствах потенциала. Вариационную оценку потенциала можно получать, ограничивая класс функций сравнения. Например, вычисляя минимум Ω_i на ограниченной части пространства конфигураций $\{C'\}$ (полагая вне $\{C'\}$

веса $W\{q\} = 0$). Другое приближение — поиск минимума среди функций определённого вида, например, среди статистически независимых распределений электронов на разных электронных оболочках:

$$W(\mathbf{q}) = \prod_i W_i(q_i).$$

Наконец, аппроксимируя дискретное пространство конфигураций (или часть этого пространства) непрерывным, можно рассчитать Ω_i , используя приближённые оценки многократных интегралов. Рассмотрим такой метод расчёта статсуммы (137). Используя асимптотическую формулу Стирлинга для биномиальных коэффициентов,

$$\begin{aligned} \binom{g}{q} & \equiv \frac{g!}{q!(g-q)!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi g f(1-f)}} \times \\ & \times \exp[-g(f \ln f + (1-f) \ln(1-f))], \quad (139) \end{aligned}$$

$$f \equiv q/g,$$

и заменяя в выражении для Ω_i дискретные заселённости q_k на непрерывные с интервалами изменения от $-\infty$ до $+\infty$ (далее будем пользоваться как заселённостями q_k , так и вероятностями чисел заполнения f_k), а суммирование на интегрирование, получим:

$$\begin{aligned} Z_i \approx Z_i^{(1)} & = \int \prod_k dq_k \exp(-\beta\Omega^{(1)}), \\ \beta\Omega^{(1)} & = \beta \left\{ U_i(q_k) - \mu \sum_k q_k + T \sum_k g_k (f_k \ln f_k + \right. \\ & \left. + (1-f_k) \ln(1-f_k)) \right\} + \Delta_0 \equiv \beta\Omega^0 + \Delta_0. \quad (140) \end{aligned}$$

В (140) выделена часть потенциала $\beta\Omega^0$, соответствующая МСИ без учёта флуктуаций (см. п. 2) и введено обозначение:

$$\begin{aligned} \Delta_0 & = \frac{1}{2} \sum_i \ln [2\pi g_i f_i (1-f_i)] = \\ & = \ln (2\pi)^{N/2} + \frac{1}{2} \ln \det D, \quad (141) \end{aligned}$$

$$(D)_{ij} = g_i f_i (1-f_i) \delta_{ij} \equiv \delta_{ij} \sigma_i$$

для логарифма предэкспоненты формулы (139). Элементами введённой матрицы D являются дисперсии заселённостей электронных оболочек иона в невзаимодействующем ферми-газе электронов. Применение метода перевала для вычисления ин-

теграла (140) (q_k^0 — точка перевала) даёт следующее:

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial \Omega^{(1)}}{\partial q_k} \Big|_{q_k^0} &= \beta (\nu_k + \Delta \nu_k^1 - \mu) + \ln \frac{f_k}{1 - f_k} = 0, \\ \nu_k + \Delta \nu_k^1 &= \frac{\partial U_i}{\partial q_k} \Big|_{q_k^0} + T \frac{\partial \Delta_0}{\partial q_k} \Big|_{q_k^0}, \\ q_k^0 &= g_k f_k^0 = \frac{g_k}{\exp \beta (\nu_k + \Delta \nu_k^1 - \mu) + 1}. \end{aligned} \quad (142)$$

Разложение потенциала в точке q_k^0 имеет вид:

$$\begin{aligned} \beta \Omega^{(1)} &= \beta \Omega^{(1)}(q_k^0) + \frac{1}{2} \sum_{kl} w_{kl} (q_k - q_k^0) \times \\ &\times (q_l - q_l^0) \equiv \beta \Omega^{(0)} + \Delta_0 + \frac{1}{2} (\Delta q, \hat{w} \Delta q), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta \Omega^{(0)}(q_k^0) &= \beta \left\{ U_i(q_k^0) - \mu \sum_k q_k^0 + \right. \\ &+ T \sum_k g_k [f_k^0 \ln f_k^0 + (1 - f_k^0) \ln (1 - f_k^0)] \Big\}, \\ \hat{w} &= \beta \hat{V} + \hat{D}^{-1}, \quad w_{kl} = \beta V_{kl} + (D^{-1})_{kl}, \\ \beta V_{kl} &\equiv \beta \frac{\partial^2 U_i}{\partial q_k \partial q_l} \Big|_{q_k^0} + \frac{\partial^2 \Delta_0}{\partial q_k \partial q_l} \Big|_{q_k^0}, \end{aligned} \quad (143)$$

где выделен вклад от средних в приближении МСИ $\beta \Omega^{(0)}$ (см. (113)) и поправки за счёт учёта флуктуаций. Большая сумма сводится к гауссову интегралу, который вычисляется:

$$\begin{aligned} -\ln Z_i^{(1)} &\approx \beta \Omega^{(0)} + \frac{1}{2} \ln (\det \hat{D} \hat{w}) = \beta \Omega^{(0)} + \\ &+ \frac{1}{2} \ln (\det (\beta \hat{D} \hat{V} + 1)) \equiv \beta \Omega^{(0)} + \beta \Delta \Omega^{(1)}. \end{aligned} \quad (144)$$

В рассмотренном способе расчёта предполагалось, что зависимость энергии $U_i(q)$ от чисел заполнения имеет вид СМН (134), что соответствует тому, что сначала находится минимум Ω_i по электронной плотности каждого иона, а затем методом перевала вычисляется интеграл. Минимум потенциала Ω_i можно вычислять и в обратной последовательности, то есть методом перевала рассчитать $\beta \Omega^{(1)}(T, \mu; Q)$ для исходной квадратичной зависимости $U_i(q, Q)$ (131), а потом найти минимум $\beta \Omega^{(1)}(T, \mu; Q)$ по параметрам «электронных плотностей» Q_k . При этом вариационные значения экранированных зарядов Q_k , как показывает расчёт, будут отличаться от значений (134) за счёт флуктуационных поправок в (144) на величины: $\tilde{Q}_k = Q_k + \Delta Q_k$, $\Delta Q_k \approx O(1/Q_k)$. Различными будут и выражения для матриц w в (143): $\tilde{w} = w +$

$+\Delta w$, $\Delta w \approx O(q_k/Q_k)$. Эти различия не велики при больших Q_k , при которых оба подхода дают близкие результаты. Напомним, что СМН наиболее точны при условиях $Q_k \gg 1$ (для многозарядных ионов).

Более точный расчёт статсуммы, для случая квадратичной зависимости (131) энергии ионов от чисел заполнения электронных оболочек (модель Майера), возможен методом седловой точки с использованием преобразования Фурье для гауссовых форм (формула Стратоновича–Хаббарда):

$$\begin{aligned} \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{(\mathbf{q}, \mathbf{x}) - 0,5(\mathbf{x}, A\mathbf{x})\} d\mathbf{x}_n &= \\ = (\det A)^{-1/2} (2\pi)^{N/2} \exp \frac{1}{2} (\mathbf{q}, A^{-1}\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (145)$$

Представление (145) справедливо для любой матрицы A , для которой интегралы существуют (случай несимметричной матрицы A сводится к симметричному, поскольку всегда $(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) = (\mathbf{x}, A^T \mathbf{x})$, и можно ввести симметричную матрицу $B = (A + A^T)/2$, $(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) = (\mathbf{x}, B\mathbf{x})$). Интегральное представление (145) позволяет провести точное суммирование биномиальных форм по целым q : $\sum_0^g \left(\frac{g}{q}\right) e^{aq} = (1 + e^a)^g$. При этом статсумма Z_i в (137) сводится к многократному интегралу:

$$\begin{aligned} Z_i &\equiv \sum_q G\{\mathbf{q}\} e^{-\beta \left(\sum_k (a_k - \mu) q_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} V_{kl} q_k q_l \right)} = \\ &= \int [dX] e^{-\beta \Omega(X)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Omega(X) &= \frac{1}{2\beta^2} (X, V^{-1}X) + \\ &+ \sum_1^N g_k \left(a_k - \mu + \frac{iX}{\beta} + \frac{\ln f_k}{\beta} \right), \end{aligned} \quad (146)$$

где

$$f_k = \frac{1}{1 + e^{\beta(a_k - \mu) + iX}}; \quad [dX] \equiv \frac{\prod_k dX_k}{\sqrt{\det (2\pi\beta V)}}. \quad (147)$$

Интеграл в (146) вычисляется методом седловой точки. Разложение $\Omega(X)$ вблизи минимума с точностью до членов второго порядка по $(X - X^0)$ определяет параметр седловой точки X^0 условием: $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial X}\right) \Big|_{X^0} = 0$. Вычисления дают, что уравне-

ния для седловой точки совпадают с уравнениями МСИ (109):

$$q_k^0 = g_k f_k = \frac{g_k}{e^{\beta(\nu_k - \mu)} + 1}, \quad \nu_k = \left. \frac{\partial U_i}{\partial q_k} \right|_{q_k^0}. \quad (148)$$

Значение потенциала Ω_i есть:

$$-\ln Z_i \approx \beta\Omega^{(2)} = \beta\Omega^{(0)} + \beta\Delta\Omega^{(2)},$$

$$\beta\Delta\Omega^{(2)} = \frac{1}{2} \text{Sp} \ln(Dw) = \frac{1}{2} \ln \det(Dw),$$

$$(Dw)_{kl} = g_k f_k (1 - f_k) \left\{ \beta V_{kl} + \frac{\delta_{kl}}{g_k f_k (1 - f_k)} \right\} =$$

$$= \sigma_k w_{kl} = \beta \sigma_k V_{kl} + \delta_{kl}. \quad (149)$$

Выражения (147), (149) отличаются от (141), (143) уравнениями для средних заселенностей (в (147) отсутствует поправка от Δ_0) и матрицей w (в (149) отсутствует добавка $\partial^2 \Delta_0 / \partial q_k \partial q_l$). При $V = 0$, $\beta\Delta\Omega^{(2)} = 0$, и (149) совпадает с потенциалом $\beta\Omega^{(0)} = -\sum_k g_k \ln(1 - f_k^0)$, $f_k^0 = \frac{1}{e^{\beta(\nu_k - \mu)} + 1}$, идеального газа в МСИ, что подтверждает точность метода седловой точки при малом взаимодействии V . Использование формулы Стирлинга и замена дискретной суммы на интеграл дают меньшую точность. Это связано с тем, что метод седловой точки, которым также получают асимптотику биномиальных коэффициентов, применяется к каждому члену суммы в отдельности, а не к сумме в целом, и с тем, что в (146) сумма ограничена. Результат (149) из непрерывного представления (140) можно получить, если в методе перевала не дифференцировать предэкспоненту в (139). Фактически метод седловой точки (метод перевала) не гарантирует точности неэкспоненциальных вкладов в Ω_i . Этот метод работает, когда $\Delta\Omega_i \ll \Omega_i$.

Можно отметить, что непосредственное применение вариационного подхода к расчёту непрерывной статсуммы (140) (для модели Майера) приводит к близким результатам. А именно справедливо утверждение: большой потенциал, аппроксимированный многократным интегралом (ср. (133)),

$$\Omega_i = U - N\mu - TS = \int \prod_k dq_k \times$$

$$\times P \left[U_i - \mu \sum_k q_k + T \ln P - T \ln \prod_k \left(\frac{g_k}{q_k} \right) \right] =$$

$$= \int \prod_k \frac{dq_k}{\sqrt{2\pi f_k(1-f_k)}} P \left[U_i - \mu \sum_k q_k + T \ln P + \right.$$

$$\left. + T \sum_k g_k (f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln(1 - f_k)) \right], \quad (150)$$

при использовании в (150) разложения «энтропийного» вклада с точностью до квадратичных членов включительно, минимизируется в классе нормированных гауссовых распределений $P(q)$ распределением:

$$P = \frac{\exp[-0,5(q, wq) + (wq^0, q)]}{C} \equiv$$

$$\equiv \left(\frac{(2\pi)^n}{\det w} \right)^{-1/2} \exp[-0,5 (\Delta q, w \Delta q)],$$

$$C = \left(\frac{(2\pi)^n}{\det w} \right)^{1/2} \exp[0,5 (wq^0, q^0)], \quad \Delta q = q - q^0, \quad (151)$$

$$w_{ik} = \beta V_{ik} + (D^{-1})_{ik} \delta_{ik} \left(1 - \frac{(f_k^0)^2 + (1 - f_k^0)^2}{2g_k f_k^0 (1 - f_k^0)} \right),$$

$$q_k^0 = g_k f_k^0,$$

где средние заселённости удовлетворяют модифицированным уравнениям МСИ:

$$f_k^0 = \frac{1}{e^{\beta(\nu_k + \Delta\nu_k^3 - \mu)} + 1}, \quad (152)$$

$$\nu_k + \Delta\nu_k^3 = \frac{\partial U}{\partial q_k} + T \frac{1}{2} \left\{ \frac{(1 - 2f_k)}{q_k(1 - f_k)} + \frac{\partial \ln \det w}{\partial q_k} \right\}.$$

При этом значение статсуммы равно

$$-\ln Z_i \approx \beta\Omega^{(3)} = \beta\Omega^{(0)} + \beta\Delta\Omega^{(3)} =$$

$$= \beta\Omega^{(0)} + 0,5 \ln \det \hat{D} \hat{w} + \text{const}. \quad (153)$$

Доказательство основано на свойствах распределения Гаусса:

$$\langle \mathbf{q} \rangle = \mathbf{q}^{\text{max}} = \mathbf{q}^0, \quad \langle q_i q_k \rangle = (w^{-1})_{ik} + \langle q_i \rangle \langle q_k \rangle,$$

$$\int \prod_k dq_k P \ln P = 0,5(w\mathbf{q}^0, \mathbf{q}^0) - \ln \sqrt{nC} =$$

$$= \ln \frac{\sqrt{\det w}}{(2\pi e)^{n/2}}. \quad (154)$$

Здесь \mathbf{q}^{max} и $\langle \mathbf{q} \rangle$ — векторы максимума распределения и среднего значения первого момента, n — число компонент вектора q , w^{-1} — матрица ковариаций. Гауссово распределение плотности вероятности заселенностей уровней показывает, что между средними числами заселенностей уровней имеются корреляции: $\langle q_i q_k \rangle \neq \langle q_i \rangle \langle q_k \rangle$. Эти корреляции обусловлены взаимодействием электронов разных оболочек и исчезают при $V = 0$.

В работе (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997) метод седловой точки применён и для расчёта

большого потенциала с кубической зависимостью энергии ионов от чисел заполнения q_i конфигураций. При этом приходится вводить дополнительное интегральное представление для экранировочных констант. Получаемое выражение для потенциала отличается от (149) видом неэкспоненциальной добавки $\beta\Delta\Omega^{(2)}$.

Анализ рассмотренных приближений (их можно назвать диффузионными) для вычисления статсумм показывает, что наибольшую неточность диффузионное приближение даёт при малых величинах статвесов оболочек q_k . Поэтому естественным способом уточнения вычислений является сохранение дискретных сумм в Z_i по нижним оболочкам с малыми статвесами и использование диффузионного приближения для верхних оболочек. Например, при сохранении дискретных сумм по первой оболочке, для метода (140) это приводит к приближению

$$\begin{aligned} Z_i &\approx Z_i^{(1)} = \\ &= \int \sum_{q_1} \binom{g_1}{q_1} \prod_{k>1} \frac{dq_k}{\sqrt{2\pi g_k f_k (1-f_k)}} \exp\left(-\beta\Omega^{(0)}\right), \\ \beta\Omega^{(0)} &= \beta \left\{ U_i(q_i) - \mu \sum_i q_i + \right. \\ &\quad \left. + T \sum_i g_i (f_i \ln f_i + (1-f_i) \ln (1-f_i)) \right\}. \end{aligned} \quad (155)$$

Максимум показателя экспоненты в (155) определяет точки перевала, которые являются уравнениями для средних чисел заполнения верхних оболочек при фиксированных целых числах заполнения нижней оболочки. По сравнению с полным диффузионным приближением число уравнений МСИ увеличивается в $\sim (1+g_1)$ раз (для учёта целых чисел заполнения K -оболочки — в 3 раза). Целесообразность подобного усложнения полного приближения МСИ для большого числа оболочек сомнительна, поскольку число уравнений быстро увеличивается (в 27 и 513 раз при учёте дискретности 2-й и 3-й оболочек для моделей без L -расщепления), и модель становится неэкономичной.

Кратко остановимся на альтернативных диффузионном способе экономичных расчётов статсумм, используемых при разбиении пространства конфигураций на подмножества суперконфигураций. Для идеального газа точный расчёт большой суммы Ω_i прост. Действительно, в этом случае энергия любой конфигурации $\{C\}$ есть $E_C^{(0)} = \sum_{s \in C} q_s \varepsilon_s$, где ε_s — энергия s -оболочки, g_s — её статвес. Статсумма иона U_Q с определённым числом связанных электронов Q и полная статсум-

ма Z_i , которая вычисляется аналитически, имеют следующий вид:

$$U_Q = \sum_{\sum_s q_s = Q} \prod_s \left\{ \frac{g_s}{q_s} \right\} (X_s)^{q_s}, \quad X_s = e^{-(\varepsilon_s - \mu)/T}, \quad (156)$$

$$\begin{aligned} Z_i \{z_s\} &= \sum_Q \sum_{\sum_s q_s = Q} \prod_s \left\{ \frac{g_s}{q_s} \right\} (z_s X_s)^{q_s} = \\ &= \prod_s \sum_{q_s=0}^{g_s} \left\{ \frac{g_s}{q_s} \right\} (X_s)^{q_s} = \prod_s (1 + z_s X_s)^{g_s}. \end{aligned} \quad (157)$$

Явное выражение (157) для производящей функции позволяет легко вычислять моменты заселённости оболочек и убедиться в свойстве отсутствия корреляций:

$$\begin{aligned} \langle q_s \rangle &\equiv \frac{1}{Z_i} \sum_C \left\{ \frac{g_s}{q_s} \right\} q_s (X_s)^{q_s} = \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial z_s} \Big|_{z_s=1} = \\ &= \frac{g_s X_s}{(1 + X_s)} \equiv \frac{g_s}{(e^{(\varepsilon_s - \mu)/T} + 1)} \equiv g_s f_s, \\ \langle q_s q_r \rangle - \langle q_s \rangle \langle q_r \rangle &= \delta_{sr} g_s f_s (1 - f_r). \end{aligned} \quad (158)$$

Однако частные статсуммы U_Q аналитически не вычисляются, а их прямое суммирование при больших Q и s^{\max} является дорогостоящим, поскольку требует суммирования с ограничениями. Громадное упрощение вычислений сумм (156) достигается с помощью формул рекурсии (Var-Shalom et al., 1989; Faussurier, 1999). Формулы рекурсии позволяют вычислять суммы типа (156) для ионов с зарядом Q за $\sim Q$ шагов. Приведём две формулы рекурсии для $U_Q(g)$, где $(g) = \{g_s\}$ — вектор последовательности статистических весов g_s s -оболочек:

$$\begin{aligned} U_Q(g) &= \sum_n \chi_n U_{Q-n}(g), \quad \chi_n = - \sum_s g_s (-X_s)^n, \\ U_Q(g) &= U_Q(g^\gamma) + X_\gamma U_{Q-1}(g^\gamma), \\ g &\equiv \{g_s\}; \quad g^\gamma \equiv \{g_s - \delta_{\gamma s}\}. \end{aligned} \quad (159)$$

Формулы (159) применимы для обобщённых статсумм $U_Q(g)$ при любой последовательности статвесов $\{g_s\}$ и энергий ε_s . В частности, они могут применяться для определения статсумм суперконфигураций Ξ (см. п. 1), которые в нулевом приближении представляются факторизованными

статсуммами $U_\sigma(g)$ по супероболочкам σ :

$$U_\Xi^{(0)}(g) \equiv \prod_{\sigma \in \Xi} U_\sigma(g),$$

$$U_\sigma(g) \equiv U_{Q_\sigma}(g) \equiv \sum_{\left\{ \sum_{s \in \sigma} q_s = Q_\sigma \right\}} \prod_{s \in \sigma} \left\{ \begin{matrix} g_s \\ q_s \end{matrix} \right\} X_s^{q_s}. \quad (160)$$

Ускорение вычислений статсумм достигается при использовании связи электронных и дырочных статсумм. Алгоритмы эффективного вычисления обобщённых статсумм $U_Q(g)$, $U_\sigma(g)$ позволяют проводить быстрые вычисления различных средних величин, например, факториальных моментов чисел заполнения суперконфигураций:

$$\langle q_s \rangle_\Xi \equiv \frac{1}{U_\Xi} \sum_{C \in \Xi} q_s U_C,$$

$$\langle q_r q_s \dots \rangle \equiv \frac{1}{U_\Xi} \sum_{C \in \Xi} (q_r q_s \dots) U_C, \quad (161)$$

которые явно выражаются через обобщённые статсуммы $U_\sigma(g)$. Большое число компактных аналитических выражений для моментов, куммулянтов чисел заполнения оболочек конфигураций, средних от скалярных многочастичных операторов $\langle A \rangle_{CC'} \equiv \sum_{\{m,n\}} e_{\{m,n\}} \prod_{r,s} q_r^{m_r} h_s^{n_s}$, полиномиально зависящих от чисел заполнения оболочек q_s или чисел заполнения дырок $h_s = (g_s - q_s)$, приведено в работе (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1997), в которой развита операторная техника для вычисления таких величин. Коэффициенты $e_{\{m,n\}}$ не зависят от q_s , а конфигурация $\{C'\}$ обычно однозначно связана с начальной конфигурацией $\{C\}$, например, в случае вычисления вероятностей одноэлектронных переходов. В суперконфигурационном приближении все величины определяются средними по суперконфигурациям:

$$\langle A \rangle_{\Xi\Xi'} = \sum_{\substack{C \in \Xi, \\ C' \in \Xi'}} N_C \langle A \rangle_{CC'} = \frac{1}{U_\Xi(g)} \sum_{\substack{C \in \Xi, \\ C' \in \Xi'}} U_C(g) \langle A \rangle_{CC'}. \quad (162)$$

В качестве примера полиномиальных операторов от чисел заполнения можно указать среднюю энергию, дипольный момент выделенного перехода в конфигурации $\{C\}$. Внутренняя энергия ионов в первом порядке по межэлектронному вза-

имодействию имеет вид:

$$E_{\text{полн}} = \sum_C N_C E_C = \frac{N}{U_{\text{полн}}} \sum_Q \sum_\Xi U_\Xi(g) E_\Xi,$$

$$U_{\text{полн}} = \sum_Q \sum_\Xi U_\Xi(g), \quad E_\Xi = \frac{1}{U_\Xi(g)} \sum_C U_C E_C^{(1)}, \quad (163)$$

$$\langle A \rangle_C \equiv E_C^{(1)} = \sum_s q_s \langle \langle s \rangle \rangle + \frac{1}{2} \sum_{rs} q_s (q_r - \delta_{rs}) \langle \langle r, s \rangle \rangle,$$

где E_Ξ сводится к следующим суммам:

$$E_\Xi = \frac{1}{U_\Xi(g)} \left[\sum_s g_s X_s \langle \langle s \rangle \rangle U_{\Xi^s}(g^s) + \frac{1}{2} \sum_{rs} g_s (g_r - \delta_{rs}) X_s X_r \langle \langle r, s \rangle \rangle U_{\Xi^{rs}}(g^{rs}) \right]. \quad (164)$$

В (163) $\langle \langle s \rangle \rangle$ и $\langle \langle r, s \rangle \rangle$ — матричные элементы взаимодействия, выражающиеся через интегралы Слетера и угловые коэффициенты. В предельном случае, когда все конфигурации объединены в одну суперконфигурацию, формулы метода суперконфигураций позволяют получать результаты модели среднего иона (в рамках принятых линейных разложений энергий по взаимодействию). Например для средней энергии одноэлектронного перехода между оболочками и её дисперсии можно получить:

$$E_{nm}\{C\} \equiv E\{C \rightarrow C'\} = \sum_{s \in C} (q_s - \delta_{sn}) D_s + D_0,$$

$$D_0 = \langle \langle m \rangle \rangle - \langle \langle n \rangle \rangle,$$

$$D_s = \langle \langle s, n \rangle \rangle - \langle \langle s, m \rangle \rangle + \eta(n, m)(\delta_{sm} - \delta_{sn}),$$

$$E_{nm} = D_0 + \sum_r D_r f_r g_r^{nm}, \quad (165)$$

$$\Delta E_{nm}^2 = \sum_r D_r^2 f_r (1 - f_r) g_r^{nm},$$

$$g_r^{nm} = g_r - \delta_{mr} - \delta_{nr}.$$

Метод суперконфигураций развивается в ряде направлений: уточнение используемых энергий и атомных данных (расчёты в многоконфигурационном приближении), обобщение на случай НЕЛТТР и др. Некоторые детали развития этих направлений можно найти в работах (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1997, 1999).

Ещё один альтернативный диффузионному метод расчёта статсумм, применяемый в МСИ, основан на вариационном неравенстве Гиббса–Боголюбова (см. Faussurier, 1999). Для модели Майера (131), в которой энергия иона даётся выраже-

$$U_i(\mathbf{q}) = \sum_k q_k E_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} q_k q_l V_{kl},$$

$$V_{lk} = V_{kl} \approx \frac{Z\sigma_{kn}}{n_k^2},$$

такая вариационная оценка статсуммы приводит к уравнениям МСИ (148) в которых, однако, выражение для средней энергии оболочек имеет отличающийся от стандартного вид:

$$\begin{aligned} \nu_k &= \frac{\partial U_i}{\partial q_k} = E_k + \sum_l q_l V_{kl} \Rightarrow \\ \Rightarrow \nu_k &= -\frac{Z^2}{2n_k^2} - \frac{V_{kk}}{2} + \sum_l q_l V_{kl} \left(1 - \frac{\delta_{kl}}{g_l}\right). \end{aligned} \quad (166)$$

Как и ранее, можно отметить, что в диффузионном пределе, который соответствует условиям $g_l \gg 1$, это выражение близко к стандартному (при $(1 - \delta_{kl}/g_l) \approx 1$).

II.3.2. Вычисление термодинамических и кинетических величин в слетеровских МСИ. Для идеальной плазмы «точный» электронный вклад в термодинамические величины определяется свободной энергией ячейки F :

$$F = \Omega + \mu Z = \Omega_i + \mu Z_b + \Omega_{e0} + \mu Z_c = F_i + F_{e0},$$

$$\begin{aligned} Z_b &= -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{\sum_{\{\mathbf{q}\}} G\{\mathbf{q}\} \mathbf{q} e^{-\beta\{U_i(\mathbf{q}) - (\mu, \mathbf{q})\}}}{\sum_{\{\mathbf{q}\}} G\{\mathbf{q}\} e^{-\beta\{U_i(\mathbf{q}) - (\mu, \mathbf{q})\}}}, \\ Z_c &= -\frac{\partial \Omega_{e0}}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (167)$$

В (167) потенциал Ω_{e0} и свободная энергия F_{e0} относятся к идеальному газу Z_c свободных электронов (см. (106)). При использовании приближённых значений большого потенциала для связанных электронов (см. (144), (149)) свободная энергия F имеет вид (Z_b — число связанных электронов):

$$\begin{aligned} F &= F_i + F_{e0} = F_i^0 + \Delta\Omega_i + \mu\Delta Z_b + F_{e0}, \\ F_i^0 &= U_i - TS_i = U_i(f_k^0) + \\ &+ T \sum_k g_k [f_k^0 \ln f_k^0 + (1 - f_k^0) \ln (1 - f_k^0)], \end{aligned} \quad (168)$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_b &= -\frac{\partial \Delta\Omega_i}{\partial \mu}, \\ \Delta\Omega_i &= \frac{T}{2} \text{Sp} \ln Dw = \frac{T}{2} \ln \det Dw, \\ f_k^0 &= \left(e^{-\beta(\nu_k^0 - \mu)} + 1\right)^{-1}, \end{aligned}$$

где $\Delta\Omega_i$, ΔZ_b — флуктуационная добавка к потенциалу и числу связанных электронов, а числа заполнения электронных оболочек f_k^0 определены уравнениями МСИ (148). Для исключения хими-

ческого потенциала при расчёте F в ячейке условие нейтральности имеет вид

$$Z_b^0 + \Delta Z_b + Z_c \equiv \sum g_k f_k^0 + \Delta Z_b + Z_c = Z. \quad (169)$$

Выражения (168) с уравнениями (169) приводят к следующим уравнениям состояния:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = S_i + S_e = \\ &= -\sum_k g_k [f_k^0 \ln f_k^0 + (1 - f_k^0) \ln (1 - f_k^0)] + S_e, \\ p &= -\frac{\partial F}{\partial V_0} = -\frac{\partial F_{e0}}{\partial V_0} = p_e = \frac{2}{3} \frac{U_e}{V_0}, \end{aligned} \quad (170)$$

$$U = F + TS = U_i + U_e + \Delta\Omega_i + \mu\Delta Z_b.$$

Отличия от уравнений МСИ (115), в которых не учитывался вклад флуктуаций, состоят в изменении уравнения для химического потенциала за счёт добавки ΔZ_b и в изменении внутренней энергии за счёт добавки $\Delta\Omega_i + \mu\Delta Z_b$. Эти добавки исчезают при $V \rightarrow 0$. При высоких температурах (условие $\beta|V| \ll 1$), для модели Майера с квадратичной зависимостью энергии ионов от чисел заполнения, разложение логарифма в (168) даёт (см. (149)):

$$\begin{aligned} \Delta\Omega_i &= \frac{T}{2} \text{Sp} \ln (1 + \beta DV) \approx \frac{1}{2} \text{Sp} DV = \\ &= \frac{1}{2} \sum_k g_k f_k (1 - f_k) V_{kk}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_i &= -\sum_k \frac{q_k}{2k^2} Q_k^2 \approx -Z^2 \sum_k \frac{q_k}{2k^2} + \\ &+ 2Z \sum_k \frac{q_k}{2k^2} \sum_{n \leq k} \sigma_{kn} q_n, \end{aligned}$$

$$Q_n = Z - \sum_{k \leq n} \sigma_{nk} q_k, \quad V_{kk} = -4Z \frac{\sigma_{kk}}{2k^2} \leq 1,6Z \frac{1}{2k^2}. \quad (171)$$

Добавочный вклад $\Delta\Omega_i$ в энергию ионов пропорционален дисперсии заселенностей уровней $\sigma_k = g_k f_k (1 - f_k)$ и матричным элементам V_{kl} электростатического взаимодействия. Он является малым при больших Z : $|\Delta\Omega_i| \approx \approx 0,8Z \sum_k f_k (1 - f_k) \ll Z^2 \sum_i f_k \approx |U_i|$. Аналогичное заключение касается вклада ΔZ_b :

$$\Delta Z_b \approx \frac{\partial \Delta\Omega_i}{\partial \mu} \approx \frac{\beta}{2} \sum_k \left\{ g_k (1 - 2f_k) V_{kk} f_k (1 - f_k) \times \right.$$

$$\times \left(1 - \frac{\partial \nu_k}{\partial \mu}\right) \Big\} \approx \frac{\beta}{2} \sum_k V_{kk} \sigma_k (1 - 2f_k) < \\ < 0,8\beta Z \sum_k f_k (1 - f_k) (1 - 2f_k) < \sum_k g_k f_k = Z_b^0. \quad (172)$$

Условия малости флуктуационных добавок — малость дисперсий чисел заполнения и (или) — высокие температуры. В общем случае аналитический анализ выполнения этих условий затруднён, и их нужно проверять численно.

Следует отметить, что при расчёте приближённого значения свободной энергии ионов F_i можно действовать разными способами. В использованном выше способе, для перехода от Ω_i к F_i , число связанных электронов Z_b определялось производной приближённого потенциала Ω_i . Другой способ состоит в расчёте точного значения Z_b непосредственно по формуле (167), например, также в диффузионном приближении. Разные ответы, получающиеся вследствие непрерывности операций дифференцирования и применения диффузионного приближения, характеризуют точность этих аналитических оценок. Для иллюстрации рассмотрим диффузионное приближение при вычислении моментов чисел заполнения электронных оболочек, которые являются кинетическими величинами и требуются при расчётах сечений фотопоглощения. Расчёт производящей функции моментов,

$$Z_i = \sum_{q_k} \prod_k \left(\frac{g_k}{q_k} \right) z_k^{q_k} e^{-\beta \left((a-\mu, q) + \frac{1}{2} (q, Vq) \right)} = \\ = \int \prod_k \frac{dx_k}{\sqrt{\det(2\pi V)}} e^{-\frac{1}{2\beta} (\mathbf{x}, V^{-1} \mathbf{x})} \times \\ \times \left(1 + z_k e^{-\beta(a_k - \mu_k) - i x_k} \right)^{g_k}, \quad (173)$$

методом седловой точки даёт:

$$Z_i = e^{-\beta \Omega_{\Phi}}, \quad \beta \Omega_{\Phi} = \beta \Omega^{(0)} + \frac{1}{2} \text{Sp} \ln Dw, \\ f_k^0 = \frac{z_k}{e^{\beta(\nu_k - \mu)} + z_k}, \quad (174)$$

$$\Omega^{(0)} = U(q_k^0) - \mu \bar{Z}_b + T \sum_k \{ g_k \times \\ \times (f_k^0 \ln f_k^0 + (1 - f_k^0) \ln(1 - f_k^0)) \} - T \sum_k z_k q_k^0.$$

Вычисляя моменты дифференцированием (174) для первого момента получаем:

$$\langle q_k \rangle = \frac{\partial \ln Z_i}{\partial z_k} \Big|_{z_k=1} = -\beta \frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial z_k} - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z_k} (\text{Sp} \ln Dw) = q_k^0 - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z_k} (\ln \det Dw) \Big|_{z_k=1}. \quad (175)$$

Обратная последовательность приводит к величине

$$\langle q_k \rangle = Z_i^{(1)} / Z_i, \\ Z_i^{(1)} = \sum_{q_k} \prod_k \left(\frac{g_k}{q_k} \right) q_k e^{-\beta \left((a-\mu, q) + \frac{1}{2} (q, Vq) \right)} = \\ = \int \prod_k \frac{dx_k}{\sqrt{\det(2\pi V)}} e^{-\frac{1}{2\beta} (\mathbf{x}, V^{-1} \mathbf{x})} g_k \times \\ \times \left(1 + e^{-\beta(a_k - \mu_k) - i x_k} \right)^{g_k - 1} e^{-\beta(a_k - \mu_k) - i x_k}. \quad (176)$$

Интеграл в (176) можно оценить методом седловой точки. В простейшем случае одной оболочки расчёты дают следующие выражения:

$$\langle q \rangle = \frac{\partial \ln Z_i}{\partial z} = q^0 - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(1 + \beta V \sigma)}{\partial z} \Big|_{z_k=1} = \\ = q^0 - \frac{\beta V (1 - 2f^0) \sigma}{2(1 + \beta V \sigma)^2}, \quad (177) \\ \sigma = g f^0 (1 - f^0), \\ \langle q \rangle = Z_i^{(1)} / Z_i, \\ Z_i^{(1)} = \frac{g f^1}{\sqrt{1 + \beta V (g-1) f^1 (1 - f^1)}} e^{\frac{\beta V (q^1)^2}{2}} (1 - f^1)^{-g}, \\ f^1 = \frac{(q^1 - 1)}{(g - 1)} = \frac{1}{e^{\beta(a - \mu + V q^1)} + 1}, \quad (178) \\ Z_i = \frac{1}{\sqrt{1 + \beta V g f^0 (1 - f^0)}} e^{\frac{\beta V q^2}{2}} (1 - f^0)^{-g}, \\ f^0 = \frac{q^0}{g} = \frac{1}{e^{\beta(a - \mu + V q^0)} + 1}.$$

Видно, что выражения (177) и (178) отличаются величиной флуктуационного вклада, который стремится к нулю при $\beta|V| \rightarrow 0$ или $g \gg 1$. Аналогичные заключения справедливы при рассмотрении высших моментов в (174). С точки зрения расчётов уравнения состояния учёт флуктуационных вкладов предпочтительно проводить непосредственно через производные приближённого потенциала, поскольку при этом уравнения состояния будут термодинамически согласованными.

Влияние флуктуационных добавок к уравнению состояния и заселенностям уровней исследовалось численно. Характерная относительная точность приближения МСИ, в котором они не учитываются, например, для заселенностей уровней, составляет 10% (More, 1989). В качестве примера в табл. 8 приведены наши расчёты среднего заряда Z_c и средних заселенностей q_3 и q_4 для M -и N -оболочек Ge в условиях ЛТР при плотности $\rho = 0,053 \text{ г/см}^3$, проведённые с учётом «флуктуационных» добавок по формулам Саха–Больцмана (химическая модель плазмы) и без них по МСИ, без учёта L -расщепления уровней, для разных температур плазмы. Данные расчётов по МСИ и химической модели весьма близки.

Аналогичные данные для слетеровской МСИ с учётом L -расщепления уровней (НМСИ) из работы (Fausser, 1999) приведены на рис. 11.

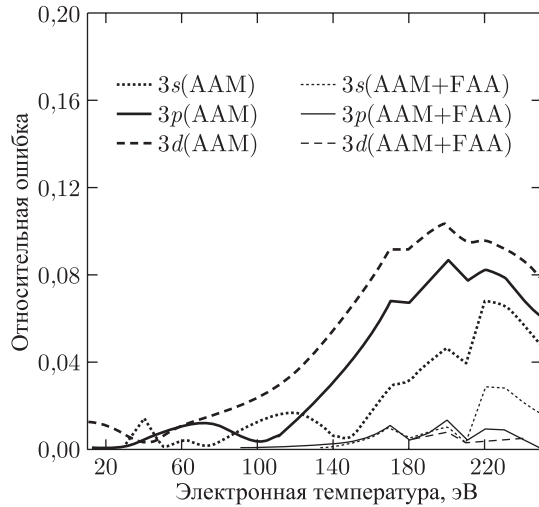


Рис. 11. Сравнение относительной точности средних заселенностей q_3 для M -оболочки Ge при плотности $\rho = 0,053 \text{ г/см}^3$, рассчитанных в приближении НМСИ (ААМ), и в приближении НМСИ с учётом флуктуационных добавок (ААМ + FAA, (175))

Из рис. 11 видно, что приближённый учёт флуктуационных добавок увеличивает точность

НМСИ в ~ 3 раза (ошибка в заселенностях уровней $3s, 3p, 3d$ с $\sim 10\%$ уменьшается до $\sim 3\%$). Таким образом метод седловой точки является достаточно точным, а учёт флуктуационных вкладов заметно увеличивает точность МСИ.

II.3.3. Квазитермодинамическая теория флуктуаций. Использование метода седловой точки (или метода перевала или вариационного метода) для расчётов статсумм и кинетических характеристик является стандартным подходом в статистике больших систем. Фактически пользуясь представлениями (140), (146), (151) при разложении показателя экспоненты в интегральном представлении статсумм, мы вводим гауссово распределение вероятностей чисел заполнения вблизи их равновесных значений. Такое распределение вводится в общей теории непрерывных флуктуаций для больших систем при малой дисперсии грубых переменных (Ван-Кампен, 1990). Частным случаем такого подхода является термодинамическая теория флуктуаций, в которой гауссово распределение используется при разложении термодинамических потенциалов по экстенсивным переменным вблизи равновесия (Ландау, Лифшиц, 1964).

Аналогия с термодинамической теорией флуктуаций при анализе статсуммы (167) и расчёте моментов чисел заполнения электронных оболочек не является полной, поскольку мы рассматриваем малую систему (одну ячейку) с небольшим числом взаимодействующих частиц (электронов на оболочках в поле ядра). Даже при отсутствии взаимодействия между электронами, когда каждую связанную орбиталь можно рассматривать как идеальную систему, находящуюся в диффузионном и тепловом контакте с термостатом, термодинамическая теория непрерывных флуктуаций строго неприменима: расчёт флуктуаций должен проводится непосредственно из гиббсовского выражения для статсуммы. Но для макропеременных, какими являются, например, средние числа электронов на оболочках, при увеличении системы (кратности вырождения уровней) начинает действовать закон больших чисел и непрерывное распределение

Таблица 8

$T, \text{кэВ}$	0,02	0,06	0,08	0,12	0,18	0,22	Примечание
Z_c	4,67	11,8	16,7	19,6	21,1	22,1	МСИ
q_3	16,13	9,18	4,54	1,85	0,70	0,33	
q_4	0,794	0,665	0,516	0,322	0,177	0,109	
Z_c	4,76	11,9	16,8	19,8	21,2	22,1	Химическая модель
q_3	16,3	9,27	4,53	1,78	0,64	0,30	
q_4	0,620	0,550	0,446	0,293	0,162	0,100	

Гаусса для вероятностей флуктуаций становится асимптотически точным.

При отсутствии взаимодействия электронов на разных оболочках, распределение электронов статистически независимо (статсумма факторизуется). Учёт взаимодействия между электронами, как показывает явное выражение (167), приводит к возникновению корреляций между числами заполнения всех оболочек (корреляции на одной оболочке существуют и при отсутствии взаимодействия в силу статистики Ферми). Простейший учёт корреляций между числами заполнения, удобный для аналитических вычислений, — использование гауссовой интерполяции. Гауссова интерполяция требует знания средних значений и матрицы ковариаций (вторых моментов). Эти моменты вычисляются одним из методов, отмеченных выше. Наиболее простым подходом является вычисление этих моментов без учёта флуктуационных поправок. Включение этих поправок заметно усложняет модель и, вероятно, является превышением точности для слетеровских МСИ, поскольку точность атомных данных в СМИ составляет $\sim 5\text{--}10\%$. Такое упрощение несколько ограничивает область применимости модели (со стороны условий, при которых мала степень ионизации плазмы). Так или иначе мы будем рассматривать модель с гауссовым распределением плотности вероятности чисел заполнения на разных электронных оболочках, матрица ковариаций в которой определена уравнениями МСИ и вторыми производными термодинамического потенциала без учёта флуктуационных поправок. Эта модель позволяет рассматривать феноменологические обобщения МСИ для случая неидеальной плазмы, описанные в п. 2.

Итак, в дальнейшем мы рассматриваем непрерывную плотность вероятности заселенностей электронных оболочек ионов $P(q)$ в условиях ЛТР, определяемую экспоненциальным вкладом в термодинамический потенциал $\Omega^{(0)}$:

$$P(\Delta q_k) = \left[\frac{(2\pi)^N}{\det w} \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{ik} \Delta q_i w_{ik} \Delta q_k \right\},$$

$$\int \prod_k d\Delta q_k P(\Delta q_k) = 1,$$

$$\Delta q_k = q_k - q_k^0, \quad \langle q_k \rangle = q_k^0 = g_k f_k, \quad (179)$$

$$\langle q_i q_k \rangle = \langle q_i \rangle \langle q_k \rangle + (w^{-1})_{ik},$$

$$w_{ik} = \frac{\partial^2 \Omega^{(0)}}{\partial q_i \partial q_k} = \beta \frac{\partial^2 U_i}{\partial q_i \partial q_k} - \frac{\partial^2 S_i}{\partial q_i \partial q_k} =$$

$$= \beta \frac{\partial^2 U_i}{\partial q_i \partial q_k} + \frac{\delta_{ik}}{g_k f_k (1 - f_k)} \equiv \beta V_{ik} + \frac{\delta_{ik}}{\sigma_k}.$$

Выражение (179) строго соответствует термодинамической теории флуктуаций для большо-

го ансамбля, в котором химический потенциал считается заданным. В приближении (179) легко вычисляются распределения различных функций $\xi\{C\} \equiv \xi[q]$ от чисел заполнения на пространстве конфигураций и их средние. Для гладких функций (в масштабе распределения $P(q)$) вычисления средних и их дисперсий проводятся при использовании разложения в ряд Тейлора вблизи наиболее вероятных значений заселенностей:

$$\xi[q_i] = \xi[q_i^0] + \sum_i \Delta q_i \left. \frac{\partial \xi}{\partial q_i} \right|_0 + \dots,$$

$$\langle \xi \rangle \equiv \int \xi P(q) dq \approx \xi[q_i^0],$$

$$\sigma_\xi^2 \equiv \int (\xi - \langle \xi \rangle)^2 P(q) dq \approx$$

$$\approx \sum_{ij} \left. \frac{\partial \xi}{\partial q_i} \right|_0 \left. \frac{\partial \xi}{\partial q_j} \right|_0 \langle \Delta q_i \Delta q_j \rangle =$$

$$= \sum_{ij} \left. \frac{\partial \xi}{\partial q_i} \right|_0 \left. \frac{\partial \xi}{\partial q_j} \right|_0 (w^{-1})_{ij}. \quad (180)$$

Например, для дисперсии среднего числа связанных электронов имеем:

$$\xi[q_i] = \sum_i q_i, \quad \langle \xi \rangle = \sum_i q_i^0 = Z_b,$$

$$\sigma_{Z_b}^2 = \int \left(\sum_i q_i - \sum_i q_i^0 \right)^2 P(q) dq =$$

$$= \sum_{ij} \langle \Delta q_i \Delta q_j \rangle = \sum_{ij} (w^{-1})_{ij}. \quad (181)$$

Без учёта корреляций (то есть при $V_{ij} = 0$ и матрице $w_{ij} = \delta_{ij}/\sigma_i$) данное выражение сводится к $\sigma_{Z_b}^2 \approx \sum_i \sigma_i^0 = \sum_i g_i f_i^0 (1 - f_i^0)$ в соответствии с независимостью распределения средних чисел заполнения и биномиальностью распределения электронов по состояниям одной оболочки. В данном примере число связанных электронов является линейной функцией заселенностей и распределение ионов (непрерывное) по зарядам является гауссовым:

$$P(\Delta Z') = \int \delta \left(\sum_k (q_k - q_k^0) \right) P(C) \prod_k dq_k =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi D^2}} e^{-\frac{(\Delta Z')^2}{D^2}}, \quad (182)$$

$$\Delta Z' = \langle Z \rangle - Z', \quad D^2 = 2 \sum_{ij} (w^{-1})_{ij},$$

$$\langle (\Delta Z')^2 \rangle = 0,5 D^2, \quad \Delta Z_{0,5} = 1,66 D.$$

В общем случае, когда исследуемая функция на пространстве конфигураций нелинейна по числам заполнения, её плотность вероятности интерполируется распределением Гаусса приближённо.

При «термодинамическом» расчёте флуктуаций по формуле (179) мы использовали большой ансамбль, предполагая плотность «свободных» электронов постоянной. С другой стороны ячеечным моделям плазмы, в которых используется приближение нейтральных ячеек, соответствует канонический ансамбль, в котором число связанных и свободных электронов в ячейке фиксировано зарядом ядра. При расчёте средних характеристик использование разных ансамблей эквивалентно. Однако расчёт флуктуаций зависит от ансамбля, поскольку выбор ансамбля фиксирует разные условия для связанных электронов. Для расчёта флуктуаций в приближении «канонического ансамбля», которое соответствует учёту связи флуктуаций плотности свободных и связанных электронов условием нейтральности (непроницаемые ячейки), для матрицы корреляций получается следующее выражение:

$$w_{km}^{KA} = \beta \frac{\partial^2 F}{\partial q_k \partial q_m} = \beta \frac{\partial^2 U_i}{\partial q_k \partial q_m} - \frac{\partial^2 S_i}{\partial q_k \partial q_m} + \beta \frac{\partial^2 U_{ei}}{\partial Z_c^2} + \beta \frac{\partial^2 F_{e0}}{\partial Z_c^2}. \quad (183)$$

В (183) в свободную энергию F включён вклад взаимодействия свободных и связанных электронов в МСИ по (108). В модели ионной сферы, когда $U_{ei}(Z_c) = -0,9 \cdot \frac{Z_c^2}{R_0}$, имеем:

$$\begin{aligned} w_{km}^{KA} &= \beta U''_{km} + \frac{\delta_{km}}{q_k(1-f_m)} - 1,8 \frac{\beta}{R_0} \delta_{km} + \\ &+ \beta \frac{\partial^2 F_{e0}}{\partial Z_c^2} \delta_{km} = w_{km} + \Delta w_{km}, \\ \beta \frac{\partial^2 F_{e0}}{\partial Z_c^2} &= \beta \frac{\partial \mu_e}{\partial Z_c} = \frac{\sqrt{2} \pi^2}{V_0} \cdot \frac{\beta^{3/2}}{I_{-1/2}(\beta \mu)} = \\ &= \\ &= \frac{2}{Z_c} \frac{I_{1/2}(\beta \mu)}{I_{-1/2}(\beta \mu)} \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{Z_c}, & \text{при } \mu \rightarrow -\infty, \\ 1,84 \frac{\beta Z_c^{2/3}}{R_0^2 Z_c}, & \text{при } \mu \rightarrow +\infty. \end{cases} \end{aligned} \quad (184)$$

Выбор между (179) и (183), при расчёте корреляций флуктуаций, является дополнительным и независимым предположением в ячейчных моделях неидеальной плазмы. В настоящее время общепринятым приближением является выбор выражения (179). Тем не менее, если интуиция подска-

зывает, что связь флуктуаций свободных электронов в ячейке с флуктуациями сильно связанных электронов не является жёсткой (в силу малости взаимодействия этих компонентов), то ответ на вопрос о связи флуктуаций свободных электронов в ячейке с флуктуациями слабо связанных электронов не вполне очевиден. Поэтому расчёты по моделям (179) и (183) могут определить масштаб влияния различных предположений на матрицу корреляций флуктуаций и рассчитываемые с их помощью кинетические величины. Учёт кулоновского взаимодействия между связанными и свободными электронами уменьшает матрицу корреляций. Учёт связи флуктуаций увеличивает матрицу корреляций, уменьшая величину флуктуаций чисел заполнения связанных состояний. Выбор ансамбля является независимым приближением ячейчной модели неидеальной плазмы, в которой само разделение электронов на связанные и свободные строго не определено.

В настоящее время квазиротермодинамическая теория флуктуаций используется как в квантово-статистических расчётах характеристик плазмы (Blenski, Cichocki, 1990; Blenski, Morel, 1993, 1995), так и в слетеровских МСИ (Faussurier, Blancard, Decoster, 1997). Ограниченная точность этого приближения, связанная с его применением к малым системам, «согласована» с точностью слетеровских МСИ. Для более точных квантовых моделей применение квазиротермодинамической теории непрерывных флуктуаций является не достаточным, поскольку ограничивает суммарную точность КМСИ. Несколько отличающийся от квазиротермодинамического подхода статистический метод расчёта флуктуаций в КМСИ развит в работах Никифорова, Новикова, Уварова (2000). Метод основан на вычислениях средних и дисперсий ряда величин по теории возмущений (Драгалов, Никифоров, Новиков, Уваров, 1990).

В качестве иллюстрации расчётов по термодинамической теории флуктуаций приведём расчёты дисперсии ионного состава по формуле (182) в рамках слетеровских МСИ и более детальных КМСИ. На рис. 12 приведены распределения вероятностей ионов по кратностям ионизации для плазмы Au при температуре $T = 1$ кэВ и трёх плотностях, рассчитанные по программе THERMOS (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000) и при температуре $T = 0,05$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³. Данные расчётов среднего заряда и его дисперсии для слетеровской НМСИ приведены в табл. 9. Сравнение данных по ширине ионного распределения на полувысоте иллюстрирует удовлетворительное согласие моделей при высокой степени ионизации. При низкой степени ионизации различие существенно (до ~1,5 раз), при этом форма распределения в расчётах по программе THERMOS отличается от гауссовой (близка к треугольной).

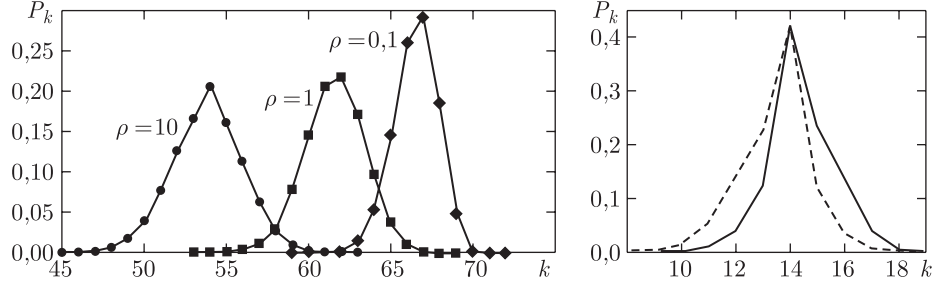


Рис. 12. Распределение вероятностей ионов Au по кратности ионизации при температуре $T = 1$ кэВ, и различных плотностях: $\rho = 0,1$ г/см³, $\rho = 1$ г/см³, $\rho = 10$ г/см³. Справа — то же для $T = 0,05$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

Таблица 9. Данные расчётов среднего заряда $\langle Z \rangle$ и ширины ионного распределения на полувысоте $\Delta Z_{0,5} = 1,665 D$

T [кэВ]	1	1	1	0,05	Примечание
ρ [г/см ³]	0,1	1	10	0,1	
$\langle Z \rangle$	66,9	61,9	55,0	14,50	AVI-L
$\Delta Z_{0,5}$	2,93	4,22	5,04	3,26	AVI-L
$\langle Z \rangle$	66,8	61,8	54,3	14	THERMOS
$\Delta Z_{0,5}$	3,41	4,55	5,23	2,18	Из рис. 12

II.4. Уравнение переноса излучения при ЛТР и спектральные пробеги излучения

Наиболее важное применение теория непрерывных флуктуаций заселенностей в МСИ находит при расчёте спектральных пробегов излучения. Рассмотрим уравнение переноса излучения в идеальной горячей плазме (Зельдович, Райзер, 1966; Mihalas, 1982):

$$L I_\nu \equiv \frac{1}{c} \frac{\partial I_\nu}{\partial t} + \Omega \frac{\partial I_\nu}{\partial r} = \chi_\nu (S_\nu - I_\nu) - \chi_c I_\nu + \chi_c J_\nu \equiv -(\chi_\nu + \chi_c) I_\nu + \eta_\nu + \chi_c J_\nu. \quad (185)$$

В уравнении (185) используются обычные в теории переноса излучения обозначения:

$I_\nu \equiv I_\nu(\mathbf{r}, \Omega, t)$ — спектральная интенсивность излучения в направлении Ω в точке r на частоте ν ;

$J_\nu = \frac{1}{4\pi} \int I_\nu d\Omega$ — усреднённая по углам интенсивность излучения;

$S_\nu = \varepsilon_\nu / \chi_\nu$ — функция источников;

χ_ν — сечение фотопоглощения, χ_c — сечение комптоновского рассеяния на свободных электронах.

Уравнение переноса записано для спектральной интенсивности I_ν излучения (спектра мощности). В области высоких температур для частот

квантов, больших плазменной частоты, показатель преломления для фотонов близок к единице, и рефракция излучения незначительна. В условиях ЛТР коэффициенты фотопоглощения определяются равновесными концентрациями ионов и равновесной функцией распределения свободных электронов. Функция источников в (185) выражается через функцию Планка, и уравнение переноса имеет вид

$$L I_\nu = \chi_\nu^* (B_\nu(T) - I_\nu) - \chi_c I_\nu + \chi_c J_\nu = \chi_\nu (1 - e^{-\nu/T}) (B_\nu(T) - I_\nu) - \chi_c I_\nu + \chi_c J_\nu. \quad (186)$$

В (186) в коэффициентах поглощения выделен множитель, связанный с учётом вынужденных процессов. В данном пункте будет, в основном, использована система единиц: длины — см, времени — нс, энергии — 10^7 Дж, частоты квантов и температуры — кэВ, в которой интенсивность равновесного излучения имеет вид

$$B_\nu(T) = \frac{1}{4\pi} \int I_\nu^* d\Omega = \frac{2h\nu^3}{e^{h\nu/T} - 1}.$$

Коэффициент фотопоглощения χ_ν состоит из суммы тормозного (T), дискретно-непрерывного (dc) и дискретно-дискретного (dd) вкладов:

$$\begin{aligned} \chi_\nu &= \chi_\nu^T + \chi_\nu^{dc} + \chi_\nu^{dd}, \\ \chi_\nu^{dc} &= \sum_{\{C\}} \sigma_\nu^{dc} \{C\} N \{C\} = \\ &= n_{\text{cell}} \sum_{\{C \rightarrow C'\}} \sigma_\nu^{dc} \{C\} P \{C\} = \sum_i \chi_{\nu,i}^{dc}, \\ \chi_\nu^{dd} &= \sum_{\{C\}} \sigma_\nu^{dd} \{C\} N \{C\} = n_{\text{cell}} \sum_{\{C\}} \sigma_\nu^{dd} \{C\} P \{C\} = \\ &= \sum_{i < j} \chi_{\nu,ij}^{dd}. \end{aligned} \quad (187)$$

В (187) использована связь концентраций ионов с нормированными вероятностями кон-

фигураций: $N\{C\} = n_{\text{cell}} P\{C\}$ и введены спектральные сечения фотопоглощения (на одну конфигурацию). Не останавливаясь на обосновании балансного уравнения переноса излучения, отметим, что в элементарном рассмотрении кинетический подход апеллирует к «марковскому» приближению, при котором спектральные сечения фотопоглощения рассчитываются в первом порядке квантовой теории возмущений по «золотому» правилу Ферми (Ван-Кампен, 1990; Mihalas, 1982). Далее будем рассматривать однокомпонентную невырожденную плазму, а для процессов фотопоглощения ограничимся учётом одноэлектронных дипольных переходов.

Выражения (187) для коэффициентов фотопоглощения соответствуют химической модели плазмы, в которой состояние плазмы описывается концентрациями компонентов. Как уже неоднократно отмечалось выше, особенностью многозарядной плазмы является наличие в ней большого числа ионов разной степени ионизации и возбуждение огромного числа дискретных состояний ионов. Поэтому задача расчёта коэффициентов поглощения фотонов данной частоты, необходимая для решения уравнения переноса, оказывается вычислительно трудоёмкой, и для многих практических приложений необходимо развитие приближённых подходов к её решению. Трудоёмкость связана как с расчётом сечений фотопоглощения для изолированных ионов, что требует проведения квантовых вычислений, так и с расчётом всей суммы по конфигурациям, что требует знания как сечений, так и концентраций ионов. Ниже описаны некоторые подходы к решению этих задач в рамках экономичного описания структуры ионов в СМ и приближения МСИ.

II.4.1. Вычисление спектральных сечений фотопоглощения в слетеровских МСИ. В идеальной плазме сечения фотопоглощения для dc -переходов, входящие в (187), рассчитываются для изолированных ионов. Простые интерполяции сечений для водородоподобных СМ приведены в Приложении 1. Более сложными величинами являются сечения фотопоглощения для dd -переходов, поскольку их расчёт связан с учётом взаимодействия плазменных компонентов. В широкой области условий в равновесной плазме это взаимодействие достаточно слабо влияет на энергетическую структуру ионов в спектральном диапазоне, существенном для переноса излучения. Расчёт сечений фотопоглощения для dd -переходов с учётом взаимодействия плазменных компонентов даётся теорией уширения линий, теорией некогерентного рассеяния и т. д.

Область сильного влияния взаимодействия плазменных компонентов на энергетическую структуру ионов охватывает высоковозбужденные

состояния ионов с радиусами электронных орбит порядка среднего расстояния между ионами и энергией уровней вблизи границы дискретного и непрерывного спектра. Для этих состояний приближение идеального газа несправедливо, и их нельзя описать слабо взаимодействующими квазичастицами. Проблема учёта таких состояний для задач физики плазмы в настоящее время далека от строгого решения. Простейший способ учёта этих состояний состоит в оценке доли таких состояний и, в случае их малости или малости их вклада в исследуемый процесс, полном пренебрежении этими состояниями. В частности, при расчёте сечений фотопоглощения и излучательной способности плазмы при ЛТР, в силу относительно низкой плотности энергии излучения в области энергий квантов $\nu < T$, влияние высоко возбуждённых состояний ионов на «интегральную» интенсивность радиационных процессов в плазме не велико. Именно поэтому во многих задачах РГД и НРГД не требуется строгой теории неидеальной плазмы для описания высоковозбуждённых состояний и достаточно грубых качественных моделей для описания таких состояний. Конечно для величин, для которых взаимодействие состояний вблизи границы дискретного и непрерывного спектра существенно, например, для проводимости плазмы или для уравнения состояния, требуется развитие более сложных моделей. При известном из теории уширений линий контуре сечения поглощения фотонов сечение фотопоглощения для dd -переходов выражается через силы осцилляторов. Простые интерполяции сечений для СМ приведены в Приложении 1.

При расчётах сумм по конфигурациям и выводе уравнений диффузионного приближения МСИ удобно использовать оператор шага (сдвига аргумента) E_n , действующий на целочисленный аргумент функции $f(n)$ и определённый соотношениями

$$E_n[f(n)] \equiv f(n+1); \quad E_n^2 = E_n * E_n; \quad (188)$$

$$E_n^{-1} * E_n^{-1} = E_n^{-1} * E_n^{-1} = 1.$$

С помощью оператора E_n одноэлектронный dd -переход $i \rightarrow j$ из конфигурации $\{C\} = \{\dots n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\}$ в конфигурацию $\{C'\} = \{\dots n_i^{q_i-1}, \dots, n_j^{q_j+1}, \dots\}$ можно записать в виде $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1} E_j [C] \equiv \{C\} - i + j$. Энергия перехода ν_{ij} ($i < j$) определяется разностью полных энергий конфигураций иона и имеет вид $\nu_{ij}\{C\} = (E_i^{-1} E_j - 1) [U_i\{C\}]$. Аналогично фотоионизационный dc -переход есть $\{C\} \rightarrow \{C'\} = \{\dots n_i^{q_i-1}, \dots\} = E_i^{-1} [C] \equiv \{C\} - i$. Энергия перехода $\nu_i\{C\} = (E_i^{-1} - 1) [U_i\{C\}]$.

Рассмотрим dd-переходы. Общий вид сечения фотопоглощения для dd-перехода $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1} E_j[C]$ есть

$$\sigma_{\nu,ij}^{\text{dd}}(C, C') = \frac{\sigma_{ij}(C, C')}{\Delta\nu_{ij}(C)} \varphi_{ij} \left(\frac{\nu - \nu_{ij}(C)}{\Delta\nu_{ij}(C)} \right), \quad (189)$$

$$\int \varphi_{ij}(x) dx = 1.$$

Сечение поглощения (189) представлено в виде множителей, из которых только один зависит от частоты фотонов. Анализ энергетической структуры многозарядных ионов показывает (см. п. 2, п. 3), что сдвиги линий одноэлектронных $i \rightarrow j$ переходов в разных конфигурациях заметно меньше энергий переходов. С другой стороны, при учёте расщепления термов, связанного с кулоновским взаимодействием между связанными электронами, сдвиг линий одноэлектронных $i \rightarrow j$ переходов даже для фиксированной начальной конфигурации может быть большим (или сравнимым) характерных ширин линий (см. рис. 1). Таким образом, суммарный профиль сечения фотопоглощения в dd-переходах представляет собой множество дельтаобразных профилей, сгруппированных вблизи средней энергии перехода. Для многих задач РГД и НРГД детальная структура суммарного сечения не играет роли, и вполне приемлемой точностью обладает усреднённое «крупнозернистое» представление сечений. Такое представление сечений dd-переходов используется в приближении МСИ при описании сечений статистическими профилями линий. Точность описания увеличивается при уменьшении расстояний между линиями и увеличении ширин линий, когда линии $i \rightarrow j$ переходов термов разных конфигураций хорошо перекрываются. Эта ситуация приближённо реализуется для переходов между относительно высокими оболочками многозарядных ионов ($L-M$, $L-N$, $N-M$ и др. переходы).

Для вычисления полного сечения dd-перехода,

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu}^{\text{dd}} &= \sum_{\{C\}} \sigma_{\nu}^{\text{dd}} \{C\} P\{C\} = \\ &= \sum_{\{C, C'\}} \sigma_{\nu}^{\text{dd}} \{C, C'\} P\{C\} = \\ &= \sum_{i < j} \sum_{\{C\}} P\{C\} \sigma_{\nu}^{\text{dd}} \{C, E_i^{-1} E_j C\} \equiv \sum_{i < j} \Sigma_{ij, \nu}^{\text{dd}}, \end{aligned} \quad (190)$$

воспользуемся диффузионным приближением для описания вероятностей конфигураций $P(q)$ и разложением (180) из п. 3. В этом приближении вклад каждого $i \rightarrow j$ перехода в полное сечение, про-

суммированный по конфигурациям, определяется интегралом

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij, \nu}^{\text{dd}} &= \sum_{\{C\}} \sigma_{\nu}^{\text{dd}} \{C, E_i^{-1} E_j[C]\} P\{C\} \approx \\ &\approx \int \prod d\Delta q \sigma_{\nu}^{\text{dd}} \{q, E_i^{-1} E_j[q]\} P(\Delta q), \\ P(\Delta q_k) &= \left[\frac{(2\pi)^N}{\det w} \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{ik} \Delta q_i w_{ik} \Delta q_k \right\}. \end{aligned} \quad (191)$$

Используя разложение в ряд Тейлора оператора сдвига E ,

$$\begin{aligned} E_x^{\pm 1} - 1 &= \pm \partial_x + \frac{1}{2} \partial_{xx} + \dots, \\ E_y^{\pm 1} - 1 &= \pm \partial_y + \frac{1}{2} \partial_{yy} + \dots, \end{aligned} \quad (192)$$

$$E_x^{-1} E_y - 1 = -\partial_x + \frac{1}{2} \partial_{xx} + \partial_y + \frac{1}{2} \partial_{yy} - \partial_{xy},$$

для энергии перехода $\nu_{ij}(C)$ получаем

$$\begin{aligned} \nu_{ij}(C) &= \partial_j U - \partial_i U + \frac{1}{2} \partial_{ii} U - \partial_{ij} U + \\ &+ \frac{1}{2} \partial_{jj} U + \dots \approx \partial_j U(C) - \partial_i U(C). \end{aligned} \quad (193)$$

В приближении (193) энергия перехода определяется начальной конфигурацией $\{C\}$. Разложим (193) в ряд Тейлора по отклонению заселенностей электронных оболочек q_i от их равновесных значений (по флуктуациям), оставляя линейные вклады:

$$\begin{aligned} \nu_{ij}(q) - \nu_{ij}^0 &\approx \sum_n \{ \partial_{nj} U(q^0) - \partial_{ni} U(q^0) \} \Delta q_n = \\ &= \sum_n \frac{\partial(\nu_{ji}^0)}{\partial q_n} \Delta q_n \equiv \sum_n c_n^{ij} \Delta q_n, \\ \nu_{ij}^0 &= \partial_j U(q^0) - \partial_i U(q^0), \quad q = q^0 + \Delta q_n. \end{aligned} \quad (194)$$

Выражение (194) описывает сдвиги энергий линий $i \rightarrow j$ переходов за счёт флуктуаций чисел заполнения в разных конфигурациях в диффузионном приближении. Аналогичное разложение нужно провести для остальных множителей в сечении (189). Для интерполяции сечений в одноконфигурационном водородоподобном приближении (см. Приложение 1, (284), (285)),

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(C, C') &= q_i (1 - q_j / g_j) \sigma_0^{\text{dd}} f_{ij}(C, C'), \\ f_{ij}(C, C') &= f_{ij}^{\text{H}} F_{ij}(C) \equiv f_{ij}^s \approx f_{ij}^0 \frac{[Q_i(C)]^4 [Q_j(C)]^2}{i^5 j^3 [\nu_{ij}(C)]^3}, \end{aligned} \quad (195)$$

сечение определяется только зависимостью сил осцилляторов f_{ij}^s (с учётом факторов Гаунта) от заселенностей начальной конфигурации. Предполагая эту зависимость гладкой и оставляя в (195) нулевой член разложения по флуктуациям для полного сечения $i \rightarrow j$ перехода, имеем:

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij,\nu}^{\text{dd}} &\approx \sigma_{ij}(q^0) \times \\ &\times \int \prod d\Delta q \frac{1}{\Delta \nu_{ij}(q)} \varphi_{ij} \left(\frac{\nu - \nu_{ij}(q)}{\Delta \nu_{ij}(q)} \right) P(\Delta q) \equiv \\ &\equiv \sigma_{ij}(q^0) \langle \varphi_{ij}^{\text{dd}}(\nu - \nu_{ij}^0) \rangle, \\ &\int \langle \varphi_{ij}^{\text{dd}}(\nu - \nu_{ij}^0) \rangle d\nu = 1. \end{aligned} \quad (196)$$

Вычисление нормированного контура полного сечения перехода $i \rightarrow j$ проведём для доплеровского уширения линий, полагая доплеровскую ширину не зависящей от флуктуаций: $\Delta \nu_{ij}(C) = \Delta \nu_{ij}^D \sim \nu_{ij}^0 \sqrt{T/A}$. В этом случае интеграл в (196) берётся с помощью преобразования Фурье, и результат имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{ij}^{\text{dd}}(\nu - \nu_{ij}^0) \rangle &= \int \prod_k d\Delta q_k \times \\ &\times P(\Delta q_k) \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta \nu_{ij}^D} \varphi \left(\frac{\nu - \nu_{ij}^0 - \sum_n c_n^{ij} \Delta q_n}{\Delta \nu_{ij}^D} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi (\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}})^2}} e^{-\frac{(\nu - \nu_{ij}^0)^2}{(\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}})^2}}, \\ (\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}})^2 &= 2(\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2 + (\Delta \nu_{ij}^D)^2 = \\ &= 2 \sum_{nm} c_n^{ij} (w^{-1})_{nm} c_m^{ij} + (\Delta \nu_{ij}^D)^2. \end{aligned} \quad (197)$$

Статистический контур является гауссовым с полной шириной, равной сумме доплеровской и флуктуационной ширин. В пренебрежении корреляциями заселенностей матрица w_{ik} диагональна, и флуктуационная ширина линий имеет вид

$$\begin{aligned} w_{nk}^{-1} &= \sigma_n (\beta \sigma_n V_{nn} + 1)^{-1} \delta_{nk}, \\ (\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2 &= \sum_{nm} c_n^{ij} (w^{-1})_{nm} c_m^{ij} = \sum_n \left(\frac{\partial \nu_{ij}^0}{\partial q_n} \right)^2 \times \\ &\times \frac{\sigma_n}{(\beta \sigma_n V_{nn} + 1)} \approx \sum_n \left(\frac{\partial \nu_{ij}^0}{\partial q_n} \right)^2 g_n f_n (1 - f_n). \end{aligned} \quad (198)$$

Выражение для статистических ширин (198) использовалось в ранних моделях среднего иона (Mayer, 1948; см. Stein, Shalitin, Ron Akiva, 1985). В приближениях (195), (196) полный коэффициент поглощения фотонов в dd-переходах даётся выражением

$$\begin{aligned} \chi_\nu^{\text{dd}} &= \sum_{i < j} \chi_{\nu,ij}^{\text{dd}} = n_{\text{cell}} \sum_{i < j} \Sigma_{ij,\nu}^{\text{dd}} = n_{\text{cell}} \sigma_0^{\text{dd}} \times \\ &\times \sum_{i < j} q_i \left(1 - \frac{q_j}{g_j} \right) f_{ij}^s \frac{1}{\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}} \sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{(\nu - \nu_{ij}^0)^2}{(\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}})^2} \right), \\ (\Sigma_{ij,t}^{\text{dd}})^2 &= 2 \sum_{nm} \partial_n (\nu_{ij}^0) (w^{-1})_{nm} \partial_m (\nu_{ij}^0) + (\Delta \nu_{ij}^D)^2, \\ \sigma_0^{\text{dd}} &= 1,08 \cdot 10^{-19} [\text{см}^2], \end{aligned} \quad (199)$$

с гауссовыми контурами поглощения. Если в разложениях Тейлора (193), (195) оставить большее число членов, то в коэффициенте поглощения (199) появятся поправки. В частности, статистический контур станет асимметричным. Использование более сложных контуров в (197) вместо доплеровского (лоренцева, фойгтовского и др.) связано с усложнением модели из-за необходимости дополнительных расчётов ширин. В многозарядной плазме с большим числом связанных электронов статистические ширины линий существенно превышают ширины индивидуальных линий переходов между термами конфигураций. Поэтому подобные уточнения модели вряд ли оправданы и целесообразны.

Влияние флуктуаций заселенностей конфигураций на полное сечение dc-переходов рассчитывается аналогично. Вклад фотоионизационного dc-перехода $i \rightarrow c$ в полное сечение, просуммированный по конфигурациям, как и для dd-переходов определяется интегралом

$$\begin{aligned} \Sigma_{i,\nu}^{\text{dc}} &= \sum_{\{C\}} \sigma_\nu^{\text{dc}} \{C, E_i^{-1}[C]\} P\{C\} \approx \\ &\approx \int \prod d\Delta q \sigma_\nu^{\text{dc}} \{q, E_i^{-1}[q]\} P(\Delta q). \end{aligned} \quad (200)$$

Как и в (194) энергия dc-перехода определяется начальной конфигурацией $\{C\}$ и имеет вид

$$\begin{aligned} \nu_i(q) &= \partial_j U(q^0) + \sum_n \{\partial_{nj} U(q^0)\} \Delta q_n + \dots \approx \\ &\approx \nu_i^0 + \sum_n \frac{\partial \nu_i^0}{\partial q_n} \Delta q_n \equiv \nu_i^0 + \sum_n c_n^i \Delta q_n. \end{aligned} \quad (201)$$

При интерполяции сечений в одноконфигурационном водородоподобном приближении Крамерса (см. Приложение 1, (283)) сечение определяется зависимостью экранированных зарядов Q_i (факторы Гаунта) от заселенностей начальной конфи-

гурации и пороговым характером сечения фотоионизации (контур dc -перехода):

$$\sigma_{\nu,i}^{dc}(C, C') = q_i \sigma_0^{dc} \frac{Q_i^4(C)}{n_i^5 \nu^3} \vartheta(\nu - \nu_i), \quad (202)$$

$$\vartheta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

Оставляя в (202) нулевой член разложения по флуктуациям, для полного сечения перехода $i \rightarrow c$ (200) имеем

$$\Sigma_{i,\nu}^{dc} \approx q_i^0 \sigma_0^{dc} \frac{Q_i^4(q_i^0)}{n_i^5 \nu^3} \times \int \prod d\Delta q_{ij} \vartheta(\nu - \nu_i^0 - \sum_n c_n^i \Delta q_n) P(\Delta q). \quad (203)$$

Вычисляем интеграл в (203) (заменой ϑ -функции на интеграл от δ -функции) и получаем

$$\Sigma_{i,\nu}^{dc} = q_i^0 \sigma_0^{dc} \frac{Q_i^4(q_i^0)}{n_i^5 \nu^3} \left\langle \varphi_i^{dc} \left(\frac{\nu - \nu_i^0}{\Sigma_{i,t}^{dc}} \right) \right\rangle,$$

$$(\Sigma_i^{dc})^2 = 2 \sum_{nm} \partial_n(\nu_i^0) (w^{-1})_{nm} \partial_m(\nu_i^0), \quad (204)$$

$$\langle \varphi_i^{dc}(x) \rangle = \frac{1 + \operatorname{erf}(x)}{2}, \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du.$$

Учёт статистического уширения уровней приводит к сглаживанию сечения фотоионизации вблизи порога. В приближениях (201), (202) полный коэффициент поглощения фотонов в dc -переходах даётся следующим выражением:

$$\chi_{\nu}^{dc} = \sum_{i < j} \chi_{\nu,i}^{dc} = n_{\text{cell}} \sum_{i < j} \Sigma_{i,\nu}^{dc} =$$

$$= n_{\text{cell}} \sigma_0^{dc} \sum_{i < j} q_i^0 \sigma_0^{dc} \frac{Q_i^4(q_i^0)}{n_i^5 \nu^3} \left\langle \varphi_i^{dc} \left(\frac{\nu - \nu_i^0}{\Sigma_{i,t}^{dc}} \right) \right\rangle,$$

$$(\Sigma_{i,t}^{dc})^2 = 2 \sum_{nm} \partial_n(\nu_i^0) (w^{-1})_{nm} \partial_m(\nu_i^0) + (\Delta \nu_i^D)^2, \quad (205)$$

$$\sigma_0^{dc} = 0,198 \cdot 10^{-22} [\text{см}^2],$$

где k статистической ширине уровней добавлена доплеровская ширина, связанная с движением ядер. Как и в случае dd -переходов для dc -переходов упрощённое выражение для флуктуационных ширин получается в пренебрежении корреляциями заселённости разных оболочек (см. (198)). При таком упрощении не требуется рассчитывать матрицу ковариаций w^{-1} , и расчётные формулы для сечений становятся более экономичными. Ширины линий, рассчитываемые с диагональной матрицей w , использовались в коде СС-9 решения задач РГД и НРГД в МСИ без учёта L -расщепления уровней (Bel'kov et al., 1997; Бельков и др., 1996; Gasparian et al., 1998). Численные расчёты показы-

вают, что пренебрежение корреляциями заселённости может завышать статистические ширины линий до $\sim 1,5$ раз.

Наиболее экономичная слетеровская МСИ довольно груба для универсального описания спектральных пробегов в горячей плазме, поскольку в многоэлектронных ионах роль L -расщепления электронных оболочек возрастает. Это происходит как за счёт увеличения кулоновского взаимодействия между электронами, так и за счёт увеличения роли релятивистских эффектов (в элементах с большими Z). Очевидно, что при сдвиге линий за счёт L -расщепления уровней (или релятивизма), большем статистических ширин линий, ошибка может быть значительной. Эта некорректность МСИ устранена в «новой» МСИ-НМСИ, где L -расщепление электронных оболочек учтено (несколько более экономичная модель может быть на основе МСИ с учётом L -расщепления только в контурах линий). Расчёты показывают, что учёт влияния L -расщепления уровней и релятивистских поправок может изменять значения росселандовых пробегов излучения в 2–3 раза. Усложнение МСИ (например, в ионном методе, см. п. 3) также позволяет поднять их точность.

Более скрупулёзные расчёты сечений фотопоглощения в МСИ и НМСИ рассмотрены в работе Faussurier, Blancard, Decoster (1997). В этой работе вводится распределение ионов по целочисленным степеням ионизации (см. п. 3), и средние заселённости уровней рассчитываются для каждого иона в отдельности. Статистические ширины линий и уровней рассчитываются по квазитермодинамической теории флуктуаций для ионов каждой степени ионизации. В этом приближении качественно учитываются поправки на целочисленность зарядов ионов.

П.4.2. Краткий обзор моделей UTA (RTA) и STA для расчётов сечений фотопоглощения. В одноконфигурационном DC -приближении пренебрегают взаимодействием конфигураций (при расчётах структуры ионов). Для каждой конфигурации C предполагается статистическое (равновероятное) распределение населённости термов конфигурации в начальном состоянии: $P_{n_C,i}/P_{n_C} = 1/G\{C\}$, где $G\{C\}$ — число всех различных слетеровских детерминантов для C , то есть кратность вырождения начального состояния. Полное сечение поглощения фотонов в dd -переходах в идеальной плазме даётся (190).

Метод UTA (*Unresolved Transition Arrays*: Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1979, 1982, 1984, 1985, 1988) предназначен для эффективного описания множества линий dd -переходов между термами связанных переходом $\alpha \rightarrow \beta$ конфигураций $C \rightarrow C' = C - \alpha + \beta$. В методе предполагается статистическое (равновероятное

по уровням) распределение заселенностей конфигураций C , C' по термам в соответствии с малой величиной расщепления термов. В методе УТА реально дискретное распределение множества dd-переходов аппроксимируется гауссовым распределением, описывающим первые моменты исходного распределения эмиссионного спектра спонтанного излучения: среднюю энергию, дисперсию и асимметрию. Спектр спонтанного излучения для dd-переходов из группы уровней «A» в «B» имеет вид:

$$S_{AB}(E) = \sum_{a \in A, b \in B} N_a A_{ab} P(E - E_{ab}),$$

$$A_{ab} = k E_{ab}^3 d_{ab}, \quad k = \frac{(8\pi^2 e a_0)^2}{3h^4 c^3}, \quad (206)$$

$$d_{ab} = \frac{1}{g_a} \left| \left\langle a \left| \sum_i r_i \right| b \right\rangle \right|^2.$$

Здесь $P(x)$ — нормированный профиль линий, A_{ab} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения. Моменты эмиссионного спектра определяют следующим образом:

$$\mu^{(n)} = \frac{\int S_{AB}(E) E^n dE}{\int S_{AB}(E) dE}, \quad (207)$$

$$\mu^{(1)} \equiv E_{AB},$$

$$\mu^{(2)} - (\mu^{(1)})^2 \equiv (\Delta E_{AB})^2.$$

Эффективный гауссов контур в приближении двух моментов имеет вид

$$P^{\text{эф}}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta E_{AB}} \exp \left[-\frac{(E - E_{AB})^2}{2(\Delta E_{AB})^2} \right]. \quad (208)$$

В горячей плазме, где ширина профиля линий $P(x)$ пренебрежимо мала по сравнению с эффективной шириной всего множества переходов, (207) можно упростить:

$$\mu^{(n)} \approx \frac{\sum_{a \in A, b \in B} N_a d_{ab} E_{ab}^n}{\sum_{a \in A, b \in B} N_a d_{ab}}, \quad A_{ab} \approx k E_{ab}^3 d_{ab}, \quad (209)$$

$$I_{AB} \approx k (E_{ab}^n)^3 \sum_{a \in A, b \in B} N_a d_{ab}.$$

В (209) I_{AB} — интегральная интенсивность излучения dd-переходов между термами конфигураций $A \rightarrow B = A - \alpha + \beta$. В DC-приближении моменты эмиссионного спектра излучения (209) можно вычислить прямыми расчётами с использованием детальных атомных данных по термам многозарядных ионов и переходам между ними. Замечательным свойством двухчастичного

кулоновского взаимодействия оказывается возможность аналитического вычисления моментов в одно-конфигурационном приближении, то есть явного выражения их через слетеровские интегралы и соответствующие угловые коэффициенты (Moscowski, 1961; Layzer, 1963; Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1988). В настоящее время метод УТА широко используется для расшифровки сложных спектров излучения горячей неравновесной плазмы, где число существенно заселённых конфигураций не слишком велико (до десятков тысяч), либо для спектров излучения многозарядных ионов с малым числом связанных электронов. Для вычисления сумм атомных величин и средних характеристик спектров в атомной физике развита специальная техника, подробно изложенная в монографии Каразия, 1991. Сводные аналитические выражения моментов (209) для широкого набора конфигураций при использовании различных типов связи приведены в работах Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1982, 1988; Каразия, 1991. Можно отметить, что метод УТА приближённо распространяется и на случай расчёта атомных данных по водородоподобным СМН. При этом необходимые для метода величины слетеровских интегралов F^k , G^k следует рассчитывать на кулоновских орбиталях в поле экранированных зарядов (см. п. 1). Расчёты коэффициентов фотопоглощения в такой химической модели плазмы с упрощённым описанием уровней (nl) конфигурациями и атомными данными по водородоподобным НМСИ показывают, что модель достаточно экономична и приемлемо точна (ср. сечения фотопоглощения на рис. 17 и рис. 19 для плазмы Al).

В качестве иллюстрации метода УТА на рис. 13 приведён пример сравнения вычислений множе-

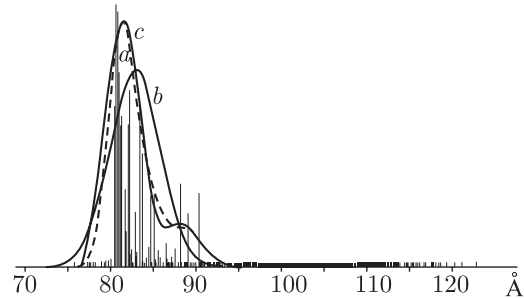


Рис. 13. Распределение энергий переходов $4d^8 \rightarrow 4d^7 4f$ в ионе Pr XVI. Каждая линия представлена с весом, пропорциональным силе линии за исключением линий с силой меньшей 3% от максимальной: (b) — гауссов статистический контур, (a, c) — контур с учётом асимметрии (Bauche-Arnoult et al., 1984)

ства переходов $4d^8 \rightarrow 4d^7 4f$ в ионе Pr XVI ($Z = 59$, $A = 141$) и их гауссовых интерполяций (с учётом и

без учёта асимметрии, то есть — третьего момента в (207)).

На рис. 14 показан спектр линий горячей лазерной плазмы La, рассчитанной в модели UTA (Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1988).

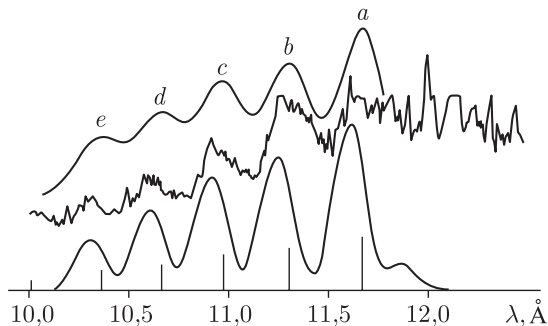


Рис. 14. Спектры излучения лазерной плазмы La: *a* — La XXXI $3d^9-3d^84f$, *b* — La XXXII $3d^8-3d^74f$, *c* — La XXXIII $3d^7-3d^64f$, La XXXIV $3d^6-3d^54f$, La XXXV $3d^5-3d^44f$. Верхние кривые — гауссовы интерполяции в модели UTA, средние — экспериментальный спектр, нижние кривые — расчёт с учётом асимметрии

Стандартная модель UTA не учитывает релятивистского взаимодействия конфигураций, которое оказывает заметное влияние на положение UTA спектров и распределение интенсивностей в их совокупности при средних и не слишком больших $Z \approx 20-60$. Обобщение модели UTA для описания множества dd-переходов в конфигурационном приближении, когда необходим учёт релятивистских взаимодействий, именуется JTA моделью (другая аббревиатура SOSA — spin-orbit splitted arrays). Необходимость такого обобщения обусловлена увеличением интенсивности спин-орбитального взаимодействия (переход к jj-связи), которое приводит к группировке линий мультиплетов вблизи средних энергий dd-переходов между релятивистскими (nlj) конфигурациями. Эта модель интенсивно развивается в последние годы для описания спектров горячей плазмы элементов с большими Z (Bauche-Arnoult, Bauche, Klapisch, 1982, 1988; Oreg, Klapisch, 1994; Peyrusse, 2000, 2001).

Несмотря на удобство и относительную простоту модели UTA, для некоторых задач теории переноса излучения она является неудовлетворительной. Так, при расчётах росселандовых пробе-гов использование эффективных огибающих контуров сечений dd-переходов может вносить существенную ошибку, если контуры линий индивидуальных переходов слабо перекрываются. Кроме того, между массивами линий, входящих в UTA спектры, могут быть корреляции. Анализ этих корреляций и детальное выявление закономерностей распределения линий в UTA-массивах привёл

к развитию модели RTA (*Resolved Transition Arrays*: Duffy, Klapisch, Bauche-Arnoult, Bauche, 1991; Bauche-Arnoult, Bauche, 1991, 1996, 1997). В методе RTA положения дискретного множества линий и их интенсивности моделируются методом Монте-Карло. Профили каждой линии описываются по теории уширения линий, что позволяет улучшить описание средних непрозрачностей. Метод RTA может быть использован и в спектральных расчётах, основанных на групповом методе вероятностей непрозрачностей («лебегов подход», см. Miha- las, 1982).

В ЛТР плазме элементов с большими Z , условие применимости метода UTA — перекрытие контуров массивов линий dd-переходов обычно выполняется. Однако проявляется ограничение метода UTA, обусловленное громадным числом конфигураций, учёт которых требует решения громадного числа уравнений Саха и суммирования огромного множества UTA спектров (или сечений). Вместе с тем ясно, что dd-переходы из многих конфигураций (маловероятных при ЛТР, либо слабоинтенсивных) не очень существенны, и их можно учитывать приближённо без потери точности. Это обстоятельство используется в методе STA (*Super (unresolved) Transition Arrays*: Bar-Shalom, Oreg, Goldstein, Shvarts, Zigler, 1989; Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1994; Faussurier, 1999). Метод STA основан на представлении множества всех конфигураций $\{C\}$ множеством суперконфигураций $SC \{\Xi\}$, каждая из которых объединяет конфигурации C , близкие по энергии. Это гарантирует близость по энергии массивов линий STA переходов и возможную точность описания этих массивов эффективными контурами, как в методе UTA. Увеличивая множество суперконфигураций $\{\Xi\}$, можно получать всё более детальные SC-приближения. В пределе, когда каждая SC $\{\Xi\}$ состоит из одной конфигурации C , SC-приближение совпадает с DC-приближением. Это важное достоинство метода STA, которое позволяет оценивать точность приближения в расчётах на сходимости (при детализации суперконфигураций). Стандартное определение SC для элементов с большими Z , основанное на оболочечной модели ионов, использует разбиение множества $\{C\}$ на множества $\{\Xi\}$, приведённое в п. 1, для каждого иона плазмы с зарядом Q :

$$\Xi_{mkn} = (1s)^2(2s2p)^k(3s3p3d)^m \times \\ \times (4s4p \dots n_{\max} l_{\max})^n, \quad (210) \\ 2 + k + m + n = Q.$$

Обычно в методе STA оказывается достаточным использование максимум 10^2-10^3 суперконфигураций.

В случае ЛТР для определения эмиссионных спектров и коэффициентов поглощения необходимо решить уравнения Саха–Больцмана для концентраций Ξ и определить параметры эффективных контуров линий dd-переходов. При этом, поскольку SC достаточно «большие», необходимо учесть не статистическое, а больцмановское распределение населённости $\{C\}$ внутри SC. Для эффективного ускорения вычислений в SC-приближении используется выделение из полной энергии SC «идеальной» части, то есть энергия конфигураций C , составляющих SC Ξ представляется в виде

$$E_C = E_C^{(0)} + \Delta E_{\Xi} \equiv \sum_{s \in C \in \Xi} q_s \varepsilon_s + \Delta E_{\Xi},$$

$$\varepsilon_s^{\Xi} = \left. \frac{d \bar{E}_{\Xi}}{d q_s} \right|_{(q_s^{\Xi})}, \quad (211)$$

$$\Delta E_{\Xi} \equiv E(q_s^{\Xi}) - \sum_{s \in C \in \Xi} q_s \varepsilon_s^{\Xi}.$$

В (211) используется разложение энергии конфигурации в ряд Тейлора вблизи средней энергии суперконфигурации Ξ . Для каждой суперконфигурации Ξ средняя энергия вычисляется в своём самосогласованном потенциале, соответствующем числам заполнения одной из конфигураций, либо средней конфигурации. Приближение (211) приводит к выделению в статсумме SC Ξ идеальной части $U^{(0)}$:

$$U_{\Xi}(g) \approx e^{-\Delta E_{\Xi}} U_{\Xi}^{(0)}(g) = e^{-\Delta E_{\Xi}} \prod_{\sigma \in \Xi} U_{\sigma}(g), \quad (212)$$

которая эффективно вычисляется с использованием формул рекурсии (см. п. 3).

При описании в STA для множества линий dd-переходов в SC Ξ , связанных переходами $\alpha \rightarrow \beta$, общие выражения (206)–(209) принимают следующий вид:

$$E_{\alpha\beta} = \mu^{(1)}(\alpha, \beta) = \frac{\sum_{C \in \Xi} N_C d_C^{(\alpha\beta)} E_C^{(\alpha\beta)}}{\sum_{C \in \Xi} N_C d_C^{(\alpha\beta)}},$$

$$d_C^{(\alpha\beta)} = \frac{\sum_{a \in C, b \in C'} g_a d_{ab}}{\sum_{a \in C} g_a} \equiv q_{\alpha} (g_{\beta} - q_{\beta}) (r_{\alpha\beta})^2, \quad (213)$$

$$\Delta E_{\alpha\beta}^2 = \frac{\sum_{C \in \Xi} N_C d_C^{(\alpha\beta)} (E_C^{(\alpha\beta)} - E_{\alpha\beta})^2}{\sum_{C \in \Xi} N_C d_C^{(\alpha\beta)}},$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{C \in \Xi} I_{CC'} = k E_{\alpha\beta}^3 \sum_{C \in \Xi} N_C d_C^{(\alpha\beta)}.$$

Использование разложения (211) позволяет записать (213) в компактной форме:

$$E_{\alpha\beta} = \sum_{C \in \Xi} w_C^{(\alpha\beta)} E_C^{(\alpha\beta)} / W^{(\alpha\beta)},$$

$$w_C^{(\alpha\beta)} = q_{\alpha} (g_{\beta} - q_{\beta}) \prod_{s \in C} \left(\frac{g_s}{q_s} \right) X_s^{q_s},$$

$$\Delta E_{\alpha\beta}^2 = \sum_{C \in \Xi} w_C^{(\alpha\beta)} (E_C^{(\alpha\beta)} - E_{\alpha\beta})^2 / W^{(\alpha\beta)}, \quad (214)$$

$$W^{(\alpha\beta)} = \sum_{C \in \Xi} w_C^{(\alpha\beta)} = X_{\alpha} g_{\alpha} g_{\beta} U_{\Xi} (g^{\alpha\beta}).$$

Таким образом, средние параметры эффективных контуров в приближении STA вычисляются с помощью обобщённых статсумм. При полиномиальном разложении энергий перехода,

$$E_C^{(\alpha\beta)} \equiv E_{CC'} = e_0 + \sum_{s \in C} e_s q_s + \sum_{s, r \in C} e_{sr} q_s q_r + \dots, \quad (215)$$

средние параметры эффективных контуров dd-переходов в STA явно выражаются через обобщённые статсуммы и орбитальные больцмановские факторы (X_s). Соответствующие выражения наиболее просто выводятся с помощью операторной техники (см. п. 3). В отличие от метода UTA в STA эффективные контуры линий dd-переходов зависят от температуры и, вообще говоря, от плотности плазмы (при учёте поправки на неидеальность). Для каждого состояния плазмы их необходимо рассчитывать заново. Однако громадное сокращение перебора числа dd-переходов (переходы внутри SC рассматривать не надо) и эффективность формул рекурсии при вычислении моментов делают вычисления эмиссионной способности и спектральных пробегов в методе STA приемлемо экономичными для ЛТР плазмы с большими Z . В частном случае, когда в качестве множества SC рассматривается одна SC, включающая в себя все возбуждённые состояния всех ионов, метод STA даёт описания эффективных контуров dd-переходов, близкие к результатам приближения МСИ.

В настоящее время развитие STA-метода идёт в направлениях его обобщения для учёта взаимодействия конфигураций (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, Lehecka, 1999), учёта эффектов неидеальности (Blenski, Grimaldi, Perrot, 1997) и для описания НЕЛТР плазмы (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1997; Fournier, Bauche, Bauche-Arnoult, 2000; Bauche, Bauche-Arnoult, Peyrusse, Bachelier, Fournier, Chenais-Popovics, Gauthier, 2003).

II.4.3. Краткий обзор методов расчёта спектральных сечений фотопоглощения в квантостатистических МСИ (КМСИ) при ЛТР. Усреднение атомных сечений поглощения

излучения определяется общей формулой (Fetter, Walesca, 1971)

$$\sigma_a(\omega) = -\frac{4\pi\omega e^2}{3c} \text{Im} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (\mathbf{r}\mathbf{r}') \chi^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (216)$$

где $\chi^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ есть преобразование Фурье от запаздывающей равновесной поляризуемости электронов:

$$\begin{aligned} \chi^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \\ = -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} \left\{ \hat{P} [\hat{n}_H(\mathbf{r}, t), \hat{n}_H(\mathbf{r}', t')] \right\} \vartheta(t - t'). \end{aligned} \quad (217)$$

В (217) $\hat{n}_H(\mathbf{r}, t)$ — оператор плотности электронов в представлении Гейзенберга, а \hat{P} — статистический оператор: $\hat{P} = \frac{e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/T}}{\text{Sp} e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/T}}$ для системы с гамильтонианом H и оператором числа электронов N . Применение преобразования Фурье к (216) и представления Лемана приводит к следующему:

$$\begin{aligned} \text{Im} \chi^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\pi(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \times \\ \times \sum_{m,n} P_n \langle n | \hat{n}(\mathbf{r}) | m \rangle \langle m | \hat{n}(\mathbf{r}') | n \rangle \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)). \end{aligned} \quad (218)$$

Здесь $|n\rangle$ — собственная функция N -электронного гамильтониана с энергией E_n . Собственное значение статистического оператора обозначено P_n . Базис $|n\rangle$ — полный и включает состояния непрерывного спектра. Из (218) и (216) для сечения поглощения следует выражение

$$\begin{aligned} \sigma_a(\omega) = \frac{4\pi^2\omega e^2}{3c} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \times \\ \times \sum_{m,n} P_n |D_{nm}|^2 \delta(\hbar\omega - (E_m - E_n)), \end{aligned} \quad (219)$$

$$D_{nm} = \int d\mathbf{r} \langle n | \hat{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} | m \rangle,$$

где в координатном представлении оператор плотности электронов есть $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$. В пре-небрежении конфигурационным взаимодействием для dd-переходов сечение поглощения принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma_a(\omega) = \frac{4\pi^2\omega e^2}{3c} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n_C} P_{n_C} \sum_{i \in n_C} \frac{P_{n_C, i}}{P_{n_C}} \times \\ \times \sum_{j \in m_C} |D_{n_C m_C}|^2 \delta(\hbar\omega - (E_{m_C, j} - E_{n_C, i})). \end{aligned} \quad (220)$$

В (220) n_C и m_C пробегают все начальные и конечные конфигурации связанных электронов, со-

ответственно, i и j пробегают все N -электронные собственные состояния гамильтониана H для конфигураций n_C и m_C . Конфигурации характеризуются числами заполнения оболочек (значениями главных квантовых чисел и угловых моментов). Вероятности конфигураций P_{n_C} (относительные концентрации) в (220) определены формально. Их конкретное определение зависит от используемого приближения.

В одноконфигурационном DC-приближении пренебрегают взаимодействием конфигураций. Для каждой конфигурации C предполагается статистическое распределение населённости термов конфигурации в начальном состоянии: $P_{n_C, i}/P_{n_C} = 1/N_S^{n_C}$, где $N_S^{n_C}$ — число всех различных слетеровских детерминантов для C , то есть кратность вырождения начального состояния. Общее выражение (220) используют для построения различных подходов в теории поглощения излучения в сильно неидеальной плазме (Zangwil, Soven, 1980; Grimaldi, Grimaldi-Lecourt, Dharma-Wardana, 1982; Blenski, Morel, 1993, 1995 и др.).

В случае идеальной плазмы (220) соответствует общепринятому выражению для полного коэффициента поглощения излучения (187). В неидеальной плазме для применения выражения (219) используют одночастичное приближение независимых частиц в самосогласованном сферическом ячеечном потенциале.

В первых КМСИ расчёты сечений фотопоглощения в горячей плазме проводились в ячеечном потенциале модели ТФ (Никифоров, Уваров, 1965). В дальнейшем развивались более строгие подходы, основанные на использовании самосогласованных ячеечных потенциалов КМСИ в нерелятивистском и релятивистском приближениях Хартри–Фока–Слетера. Подробное изложение современных подходов для расчётов сечений фотопоглощения на основе КМСИ, история вопроса и подробные литературные ссылки даны в монографии Никифорова, Новикова, Уварова (2000). Основными моментами современных подходов являются:

- использование численных волновых функций в самосогласованных потенциалах для расчётов матричных элементов дипольных переходов;
- использование теории возмущений для расчётов сдвигов линий dd-переходов при учёте мультиплетного и тонкого расщепления уровней;
- использование теорий уширения линий в плазме для расчётов контуров сечений индивидуальных dd-переходов;
- непосредственное применение распределения Гиббса для расчётов тепловых средних (перебор конфигураций);
- обобщение ячеечных моделей для использования ионного метода Хартри–Фока–Слетера;

— обобщение ячеечных моделей для смесей веществ;

— применение упрощённых подходов на основе квазитермодинамической теории флуктуаций и методов УТА и СТА для КМСИ и др.

В настоящее время успехи в развитии экспериментальных методов, а также использование многопроцессорных суперкомпьютеров позволили значительно продвинуться в описании радиационных свойств вещества. На основе разработанных программ создаются библиотеки (базы данных) коэффициентов поглощения фотонов. Широко известна библиотека астрофизических данных OPAL (ЛЛНЛ, США), библиотека SESAME (ЛАНЛ, США), библиотека THERMOS ((ИПИМ им. М.В. Келдыша, Россия) и др. Информацию о различных программах и принятых в них приближениях можно найти в статьях и отчётах международных семинаров по расчётам непрозрачности.

Данные современных расчётов коэффициентов фотопоглощения можно использовать для оценки точности слетеровских МСИ. Ниже приведены некоторые иллюстрации такого сравнения.

II.4.4. Иллюстрации. В работе (Blenski, Cichocki, 1990) приведены расчёты сечений фотопоглощения в горячей неидеальной плазме на основе ячеечной КМСИ в приближении ТФ. Сечения dd-переходов рассчитывались в рамках квазитермодинамической теории флуктуаций. Для нахождения матрицы ковариаций численно рассчитывалась вторая вариация большого потенциала для модели ТФ. В табл. 10, 11 приведены результаты сравнения средних пробегов излучения и ширины линий dd-переходов, приведённых в работе (Blenski, Cichocki, 1990) и рассчитанных по слетеровской НМСИ (программа AVI-L, Гаспарян, Горшихин, 2003). Все расчёты по программе AVI-L проведены с параметрами неидеальности ($E_0 = 0,95$, $a = 2$, $b = 3$, учёт 10 оболочек), с которыми в п. 2 рассчитан УРС Fe (см. табл. 7). Расчёты проведены с двумя вариантами сил осцилляторов: с водородоподобными (№ 1) и с поправкой на неводородоподобность (№ 2). В последнем случае силы осцилляторов уменьшались пропорционально статусу конечного состояния dd-перехода.

Данные табл. 10, 11 показывают, что согласие результатов работы Blenski, Cichocki (1990) по средним пробегам и ширинам с расчётами по слетеровской НМСИ вполне удовлетворительное. Наибольшее расхождение — до $\sim 1,5$ раз наблюдается в планковском пробеге. Это расхождение связано с эффектами неидеальности плазмы. Введение поправки не идеальности при расчёте сил осцилляторов (вариант f_{ij} , № 2) уменьшило расхождение до $\sim 10\%$. Сравнение пробегов по отдельным процессам (dc + sc, cc + sc) также иллю-

стрирует заметное расхождение средних. Причиной этого различия, вероятно, является пренебрежение в расчётах по AVI-L влиянием вырождения электронов непрерывного спектра на сечения ss- и dc-переходов.

В табл. 12, 13, 14 приведены данные расчётов средних по Росселанду коэффициентов фотопоглощения по программам THERMOS, OPAL, STA из монографии Никифорова, Новикова, Уварова (2000) и данные расчётов по слетеровской НМСИ (программа AVI-L) для плотности веществ $\rho \sim 1$ г/см³.

Данные табл. 12, 13 показывают, что для элементов со средними Z согласие средних пробегов по разным программам удовлетворительное и близко к данным экспериментов. Данные табл. 14, в которых сравниваются расчёты средних пробегов для элемента с большим Z (Au) по вариантам программы THERMOS, основанной на КМСИ, с расчётами в приближении слетеровской НМСИ также иллюстрируют удовлетворительное согласие. При этом в некоторой области параметров плотной плазмы учёт релятивистских поправок в МСИ является заметным.

Иллюстрация результатов расчётов для плазмы Au (при относительно высокой температуре) приведена также на рис. 15, 16.

На рис. 17 для плазмы Al при низкой температуре $T = 0,022$ кэВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³ приведён коэффициент фотопоглощения, рассчитанный по программе OPAL (ЛЛНЛ, США). Расчёт этой точки по программе AVI-L иллюстрируется рис. 18. Сравнение среднего и спектрального пробега излучения при низкой температуре и степени ионизации для Al (в данном примере $\langle Z \rangle \approx 4,6$) показывает, что приближение НМСИ в этой области может приводить к заметным погрешностям, прежде всего связанным с неточностью приближения сильного перекрытия линий и континуумов.

В области низких степеней ионизации для элементов с небольшими Z более точным приближением, чем приближение НМСИ, является конфигурационное приближение в модели УТА. Пример расчёта спектрального пробега по модели УТА для ширины линий, в которой атомные данные рассчитаны по водородоподобным СМИ для плазмы Al при температуре $T = 0,022$ кэВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³, приведён на рис. 21. В модели учитывалось L -расщепление уровней, и при расчёте слетеровских интегралов, входящих в выражения для УТА ширины, использовались линеаризованные разложения (33), (41). Равновесный состав рассчитан по уравнениям Саха–Большмана.

На рис. 19 для плазмы Ge, при температуре $T = 0,3$ кэВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³, приведены расчёты по программе AVI-L с учётом и без учёта корреляций флуктуаций средних чисел заполне-

Таблица 10. Средние коэффициенты поглощения (планковские и росселандовы) в $[\text{см}^2/\text{г}]$ для Fe при $\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$, $T = 0,2 \text{ кэВ}$ (В-С — работа Blenski, Cichocki (1990))

Учитываемые процессы	$K_{\text{Планк В-С}}$	$K_{\text{Рос В-С}}$	$K_{\text{Планк МСИ}}$	$K_{\text{Рос МСИ}}$	$K_{\text{Рос SESAME}}$	$K_{\text{Планк НМСИ}}$	$K_{\text{Рос НМСИ}}$	Вариант сил осцилляторов
dd, dc, cc, sc	6644	2956	7905 6348	2120 2035	2680	9379 7165	3235 2975	f_{ij} № 1 f_{ij} № 2
dd, dc, sc	5854	2543	7140 5302	1760 1661	—	8575 6175	2786 2636	f_{ij} № 1 f_{ij} № 2
dc, sc	2958	1098	2805	981	—	3132	1404	
cc, sc	790	55	855	31	—	809	29	

Таблица 11. Сравнение ширин линий dd-переходов для Fe при $\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$, $T = 0,2 \text{ кэВ}$. Энергии переходов E_{ij} и ширины линий ΔE_{ij} в [эВ]

Переход $nl \rightarrow n'l'$	E_{ij} В-С	ΔE_{ij} В-С	E_{ij} НМСИ	ΔE_{ij} НМСИ	Переход $n \rightarrow n'$	E_{ij} МСИ	ΔE_{ij} МСИ
1s-2p	6340	57,7	6258	28,5	1-2	6422	41,3
1s-3p	7128	97,3	7010	80,0	1-3	7246	80,3
1s-4p	7307	117,6	7218	103,7	1-4	7442	103,1
2s-2p	97,8	7,65	110	14,6			—
2s-3p	886,5	41,4	861	43,5	2-3	824	40,0
2s-4p	1066	67,7	1069	69,0	2-4	1020	64,0
3s-3p	31,4	1,46	33,1	6,65			—
3s-4p	210,8	27,8	241	24,3	3-4	196	25,1
4s-4p	10,96	1,76	14,2	2,50			—
2p-3s	757,2	49,8	718	55,6			40,0
2p-4s	957,1	73,1	945	76,4			64,0
2p-3d	834,7	45,3	798	49,1			40,0
3p-4s	168,4	27,5	194	26,5			25,1
3p-3d	46	4,30	46,9	6,6			—
3d-4p	133,5	32,7	161	31,2			25,1

Таблица 12. Средний по Росселанду коэффициент поглощения $K_{\text{Рос}}$ $[\text{см}^2/\text{г}]$ для Al

T , кэВ	0,5	0,75	1	1,25	Примечания
THERMOS	46,1	10,3	2,14	0,83	
OPAL	59,3		2,13		
STA	52,5		2,08		
AVI-L	80,4 78,5	13,0 11,4	2,56 2,55	0,94 0,93	f_{ij} № 1 f_{ij} № 2
Эксперимент	51 ± 8	13 ± 2	$2,9 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,2$	

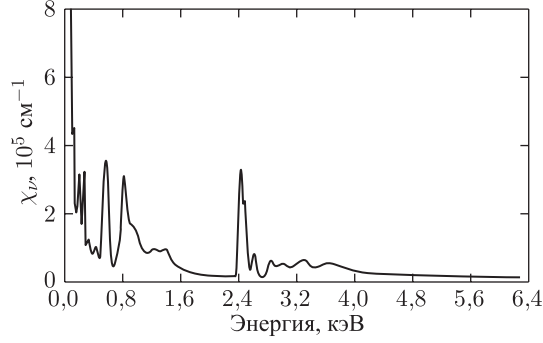


Рис. 15. Коэффициент фотопоглощения χ_ν в Au ($T = 0,316$ кэВ, $\rho = 19,3$ г/см³) в расчёте по слетеровской НМСИ

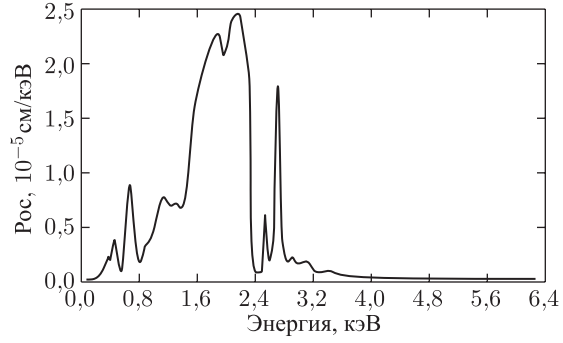


Рис. 16. Произведение пробега излучения на функцию Росселанда в Au ($T = 0,316$ кэВ, $\rho = 19,3$ г/см³) в расчёте по слетеровской НМСИ

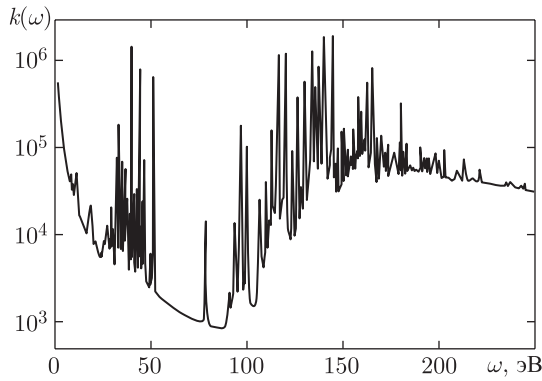


Рис. 17. Коэффициент фотопоглощения [см⁻¹] в Al ($T = 0,022$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³) в расчёте по программе OPAL. Росселандов пробег $l_{\text{Рос}} = 0,035$ см

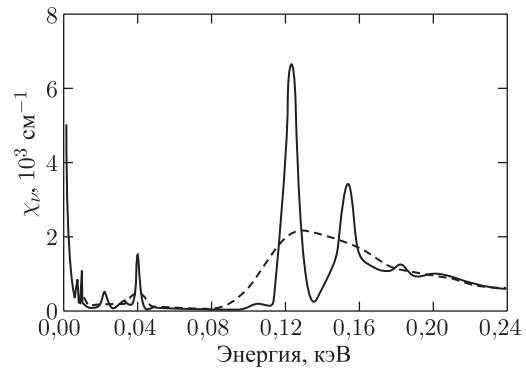


Рис. 18. Зависимость коэффициента фотопоглощения χ_ν [см⁻¹] от энергии фотонов в Al ($T = 0,022$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³) в расчёте по НМСИ ($l_{\text{Рос}} = 0,0091$ см). При ширинах линий в НМСИ, уменьшенных в 4 раза (более детальная «нижняя» кривая), расчёт даёт $l_{\text{Рос}} = 0,029$ см

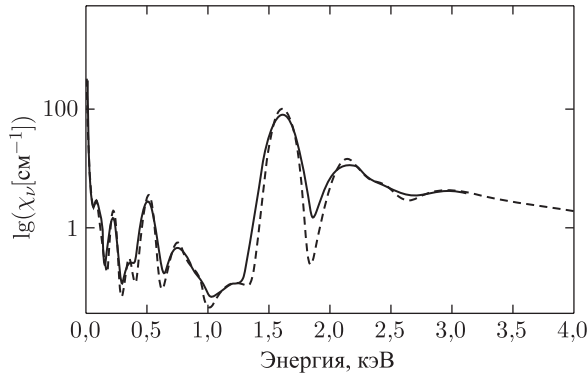


Рис. 19. Зависимость логарифма коэффициента фотопоглощения, χ_ν [см⁻¹], от энергии фотонов в Ge ($T = 0,3$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³) с учётом и без учёта корреляций флуктуаций чисел заполнения в расчёте по НМСИ (6 оболочек)

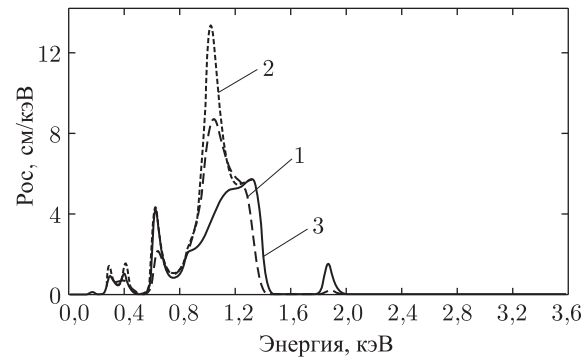


Рис. 20. Произведение пробега излучения на функцию Росселанда в Ge ($T = 0,3$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³). Кривая 1 — для 6 оболочек (без корреляций); 2 — для 6 оболочек (с корреляциями); 3 — для 10 оболочек (с корреляциями)

Таблица 13. Средний по Росселанду коэффициент поглощения $K_{\text{Рос}}$ [см²/г] для Fe

T , кэВ	0,5	0,75	1	1,25	Примечания
THERMOS	79,6	8,37	3,14	2,29	
OPAL	84,2		3,48		
STA	71,8		2,74		
AVI-L	80,9 72,9	8,49 8,23	4,03 3,98	3,12 3,08	f_{ij} № 1 f_{ij} № 2
Эксперимент	82 ± 12	$7,8 \pm 1$	$2,3 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	

Таблица 14. Средний по Росселанду коэффициент поглощения $K_{\text{Рос}}$ [см²/г] для Au

T , кэВ	ρ , г/см ³	THERMOS	THERMOS**	AVI-L	AVI-L*	Примечания
0,316	19,3	2013	1901	828	1917	f_{ij} № 1
0,316	1,93	1276	1447	1183	1266	f_{ij} № 1
0,75	19,3	545	624	490	618	f_{ij} № 1
0,75	1,93	312	374	229	350	f_{ij} № 1
1	19,3	287	326	253	306	f_{ij} № 1
1	1,93	145	145	101	157	f_{ij} № 1

* — качественный учёт релятивистских эффектов в НМСИ (см. п. 1)

** — эффективная методика в программе THERMOS, родственная квазитермодинамической теории флуктуаций для учёта ширины линий dd-переходов

ния электронных оболочек и с вариацией числа утённых оболочек ионов.

Сравнение результатов в расчётах для Ge по программе AVI-L с данными расчётов по другим программам приведено в табл. 15. Данные демонстрируют согласие расчётов величин по разным программам. Видно заметное влияние на средние пробеги, рассчитанные в слетеровских МСИ, как корреляций флуктуаций чисел заполнения, так и высоковозбужденных оболочек ионов. Последний фактор иллюстрируется на рис. 20.

Приведём также результаты расчётов спектральных и средних пробегов излучения в приближении слетеровских МСИ для смеси $\text{C}_{190}\text{H}_{190}\text{O}_{20}\text{Br}$ (агар-агар с примесью бора). Для условий: $\rho = 0,2$ г/см³, $T = 0,27$ кэВ расчётные данные значений средних пробегов по программам OPAL, STA, THERMOS близки и равны $K_{\text{Рос}} \approx 45$ см²/г (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). Расчётные данные по программе AVI-L для слетеровских МСИ и НМСИ приведены на рис. 22, 23.

Значение среднего росселандова коэффициента поглощения в расчётах составила: $K_{\text{Рос}} \approx 37$ см²/г (МСИ), $K_{\text{Рос}} \approx 62$ см²/г (НМСИ). Уменьшение величины $K_{\text{Рос}}$ в НМСИ вследствие дополнитель-

ного «уширения» линий Вг при учёте сдвига мультиплетов составило $\sim 1,8$ раза.

Расчёты средних сечений в горячей плазме в приближении слетеровских МСИ и НМСИ и данные квантовых расчётов по КМСИ показывают, что наибольшее расхождение результатов наблюдается в условиях, когда статистические ширины линий увеличиваются до значений, сравнимых с температурой плазмы, а также для плазмы с ионами низкой кратности ионизации (см. рис. 18) и для плазмы с малым числом связанных электронов. В этих случаях расчёты сечений по слетеровским МСИ ненадёжны из-за нарушения условия сильного перекрытия контуров линий.

II.5. Неравновесная слетеровская МСИ

В настоящее время обобщение общего приближения среднего иона для КМСИ на случай НЕЛТР является нерешённой проблемой. Одной из причин этого является сложность определения приближения среднего поля при НЕЛТР и отсутствие подходящего вариационного принципа (типа ТФП). Ниже неравновесное обобщение приближения МСИ проведено для слетеровских МСИ методом вывода этих уравнений из хими-

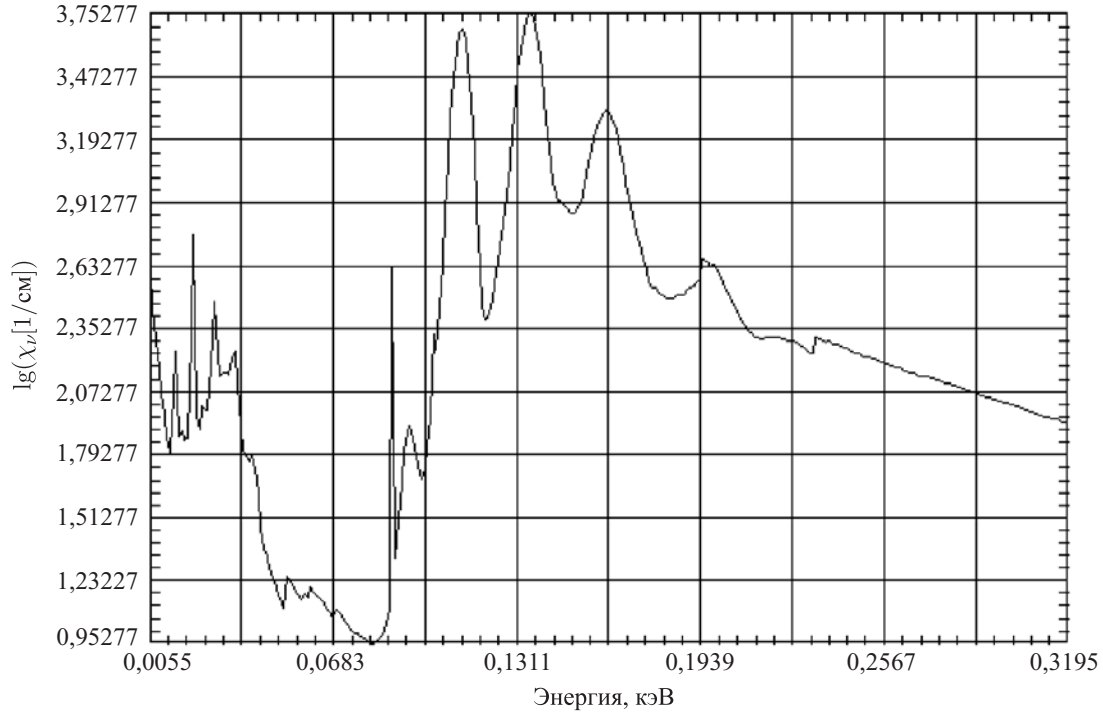


Рис. 21. Зависимость логарифма коэффициента фотопоглощения χ_ν [см⁻¹] от энергии фотонов в Al ($T = 0,022$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³). Расчёт с UTA ширинами линий. Росселандов пробег в расчёте составил $l_{\text{Рос}} = 0,031$ см

Т а б л и ц а 15. Средние по Росселанду и по Планку коэффициенты поглощения излучения $K_{\text{Рос}}$, $K_{\text{Планк}}$ [см²/г] для Ge при $T = 0,3$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³

Программа	$K_{\text{Планк}}$	$K_{\text{Рос}}$	Примечания
OPAL	700,1	19,48	данные из работы (Faussurier et al., 1997)
НМСИ	748,9	28,74	без учёта корреляций (Faussurier et al., 1997)
НМСИ	747,2	22,81	с учётом корреляций (Faussurier et al., 1997)
AVI-L	716,5	29,2	без учёта корреляций, 6 оболочек, f_{ij} № 1
AVI-L	714,3	22,4	с учётом корреляций, 6 оболочек, f_{ij} № 1
AVI-L	721,5	31,6	с учётом корреляций, 10 оболочек, f_{ij} № 1

ческих РСМ кинетики в диффузионном приближении.

II.5.1. Электронный газ в кулоновском поле ядра. Рассмотрим систему связанных электронов в поле ядра с зарядом Z . Введём пространство конфигураций

$$\{C\} = \{n_1^{q_1}, n_2^{q_2}, \dots, n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\},$$

где $\{n_i\}$ — квантовые числа i -оболочки, q_i — число электронов на i -оболочке. В модели ионов без учёта L -расщепления уровней n_i — главное кван-

товое число i -оболочки, а с учётом L -расщепления уровней n_i — пара чисел $(nl)_i$: главное квантовое число (n) и орбитальное квантовое число (l) i -оболочки ($1 \leq i \leq K$, K — максимальный номер учтённой оболочки). Состояние иона определяется последовательностью целых чисел заполнения $\{q_1, q_2, \dots\}$ оболочек конфигурации $\{C\}$, где q_i — число электронов на i -оболочке $0 \leq q_i \leq g_i$, g_i — статистический вес (для модели ионов без L -расщепления $g_i = 2n_i^2$, для модели с учётом L -расщепления $g_i = 2(2l_i + 1)$). Каждой последовательности $\{q_1, q_2, \dots\}$ можно сопоставить точку

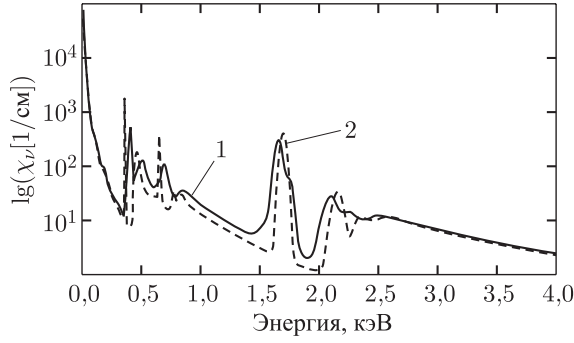


Рис. 22. Зависимость логарифма коэффициента фотопоглощения χ_ν [см⁻¹] от энергии фотонов в смеси $\text{C}_{190}\text{H}_{190}\text{O}_{20}\text{Br}$ ($T = 0,27$ кэВ, $\rho = 0,2$ г/см³) в расчёте по НМСИ (кривая 1) и МСИ (кривая 2)

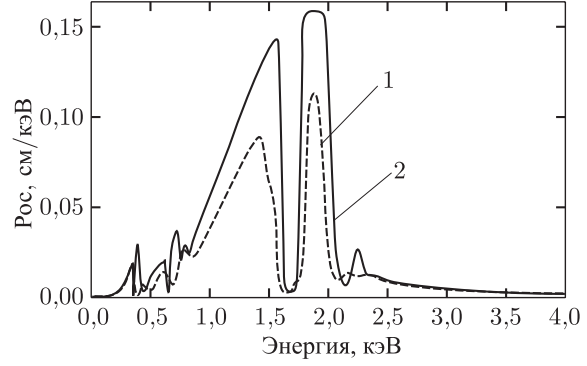


Рис. 23. Произведение пробега излучения на функцию Росселанда в смеси $\text{C}_{190}\text{H}_{190}\text{O}_{20}\text{Br}$ ($T = 0,27$ кэВ, $\rho = 0,2$ г/см³) в расчёте по НМСИ (кривая 1) и МСИ (кривая 2)

в ограниченной K -мерной целочисленной решётке пространства конфигураций. На пространстве конфигураций $\{C\}$ определены функции, определяющие химическую РСМ кинетики: энергии состояний ионов, экранированные заряды оболочек, типы переходов из данной конфигурации, силы осцилляторов и т.д. Ниже мы будем рассматривать слетеровские СМИ, в которых полная энергия электронной конфигурации представляется аналитически кубическим полиномом по числам заполнения q_n (п. 1):

$$U_C = - \sum_k q_k \frac{Q_k^2}{2n_k^2}, \quad Q_k = Z - \sum_n \sigma_{kn}(q_n - \delta_{kn}). \quad (221)$$

Здесь σ_{kn} — постоянная матрица экранировочных констант, Q_k — экранированный заряд k -оболочки (δ_{nk} — символ Кронекера). При $\sigma_{kn} = 0$, $Q_k = Z$, и выражение (221) описывает простейшую модель ионов — модель идеального электронного газа в кулоновском поле ядра, когда полная энергия конфигурации $\{C\}$ равна сумме энергий одноэлектронных связанных состояний водородоподобных уровней: $U_C = -Z^2 \sum_k q_k / 2n_k^2 = -Z^2 \sum_k q_k / 2k^2$ (здесь и далее используется атомная система единиц). Схема уровней водородоподобного [H]-иона изображена на рис. 24.

Стрелками на рис. 24 изображены одноэлектронные переходы между состояниями дискретного или непрерывного спектра. Уровни энергии [H]-иона вырождены. С учётом принципа Паули в многоэлектронных ионах на каждой оболочке не может находиться число электронов, превышающее кратность вырождения g_k . Конфигурационное пространство $\{C\}$ для ионов, с учётом двух оболочек (двумерная решётка), изображено на рис. 25. Оно состоит из $(g_i + 1) * (g_j + 1)$ точек.

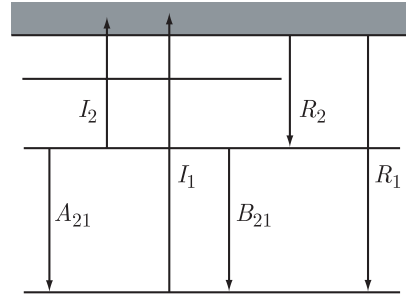


Рис. 24. Уровни энергии [H]-иона

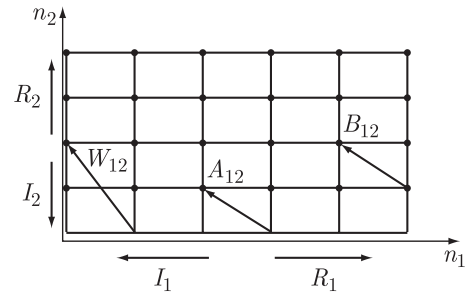


Рис. 25. Конфигурационное пространство $\{C\}$ ионов с двумя оболочками

Стрелками на рис. 25 указаны возможные типы реакций: ионизации (I), фотовозбуждения (A), электронного возбуждения (B), автоионизации (W) и так далее, в другом виде изображённые на рис. 24. Основные состояния ионов расположены на линиях внешней границы решётки, внутри — возбуждённые состояния. Возбуждённые состояния ионов с фиксированным числом связанных электронов расположены строго по диагонали. Ниже рассматривается РСМ кинетики с учётом

одноэлектронных и двухэлектронных (только для Оже процессов) переходов. Реакциям ионизации и рекомбинации ионов соответствуют вертикальные и горизонтальные переходы между соседними точками пространства конфигураций. Реакциям возбуждения и тушения уровней ионов — строго диагональные переходы, сохраняющие число электронов в конфигурации. Реакциям автоионизации и диэлектронной рекомбинации — диагональные переходы с изменением числа электронов в конфигурации на единицу. Параметры химической РСМ кинетики без учёта электрон-электронного взаимодействия полностью определяются кулоновскими энергиями уровней, скоростями реакций для [H]- и [He]-ионов с одним и двумя электронами и принципом Паули (в приближении описания состояний каждой конфигурации одним слетеровским детерминантом).

II.5.2. Уравнения химической РСМ кинетики. В химическом подходе уравнения РСМ кинетики являются локальными уравнениями для концентраций $n_{\{C\}}$ ионных компонент, или нормированных вероятностей конфигураций $P\{C\} \equiv n_{\{C\}}/n$ ($n = \sum_{\{C\}} n_{\{C\}}$). Уравнения кинетики

для ионов (уравнения Паули) описывают изменение $P\{C\}$ за счёт реакций в радиационных и столкновительных процессах. Будем описывать скорости реакций в первом порядке теории возмущений по золотому правилу Ферми. Обоснование такого подхода апеллирует к «марковскому» приближению (Ван-Кампен, 1990). Уравнения РСМ кинетики для ионных компонент плазмы (электронных конфигураций) не замкнуты. Для замыкания уравнений РСМ необходимы уравнения кинетики для свободных электронов и излучения. В рамках НРГД излучение описывается уравнением переноса, а подсистема свободных электронов предполагается локально равновесной. Концентрация электронов определяется из условия нейтральности. Будем считать плазму идеальной и однокомпонентной, а подсистему свободных электронов — идеальным газом с температурой T и химическим потенциалом μ . Эти приближения справедливы для не слишком разреженной и не слишком плотной горячей плазмы.

Для компактности записи уравнений химической РСМ удобно использовать оператор шага (сдвига аргумента) E_n , действующий на целочисленный аргумент функции $f(n)$:

$$\begin{aligned} E_n[f(n)] &\equiv f(n+1), \\ E_n^2 &= E_n * E_n, \\ E_n^1 * E_n^{-1} &= E_n^{-1} * E_n^1 = 1. \end{aligned} \quad (222)$$

С помощью оператора E_n энергия ν_{ij} ($i < j$) перехода $i \rightarrow j$ из конфигурации $\{C\} = \{\dots n_i^{q_i}, \dots, n_j^{q_j}, \dots\}$ в конфигурацию $\{C'\} = E_i^{-1} E_j[C] = \{\dots n_i^{q_i-1}, \dots, n_j^{q_j+1}, \dots\} \equiv \{C\} - i + j$ определяется разностью полных энергий конфигураций и имеет вид

$$\nu_{ij} = (E_i^{-1} E_j - 1)[U_C]. \quad (223)$$

Формула Саха для $P^*\{C\}$ при равновесной ионизации идеальной плазмы имеет вид (символ звёздочки * здесь и далее означает равновесные плотности вероятности $P^*\{C\}$):

$$\begin{aligned} \frac{P^*\{C\} e^{U_C/T}}{G\{C\}} &= E_i^{-1} \left[\frac{P^*\{C\} e^{U_C/T}}{G\{C\}} \right] \cdot e^\eta, \\ P^*\{C\} &= E_i^{-1} [P^*\{C\}] \times \\ &\times \frac{E_i^{-1} [g_i - q_i]}{q_i} e^\eta e^{(E_i^{-1} - 1)[U_C]/T}, \end{aligned} \quad (224)$$

где $\eta = \mu/T$ — нормированный на температуру T химический потенциал свободных электронов μ , $G\{C\} = \prod_i \binom{q_i}{g_i} \equiv \prod_i \frac{g_i!}{q_i! (g_i - q_i)!}$ — полный статистический вес конфигурации $\{C\}$. Общие уравнения химической РСМ кинетики для вероятностей $P\{C\}$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dP\{C\}}{dt} &= \sum_i (E_i - 1) [I_i q_i P\{C\}] + \\ &+ \sum_i (E_i^{-1} - 1) [R_i (g_i - q_i) P\{C\}] + \\ &+ \sum_{i < j} (E_i^{-1} E_j - 1) \left[\frac{a_{ji}}{g_i} q_j (g_i - q_i) P\{C\} \right] + \\ &+ \sum_{i < j} (E_i E_j^{-1} - 1) \left[\frac{a_{ij}}{g_j} q_i (g_j - q_j) P\{C\} \right] + \\ &+ \sum_{i < j \leq k} (E_i^{-1} E_j E_k - 1) \left[\frac{w_{jk,i}}{2} q_j (q_k - \delta_{jk}) \times \right. \\ &\times (g_i - q_i) P\{C\}] + \sum_{i < j \leq k} \left\{ (E_i E_j^{-1} E_k^{-1} - 1) \times \right. \\ &\times \left. \left[\frac{w_{i,jk}}{2} q_i (g_j - q_j) (g_k - q_k - \delta_{jk}) P\{C\} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (225)$$

Суммы в (225) соответствуют dc-, dd- и ddc- (Оже) переходам. В одноконфигурационном приближении скорости прямых (обратных) переходов пропорциональны числам заполнения q_j (числам вакансий $-(g_j - q_j)$) электронных оболочек. Ско-

рости столкновительной ионизации и возбуждения пропорциональны плотности свободных электронов, скорости фотоионизации и фотовозбуждения пропорциональны интенсивности излучения. Скорости прямых Оже переходов (члены в (225) с множителями $w_{jk,i}$) от плотности электронов и интенсивности излучения не зависят. Скорости обратных переходов определяются скоростями прямых переходов из принципа детального равновесия. При учёте взаимодействия между связанными электронами кинетические коэффициенты I_i , R_i , a_{ij} , $w_{i,jk}$ в (225) зависят от чисел заполнения электронных конфигураций; без учёта кулоновского взаимодействия между связанными электронами ионов (идеальный газ) эти коэффициенты не зависят от чисел заполнения электронных оболочек. Для пояснения обозначений в (225) отметим, что вклад одного одноэлектронного радиационного dd-перехода $i \rightarrow j$ из конфигурации $\{C\}$ в $\{C'\} = \{C\} - i + j$, который входит в третий и четвёртый член суммы в (5), имеет вид

$$\left(\frac{dP\{C\}}{dt} \right)_{ij}^{\text{dd}} = - \left[\frac{A_{ij}}{g_j} q_i (g_j - q_j) P\{C\} \right] + \left(E_j^{-1} E_i \right) \left[\frac{A_{ji}}{g_i} q_j (g_i - q_i) P\{C\} \right]. \quad (226)$$

Введённые в (226) скорости A_{ij} , A_{ji} прямых и обратных радиационных dd-переходов зависят от интенсивности излучения I_ν , которая определяется из решения уравнения переноса излучения фотонов с частотой ν :

$$L I_\nu \equiv \frac{1}{c} \frac{\partial I_\nu}{\partial t} + \Omega \frac{\partial I_\nu}{\partial \mathbf{r}} = -\chi_\nu I_\nu + \eta_\nu. \quad (227)$$

В (227) источники η_ν и стоки $\chi_\nu I_\nu$ излучения являются суммарными по тормозным, dd- и dc-фотопроцессам и процессам комптоновского рассеяния. Для dd-переходов эти источники можно записать в следующем виде (Михалас, 1982):

$$\chi_\nu^{\text{dd}} = \sum_{i < j} \chi_{\nu,ij}^{\text{dd}}; \quad \eta_\nu^{\text{dd}} = \sum_{i < j} \eta_{\nu,ij}^{\text{dd}}, \quad (228)$$

$$\chi_{\nu,ij}^{\text{dd}} = n \sum_{\{C\}} \sigma_{ij} q_i (g_j - q_j) \frac{1}{g_j} P\{C\}, \quad (229)$$

$$\begin{aligned} \eta_{\nu,ij}^{\text{dd}} &= n \sum_{\{C\}} \left[\sigma_{ij} q_i (g_j - q_j) \frac{1}{g_i} E_i^{-1} E_j [P\{C\}] \times \right. \\ &\times \left\{ \frac{P^*\{C\}}{E_i^{-1} E_j [P^*\{C\}]} \right\} B_\nu(T) \Big] = n \sum_{\{C\}} \left[\sigma_{ij} \frac{e^{\nu_{ij}/T}}{g_j} \times \right. \\ &\times \left. E_i^{-1} E_j \{q_j (g_i - q_i) P\{C\}\} B_\nu(T) \right], \quad (230) \end{aligned}$$

где n — полная концентрация ионов, χ_ν^{dd} — суммарный коэффициент фотопоглощения в dd-переходах, σ_{ij} — сечение поглощения при dd-переходе электрона с « i »-оболочки на « j »-оболочку. Кроме того, для простоты в (230) рассмотрено приближение Вина, при котором равновесная интенсивность излучения есть: $B_\nu = \text{const} \cdot \nu^3 \exp(-\nu/T)$. Сечение радиационного $i \rightarrow j$ dd-перехода можно выразить через произведение силы осциллятора на поглощение f_{ij} и нормированный контур линии $\varphi(x)$:

$$\sigma_{ij} = \sigma_0 f_{ij} \varphi \left(\frac{\nu - \nu_{ij}}{\Delta \nu_{ij}} \right), \quad \int \varphi(x) dx = 1. \quad (231)$$

Тогда скорости A_{ij} , A_{ji} прямых и обратных радиационных dd-переходов в (226) определяются интегралами столкновений от интенсивности излучения и для узких линий имеют вид

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \int_0^\infty \sigma_0 f_{ij} \frac{I_\nu}{\nu} \varphi \left(\frac{\nu - \nu_{ij}}{\Delta \nu_{ij}} \right) d\nu d\Omega = \sigma_0 f_{ij} \frac{I_{\nu_{ij}}}{\nu_{ij}}, \\ E_j^{-1} E_i [A_{ji}] &= A_0 \frac{g_i}{g_j} f_{ij} \frac{e^{\nu_{ij}/T} B_{\nu_{ij}}}{\nu_{ij}}. \end{aligned} \quad (232)$$

Без учёта взаимодействия связанных электронов кинетические константы в (225) не зависят от чисел заполнения конфигураций и их можно вынести из-под знака действия операторов шага.

В аналогичном виде можно записать источники η_ν и стоки $\chi_\nu I_\nu$ излучения в (227) и скорости фотоионизации и фоторекомбинации в (225) для dc-переходов. Дополнительные члены в уравнении переноса (227), за счёт равновесных тормозных процессов и комптоновского рассеяния на свободных электронах, вклада в уравнения кинетики (225) не дают. При отказе от приближения Вина уравнения переноса излучения и РСМ кинетики будут учитывать процессы вынужденного излучения, и выражения для скоростей радиационных процессов несколько изменятся.

П.5.3. Вывод уравнений неравновесной МСИ из химических РСМ кинетики. Рассмотрим РСМ кинетики ионов в модели двух оболочек при $\sigma_{kn} = 0$ (идеальный газ) для малой примеси ионов к фоновой плазме, полагая концентрацию свободных электронов, плотность и температуру плазмы постоянными. В стационарном слу-

чае уравнения (225) можно записать в следующем виде ($0 \leq q_i \leq g_1$, $0 \leq q_2 \leq g_2$):

$$\begin{aligned} \frac{dP_{q_1 q_2}}{dt} = & I_1(E_{q_1} - 1)[q_1 P_{q_1 q_2}] + R_1(E_{q_1}^{-1} - 1) \times \\ & \times [(g_1 - q_1)P_{q_1 n_2}] + I_2(E_{q_2} - 1)[q_2 P_{q_1 q_2}] + \\ & + R_2(E_{q_2}^{-1} - 1)[(g_2 - q_2)P_{q_1 q_2}] + \\ & + \frac{a_{21}}{g_1}(E_{q_1}^{-1} E_{q_2} - 1)[q_2(g_1 - q_1)P_{q_1 q_2}] + \\ & + \frac{a_{12}}{g_2}(E_{q_1} E_{q_2}^{-1} - 1)[q_1(g_2 - q_2)P_{q_1 q_2}] + \\ & + \frac{w_{22,1}}{2}(E_{q_1}^{-1} E_{q_2}^2 - 1)[(g_1 - q_1)q_2(g_2 - 1)P_{q_1 q_2}] + \\ & + \frac{w_{1,22}}{2}(E_{q_1}^1 E_{q_2}^{-2} - 1) \times \\ & \times [(g_2 - q_2)q_1(g_2 - q_2 - 1)P_{q_1 q_2}] = 0. \quad (233) \end{aligned}$$

Система уравнений (233) в рассматриваемых условиях является линейной для вектора $P_{q_1 q_2}$ размерностью $(g_1 + 1) * (g_2 + 1)$, причём вероятности $P_{q_1 q_2}$ удовлетворяют закону сохранения $\sum_{q_1, q_2} P_{q_1 q_2} = 1$. При больших величинах статвесов g_i размерность системы (233) $K \gg 1$, и её решение является громоздким. В случае ЛТР, благодаря балансу прямых и обратных переходов вследствие принципа детального равновесия, стационарное (равновесное) решение уравнений (233) выписывается явно и имеет форму факторизованного биномиального распределения (f_i — вероятности чисел заполнения):

$$\begin{aligned} P_{q_1 q_2}^* &= P_{q_1}^* \cdot P_{q_2}^*, \quad P_{q_i}^* = C_{g_i}^{q_i} \cdot f_i^{q_i} (1 - f_i)^{g_i - q_i}, \\ g_i f_i &= g_i \frac{1}{(e^{-\nu_i/T+\eta} + 1)} \equiv \langle q_i^* \rangle = \sum_{q_i=0}^{q_i=g_i} q_i \cdot P_{q_i}^*. \quad (234) \end{aligned}$$

При этом вектор P_{q_1, q_2} вследствие статистической независимости распределения электронов по оболочкам ионов полностью определяется первыми моментами решения уравнений кинетики — средними числами заполнения электронных оболочек $\langle q_i \rangle$. Такой же эффект — статистическая независимость стационарного распределения электронов по оболочкам ионов — реализуется при пренебрежении «диагональными» переходами в уравнениях (233) (см. рис. 25).

Рассмотрим моментное представление полных уравнений (233) при условиях НЕЛТР (Bel'kov et al., 1997). Определим моменты распределения электронов по оболочкам с помощью вероятностей $P_{q_1 q_2}$:

$$\langle q_1^k q_2^l \rangle = \sum q_1^k q_2^l P_{q_1 q_2}. \quad (235)$$

Уравнения для первых моментов $\langle q_1 \rangle$, $\langle q_2 \rangle$, $\langle q_1 q_2 \rangle$, следующие из системы линейных уравнений химической РСМ кинетики (233), имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d\langle q_1 \rangle}{dt} = & -I_1 \langle q_1 \rangle + R_1 \langle (g_1 - q_1) \rangle + \\ & + \frac{a_{21}}{g_1} \langle q_2(g_1 - q_1) \rangle - \frac{a_{12}}{g_2} \langle q_1(g_2 - q_2) \rangle + \\ & + \frac{w_{22,1}}{2} \langle q_2(g_1 - q_1)(g_2 - 1) \rangle - \\ & - \frac{w_{1,22}}{2} \langle q_1(g_2 - q_2)(g_2 - q_2 - 1) \rangle, \\ \frac{d\langle q_2 \rangle}{dt} = & -I_2 \langle q_2 \rangle + R_2 \langle (g_2 - q_2) \rangle - \\ & - \frac{a_{21}}{g_1} \langle q_2(g_1 - q_1) \rangle + \frac{a_{12}}{g_2} \langle q_1(g_2 - q_2) \rangle - \\ & - w_{22,1} \langle q_2(g_1 - q_1)(g_2 - 1) \rangle + \\ & + w_{1,22} \langle q_1(g_2 - q_2)(g_2 - q_2 - 1) \rangle, \quad (236) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle q_1 q_2 \rangle}{dt} = & -I_1 \langle q_1 q_2 \rangle + R_1 \langle q_2(g_1 - q_1) \rangle - \\ & - I_2 \langle q_1 q_2 \rangle + R_2 \langle q_1(g_2 - q_2) \rangle + \\ & + \frac{a_{21}}{g_1} \langle (q_2 - q_1 - 1)q_2(g_1 - q_1) \rangle + \\ & + \frac{a_{12}}{g_2} \langle (q_1 - q_2 - 1)q_1(g_2 - q_2) \rangle + \\ & + \frac{w_{22,1}}{2} \langle (q_2 - 2q_1 - 2)q_2(g_1 - q_1)(g_2 - 1) \rangle + \\ & + \frac{w_{1,22}}{2} \langle (2q_1 - q_2 - 2)q_1(g_2 - q_2) \times \\ & \times (g_2 - q_2 - 1) \rangle. \quad (236 a) \end{aligned}$$

Система всех моментных уравнений для величин $\langle q_1^k q_2^l \rangle$, естественно, эквивалентна уравнениям (233). В моментном представлении уравнений РСМ кинетики, уравнения для моментов зацепляются. Упрощение системы уравнений (236) возникает при статистической независимости распределения электронов по оболочкам с факторизованным распределением концентраций, $P_{q_1, q_2} = P_{q_1} * P_{q_2}$ (234), когда моменты (235) факторизуются: $\langle q_1^k q_2^l \rangle = \langle q_1^k \rangle \cdot \langle q_2^l \rangle$. В этом случае уравнения для первых моментов являются замкнутыми, но нелинейными, а в уравнения для высших моментов входят только решения уравнений для низших моментов. Если предположить, что и в общем случае решение уравнений кинетики (233) для вектора концентраций P_{q_1, q_2} близко к факторизованному,

то уравнения для первых моментов можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{d\langle q_1 \rangle}{dt} &\equiv g_1 \frac{df_1}{dt} = -I_1 g_1 f_1 + R_1 g_1 (1 - f_1) + \\ &+ a_{21} g_2 f_2 (1 - f_1) - a_{12} g_1 f_1 (1 - f_1) + \\ &+ 0,5 w_{22,1} g_1 g_2 (g_2 - 1) f_2^2 (1 - f_1) - \\ &- 0,5 w_{1,22} g_1 g_2 (g_2 - 1) f_1 (1 - f_2)^2, \\ \frac{d\langle q_2 \rangle}{dt} &\equiv g_2 \frac{df_2}{dt} = -I_2 g_2 f_2 + R_2 g_2 (1 - f_2) - \\ &- a_{21} g_2 f_2 (1 - f_1) + a_{12} g_1 f_1 (1 - f_1) - \\ &- w_{22,1} g_1 g_2 (g_2 - 1) f_2^2 (1 - f_1) + \\ &+ w_{1,22} g_1 g_2 (g_2 - 1) f_1 (1 - f_2)^2. \quad (237)\end{aligned}$$

Это уравнения приближения МСИ для модели «невзаимодействующих» электронов, в которых линейная система (233) большой размерности заменяется на нелинейные уравнения (237) низкой размерности для вероятностей заполнения оболочек f_i . Приближение является точным при ЛТР. Ряд условий, при которых приближение МСИ для РСМ кинетики (233) также оказывается достаточно точным при НЕЛТР, исследован в работе (Bel'kov et al., 1997). Общая характеристика этих условий — малость «динамических» корреляций чисел заполнения разных оболочек, обусловленных недиагональными переходами в уравнениях кинетики (236) и (или) малость отклонения от ЛТР (см. Приложение 2).

При выводе приближения МСИ для уравнений РСМ кинетики (236) с учётом электронного взаимодействия связанных электронов (например, для СМИ) даже при ЛТР возникает задача расчёта усреднённых кинетических коэффициентов и усреднённых спектральных источников уравнений переноса (227)–(230), так как в этом случае равновесное решение уже не имеет простой факторизованной формы. Между средними числами заполнения оболочек имеются корреляции. Расчёт равновесных («статических») корреляций чисел заполнения, связанных с влиянием кулоновского взаимодействия электронов на энергетическую структуру ионов, в случае ЛТР приведён в п. 3. При условиях НЕЛТР необходимо одновременно учитывать статические и динамические (неравновесные) корреляции чисел заполнения.

Разделение корреляций чисел заполнения на статические и динамические, вообще говоря, является условным и связано с использованием приближения МСИ при анализе химических РСМ кинетики. Действительно в динамические характеристики (скорости реакций) и статические характе-

ристики (энергии уровней ионов) входят матричные элементы одного и того же оператора кулоновского взаимодействия. Количественное различие состоит в том, что матричные элементы берутся между разными состояниями (непрерывного или дискретного спектра), что вводит в кинетические коэффициенты зависимость от плотности. Сама возможность описания кинетики плазмы в рамках химических РСМ обусловлена этой зависимостью от плотности: ослаблением динамических корреляций и применимостью марковского приближения для обоснования уравнений химических РСМ кинетики. При сильной неидеальности плазмы количественная разница между этими величинами уменьшается и описание кинетики плазмы в рамках химических РСМ становится невозможным. Кинетику сильно возбуждённых состояний ионов с размерами электронных орбит порядка расстояния между ионами нельзя описать уравнениями Паули для состояний изолированных ионов. В этом случае необходимо описание кинетики плазмы с помощью других квазичастиц.

Уравнения МСИ для средних чисел заполнения (237) можно вывести из уравнений химических РСМ кинетики плазмы и другим способом (Гаспарян, Горшихин, 2003), используя «диффузионное» приближение Фоккера–Планка для многомерных вероятностных процессов (Ван-Кампен, 1990). Заменим целочисленные координаты конфигурационного пространства $\{C\}$ на непрерывные и перепишем уравнения (233) в следующем виде ($q_1 = x$, $q_2 = y$):

$$\begin{aligned}\dot{P} &= (E_x - 1) [I_1 P] + (E_x^{-1} - 1) [R_1 P] + \\ &+ (E_y - 1) [I_2 P] + (E_y^{-1} - 1) [R_2 P] + \\ &+ (E_x^{-1} E_y - 1) [a_{21} P] + (E_x E_y^{-1} - 1) [a_{12} P] + \\ &+ (E_x^{-1} E_y^2 - 1) [d_{22,1} P] + (E_x E_y^{-2} - 1) [d_{1,22} P]. \quad (238)\end{aligned}$$

В (238) множители q_i , $(g_i - q_i)$ и другие, пропорциональные числам заполнения и числам вакансий, теперь включены в кинетические коэффициенты. Разлагая операторы шага E в ряд Тейлора,

$$\begin{aligned}E_x^{\pm 1} - 1 &= \pm \partial_x + \frac{1}{2} \partial_{xx} + \dots, \\ E_y^{\pm 1} - 1 &= \pm \partial_y + \frac{1}{2} \partial_{yy} + \dots, \quad (239)\end{aligned}$$

и опуская все производные, порядок которых больше двух, получим следующее уравнение Фоккера–

Планка для плотности вероятности электронных конфигураций $P(x, y, t)$:

$$\begin{aligned} \partial_t P = & \partial_x ((I_1 - R_1)P) + \partial_y ((I_2 - R_2)P) + \\ & + \frac{1}{2} \partial_{xx} ((I_1 + R_1)P) + \frac{1}{2} \partial_{yy} ((I_2 + R_2)P) + \\ & + (\partial_x - \partial_y) ((a_{12} - a_{21})P) + \\ & + \frac{1}{2} (\partial_{xx}^2 - 2\partial_x \partial_y + \partial_{yy}^2) ((a_{12} + a_{21})P) + \\ & + (\partial_x - 2\partial_y) ((d_{1,22} - d_{22,1})P) + \\ & + \frac{1}{2} (\partial_{xx}^2 - 4\partial_x \partial_y + 4\partial_{yy}^2) (5(d_{1,22} + d_{22,1})P). \end{aligned} \quad (240)$$

В (240) кинетические коэффициенты являются функциями x, y . Для общего случая уравнения (225), в котором учитывается K электронных облочечек, уравнение Фоккера–Планка имеет вид

$$\begin{aligned} \partial_t P(y_i, t) = & - \sum_i \partial_{y_i} (A_i P) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \partial_{y_i y_j}^2 (B_{ij} P), \\ & 1 \leq i, j \leq K. \end{aligned} \quad (241)$$

Зависимость коэффициентов «переноса» A_i и тензора «диффузии» B_{ij} в (241) от координат y_i — чисел заполнения — определяется видом кинетических коэффициентов в (225). Из уравнения (241) обычным образом получаются макроскопические уравнения для средних чисел заполнения $\langle y_i \rangle$:

$$\frac{d}{dt} \langle y_i \rangle = \langle A_i \rangle \approx A_i(\langle y_j \rangle); \quad \langle y_i \rangle = \int \prod_j dy_j y_i P, \quad (242)$$

причём второе приближённое равенство в (242) справедливо лишь при условии малости флуктуаций чисел заполнения относительно средних (острое распределение плотности вероятностей $P(y_i, t)$). Легко проверить, что уравнения (242) для макропеременных $\langle y_i \rangle \equiv g_i f_i$ полностью совпадают с уравнениями (237), полученными в приближении расщепления моментов на целочисленной решётке конфигурационного пространства.

II.5.4. Приближение линейного шума для расчёта флуктуаций чисел заполнения в МСИ при НЕЛТР. Справедливость условия малости флуктуаций, при котором получены уравнения (242), можно оценить в приближении линейного шума для многомерного уравнения Фоккера–Планка (Ван-Кампен, 1990). Пусть стационарное решение уравнений (242) есть $\langle y_i \rangle \equiv y_j^s$. Разлагая коэффициенты A_i и B_{ij} вблизи стационарного решения в ряд Тейлора и сохраняя лишь линейные члены разложения из (242), получаем уравнение Фоккера–Планка с линейными коэффициентами для плотности вероятности

$P(\Delta y_i, t)$ (здесь введены новые независимые переменные — отклонения от стационарного решения $\Delta y_i \equiv y_i - y_i^s$):

$$\partial_t P = - \sum_{ij} A_{ij}^s \partial_{y_i} (\Delta y_j P) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij}^s \partial_{y_i y_j}^2 P, \quad (243)$$

$$A_{ij}^s = (\partial_{y_i} (A_j))_{y_{i,j}=y_{i,j}^s}, \quad B_{ij}^s = (B_{ij})_{y_{i,j}=y_{i,j}^s}.$$

Постоянная матрица B_{ij} в (243) симметрична, а A_{ij} в общем случае нет. Решение линейного уравнения (243), в том числе для зависящих от времени коэффициентов A_{ij}, B_{ij} , является распределением Гаусса и даётся формулой

$$P(y, t) = \left(\frac{\text{Det } \Xi^{-1}}{(2\pi)^N} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left((\vec{\Delta y}, \Xi^{-1} \vec{\Delta y}) \right) \right], \quad (244)$$

где уравнения для средних,

$$\langle \Delta y_i \rangle \equiv \int \Delta y_i P(y_j, t) \prod dy_j,$$

и матрицы корреляций Ξ имеют следующий вид (стационарные значения $\langle \Delta y_i \rangle = 0$):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta y_i \rangle &= \sum_j A_{ij}^s \langle \Delta y_j \rangle, \\ \langle \langle \Delta y_i \Delta y_j \rangle \rangle &\equiv \langle \Delta y_i \Delta y_j \rangle - \langle \Delta y_i \rangle \langle \Delta y_j \rangle = \Xi_{ij}, \end{aligned} \quad (245)$$

$$\frac{d}{dt} \Xi = A^s \Xi + \Xi (A^s)^+ + B^s.$$

Для начального условия

$$P(y, t) = \prod \delta(y_i - y_{i0}) \equiv \delta(y - y_0)$$

в (243) начальные условия в (245) есть: $\langle y_i \rangle = y_{i0}$, $\Xi(0) = 0$. Стационарный предел решения уравнений (245) определяет стационарные флуктуации чисел заполнения при условиях НЕЛТР. В нестационарных условиях, когда $y_i^s = y_i^s(t)$, для оценки нестационарных флуктуаций можно использовать квазистационарное решение уравнений (245), в котором $A^s(t) = A^s(y^s(t))$, $B^s(t) = B^s(y^s(t))$, и $A^s(t)\Xi(t) + \Xi(t)(A^s(t))^+ + B^s(t) = 0$. Более аккуратное исследование нестационарных флуктуаций рассмотрено в работе (Faussurier, Blancard, Berthier, 2001), в которой анализ уравнений (243) проведён на основе общего метода гауссовой аппроксимации нестационарных уравнений (Eboli, Jackiw, Pi, 1987). Отметим также работу (Dallot, Faussurier, Decoster, 1998), в которой дан несколько отличный от приведённого вывод уравнений МСИ при НЕЛТР.

В условиях ЛТР между матрицами диффузии B^s и переноса A^s существует связь, следующая из принципа детального равновесия. Рассмотрим сна-

чала диффузионный предел формулы Саха (224), которую перепишем в виде (здесь $q_i \equiv g_i * f_i$)

$$q_i P^* \{C\} \approx g_i \cdot E_i^{-1} [P^* \{C\}] \times \\ \times E_i^{-1} [1 - q_i/g_i] \cdot e^{(E_i^{-1}-1)[U_C/T]+\eta}. \quad (246)$$

Используя разложение (239) оператора шага и интегрируя (246) по непрерывному конфигурационному пространству чисел заполнения, получаем равновесное решение для вероятностей чисел заполнения f_i^* электронных оболочек ионов:

$$f_i^* \equiv \int \frac{q_i}{g_i} P^* \{C\} \prod_j dq_j = (1 - f_i^*) \cdot e^{\langle \nu \rangle_i / T + \eta}, \quad (247)$$

$$f_i^* = \frac{1}{e^{-\langle \nu \rangle_i / T - \eta} + 1}, \quad \langle -\nu_i \rangle \equiv \frac{\partial \langle U_C \rangle}{\partial \langle q_i \rangle} \approx \frac{\partial U_C(g_i f_i)}{g_i \partial f_i},$$

$$g_i f_i \equiv \langle q_i \rangle = \int q_i P^* \{C\} \prod_j dq_j.$$

Рассмотрим теперь одну Оже реакцию в правой части уравнений РСМ кинетики (225) (переход электронов с оболочек « j » и « k » на оболочку « i » ($jk \rightarrow i$)):

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{jk,i}^{\text{Оже}} = (E_i^{-1} E_j E_k - 1) [d_{jk,i} P] + \\ + (E_i E_j^{-1} E_k^{-1} - 1) [d_{i,jk} P]. \quad (248)$$

Принцип детального равновесия для этой реакции имеет вид

$$E_i^{-1} E_j E_k [d_{jk,i} P^* \{C\}] = d_{i,jk} P^* \{C\} \quad (249)$$

$$d_{jk,i} P^* \{C\} = E_i E_j^{-1} E_k^{-1} [d_{i,jk} P^* \{C\}].$$

Как и для формулы Саха, используя разложение (239), из (249) получаем связь между скоростями прямых и обратных Оже процессов, следующую из принципа детального равновесия:

$$\langle d_{jk,i}^* \rangle = \int d_{jk,i} P^* \{C\} \prod_i dq_i = \\ = \int d_{i,jk} P^* \{C\} \prod_i dq_i = \langle d_{i,jk}^* \rangle. \quad (250)$$

Следствием (250) является связь между коэффициентами $w_{ij,k}$ и $d_{i,jk}$ (см. (225)) при ЛТР:

$$\langle d_{jk,i}^* \rangle = \left\langle \frac{w_{jk,i}^*}{2} q_j^* (q_k^* - \delta_{jk}) (g_i - q_i^*) \right\rangle \approx \\ \approx \left\langle \frac{w_{jk,i}^*}{2} \right\rangle g_j g_k g_i \cdot f_j^* f_k^* (1 - f_i^*) =$$

$$= \left\langle \frac{w_{i,jk}^*}{2} \right\rangle g_j g_k g_i \cdot f_i^* (1 - f_k^*) (1 - f_j^*) = \langle d_{i,jk}^* \rangle, \quad (251)$$

где учтено, что диффузионное приближение справедливо при $q_i \gg 1$. Подставляя в (251) равновесные числа заполнения f_i^* , получаем связь вероятностей прямого и обратного Оже процессов в виде

$$\left\langle \frac{w_{i,jk}^*}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{w_{jk,i}^*}{2} \right\rangle e^{(-\langle \nu_i \rangle + \langle \nu_j \rangle + \langle \nu_k \rangle) / T + \eta}. \quad (252)$$

Для дальнейших вычислений введём «усреднённый» большой термодинамический потенциал ионов Ω , определяемый выражением

$$\Omega = \frac{1}{T} (U - TS) \equiv \beta U(f_i) + \\ + \sum_i g_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)]. \quad (253)$$

Экстремум потенциала Ω достигается при равновесных числах заполнения оболочек (247). Введём также матрицу равновесных корреляций, определяющую флуктуации чисел заполнения в условиях ЛТР:

$$(\partial^2 \Omega^*)_{ij} = \Omega_{ij}'' \equiv \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \langle q_i^* \rangle \partial \langle q_j^* \rangle} = \\ = \beta \frac{\partial^2 U(f_i^*)}{\partial \langle q_i^* \rangle \partial \langle q_j^* \rangle} + \frac{\delta_{ij}}{g_i f_i^* (1 - f_i^*)}. \quad (254)$$

Теперь вычислим матрицы B_{ij} и A_{ij} , в условиях ЛТР. Для Оже перехода ($kk \rightarrow i$), $k > i$, вычисления дают:

$$A^* = 0,5 B_{ii} \begin{vmatrix} -\Omega_{ii}'' + 2\Omega_{ik}'' & 2\Omega_{kk}'' - \Omega_{ik}'' \\ 2(\Omega_{ii}'' - 2\Omega_{ik}'') & -2(2\Omega_{kk}'' - \Omega_{ik}'') \end{vmatrix},$$

$$B^* = B_{ii}^* \begin{vmatrix} 1 & -2 \\ -2 & 4 \end{vmatrix},$$

$$B_{ii}^* = \langle d_{kk,i}^* \rangle + \langle d_{i,kk}^* \rangle = \\ = 2 \left\langle \frac{w_{kk,i}^*}{2} \right\rangle g_k^2 g_i (f_k^*)^2 (1 - f_i^*). \quad (255)$$

Прямой проверкой легко убедиться, что в рассмотренном случае матрица

$$\Xi^* \equiv (\partial^2 \Omega^*)^{-1} \equiv \frac{1}{(\Omega_{ik}'' \Omega_{ik}'' - \Omega_{ii}'' \Omega_{kk}'')} \begin{vmatrix} -\Omega_{kk}'' & \Omega_{ik}'' \\ \Omega_{ik}'' & -\Omega_{ii}'' \end{vmatrix} \quad (256)$$

является решением уравнения (245):

$$A^* \Xi^* + \Xi^* (A^*)^+ + B^* = 0. \quad (257)$$

Аналогичные вычисления для других реакций доказывают, что в условиях ЛТР стационарное

решение уравнений (242) совпадает с равновесным решением: $f_i^s = f_i^*$, а между матрицей коэффициентов «диффузии» B^* и коэффициентов «переноса» A^* выполняется связь (255), являющаяся конкретным выражением флуктуационно-диссипативной теоремы для диффузионного приближения к уравнениям РСМ кинетики плазмы (приближения МСИ). Простое решение уравнений (255) для матрицы Ξ в стационарном случае получается при коммутирующих матрицах A^s и B^s : $\Xi = -0,5 \cdot (A^s)^{-1} B^s$. Этот случай соответствует отсутствию корреляций между числами заполнения разных электронных оболочек.

Переходим к определению макроскопических коэффициентов спектрального уравнения переноса излучения в приближении МСИ. Рассмотрим уравнение переноса излучения (227) и ограничимся рассмотрением вкладов только от dd-переходов (228)–(230).

Источники и стоки в уравнении (227) зависят от конфигураций $\{C\}$ электронов (из-за зависимости от $\{C\}$ энергии dd-переходов и сил осцилляторов) и от ширин линий индивидуальных переходов $\Delta\nu_{ij}$, определяемых частотами столкновений, штарковскими микрополями, дисперсией скоростей ионов и др. Приведённый выше вывод уравнений (242) для средних чисел заполнения в приближении Фоккера–Планка основан на непрерывной аппроксимации зависимости кинетических коэффициентов от чисел заполнения электронных конфигураций и предположении о малости флуктуаций заселенностей различных оболочек ионов. Анализ уравнений РСМ кинетики (225) и вид коэффициента (232) для скорости радиационных dd-переходов показывает, что эти предположения допустимы, если интенсивность излучения I_ν слабо меняется на ширине линий dd-переходов. Такая ситуация реализуется в плазме с оптической толщиной, превышающей пробеги излучения в линиях. Фактически это дополнительное условие на применимость приближения МСИ при НЕЛТР. С другой стороны в оптически тонкой плазме интенсивность линейчатого излучения мала и влияние собственного излучения плазмы (реабсорбции) на кинетику несущественно. Поэтому можно ожидать, что наибольшая неточность уравнений РСМ в приближении МСИ возникает в неравновесной плазме с оптической толщиной порядка единицы для «существенных» dd-линий.

Если бы по известным средним заселенностям электронных оболочек можно было достаточно точно определить вероятности $P\{C\}$, то уравнение переноса (227) можно было бы решать совместно с уравнениями (225). Этот подход неэффективен для целей построения экономичных приближений, поскольку наибольшая трудоёмкость решения уравнений НРГД как раз связана с решением уравнения переноса. Более эффективным является

подход, основанный на решении усреднённого уравнения переноса излучения, в котором источники и стоки определяются небольшим числом радиационных характеристик ансамбля электронных конфигураций.

В случае ЛТР такой подход используется достаточно давно. Поскольку при ЛТР основной кинетической характеристикой является сечение поглощения фотонов, то задача состоит в определении статистически усреднённых сечений по равновесному ансамблю электронных конфигураций. Прежде всего для dd-переходов, поскольку их расчёт в горячей многозарядной плазме наиболее трудоёмок. Анализ приближения МСИ при условиях ЛТР (см. п. 4) показывает, что основными предположениями являются:

- малость флуктуаций чисел заполнения электронных оболочек;
- малость корреляций средних чисел заполнения электронных оболочек;
- предположение о сильном перекрытии контуров линий одноэлектронных dd-переходов между одинаковыми электронными оболочками разных ионов.

Последнее предположение хорошо выполняется для dc-переходов, поскольку контур сечений фотоионизации очень широк. Для dd-переходов сильное перекрытие контуров близких линий dd-переходов неплохо выполняется в плазме элементов с большими Z , где основные резонансные линии dd-переходов окружены огромным числом спутанных линий. Мы будем использовать это приближение и в условиях НЕЛТР.

Усреднение источников и стоков уравнения переноса излучения в приближении линейного шума для уравнения Фоккера–Планка (243) проводится непосредственно. Действительно, заменяя дискретную сумму в (229), (230) по конфигурациям на интеграл, разлагая гладкие функции в $\chi_{\nu,ij}^{dd}$ от непрерывных чисел заполнения q_i в ряд Тейлора вблизи средних, и выполняя интегрирование по q_i , получим интегральное представление для источников и стоков. В случае, когда сдвиг линий (положение спутантов), обусловленный дисперсией распределения чисел заполнения, много больше ширин индивидуальных линий dd-переходов между электронными конфигурациями, контуры индивидуальных линий $\varphi(x)$ можно заменить на δ -функции. При такой замене все интегралы с функцией распределения Гаусса для флуктуаций чисел заполнения (244) вычисляются аналитически. Интегральный «статистический» контур линий в первом ненулевом приближении является гауссовым с шириной, определяемой матрицей корреляций флуктуаций Ξ и зависимостью энергии dd-переходов от электронных конфигураций.

Приведём детально расчёт усреднённого коэффициента поглощения $\langle \chi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle$ в уравнении переноса и статистического контура линии dd-перехода для перехода $i \rightarrow j$ между оболочками среднего иона. После разложения $\chi_{\nu,ij}^{\text{dd}}$ в (229) в ряд Тейлора гладких функций (сил осцилляторов, заселенностей оболочек) вблизи стационарных значений средних заселенностей, $\langle q_i \rangle = q_i^s + \Delta q_i \equiv g_i(f_i^s + \Delta f_i)$, получим, что

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle &= \chi_{ij}^{\text{dd}}(q^s) q_i^s (1 - f_j^s) \int \prod_k \left\{ dq_k P(C) \times \right. \\ &\quad \times \left[1 + \sum_k a_k \Delta q_k \right] \varphi(\nu - \nu_{ij}(\Delta q_k, q^s)) \Big\} \equiv \\ &\equiv \chi_{ij}^{\text{dd}}(q^s) \cdot q_i^s \cdot (1 - f_j^s) \cdot \langle \varphi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle. \end{aligned} \quad (258)$$

Здесь распределение $P(C)$ определено в (244). Сдвиг энергии dd-переходов определяется разложением энергии dd-переходов (223), (247) по флуктуациям чисел заполнения:

$$\begin{aligned} \nu_{ij}(C) &\approx \langle \nu_{ij} \rangle + \sum_k \frac{\partial \langle \nu_{ij} \rangle}{\partial q_k^s} \Big|_{q_k^s} \cdot \Delta q_k \equiv \\ &\equiv \langle \nu_{ij} \rangle + \sum_k c_k^{ij} \cdot \Delta q_k, \end{aligned} \quad (259)$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_{ij} \rangle &= \langle \nu_i \rangle - \langle \nu_j \rangle = -\frac{\partial \langle U_C \rangle}{\partial q_i^s} + \frac{\partial \langle U_C \rangle}{\partial q_j^s}, \\ c_k^{ij} &= \frac{\partial \langle \nu_{ij} \rangle}{\partial q_k^s}. \end{aligned}$$

Рассмотрим основной член в (258). Пусть $\tilde{\varphi}(u)$ — преобразование Фурье контура линии перехода $i \rightarrow j$: $\tilde{\varphi}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \varphi(x) e^{-iux} dx$. Тогда, с учётом (244), получим:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle &= \int \prod_k dq_k P(C) \varphi(\nu - \nu_{ij}(\Delta q_k, q^s)) = \\ &= \int \frac{du}{\sqrt{2\pi}} \tilde{\varphi}(u) e^{iu(\nu - \langle \nu_{ij} \rangle)} \int \prod_k dq_k P(C) e^{-iuc_k \Delta q_k} = \\ &= \int \frac{du}{\sqrt{2\pi}} \tilde{\varphi}(u) e^{iu(\nu - \langle \nu_{ij} \rangle)} e^{-\frac{u^2}{2} (\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2} = \\ &= \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi} (\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2} \varphi(\nu - \langle \nu_{ij} \rangle - x) e^{-\frac{x^2}{2(\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2}}, \end{aligned} \quad (260)$$

$$(\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2 = \sum_{kl} c_l^{ij} (\Xi)_{lk} c_k^{ij}.$$

При гауссовом контуре $\varphi(\nu)$ с шириной $\Sigma_{ij,0}$ (частный случай — δ -функция) статистический контур (260) является гауссовым с полной шириной, равной сумме ширин:

$$\langle \varphi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma^2}} e^{-\frac{(\nu - \langle \nu_{ij} \rangle)^2}{2\Sigma^2}}, \quad \Sigma^2 = (\Sigma_{ij}^{\text{dd}})^2 + \Sigma_{ij,0}^2. \quad (261)$$

Влияние поправки к контуру (260) за счёт дополняющего члена в квадратных скобках в (258) приводит к асимметрии контура.

Средние скорости A_{ij} радиационных dd-переходов выражаются через усреднённые источники уравнения переноса. Для перехода $i \rightarrow j$ в уравнении (229) вместо (232) в приближении МСИ получим

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty \frac{\langle \chi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle I_\nu}{\nu} d\nu d\Omega = \\ &= \frac{\chi_{ij}^{\text{dd}}(q^s) \cdot q_i^s (1 - f_j^s)}{N} \int_0^\infty \frac{\langle \varphi_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle I_\nu}{\nu} d\nu d\Omega. \end{aligned} \quad (262)$$

Полный коэффициент поглощения в уравнении переноса за счёт dd-переходов и полные скорости dd-переходов являются соответствующими суммами по переходам между оболочками среднего иона. Аналогично рассчитывается статистический контур фотопоглощения $\langle \chi_{\nu,i}^{\text{dc}} \rangle$ в dc-переходах, в котором учитываются флуктуации порогов фотоионизации, а также усреднённые источники излучения $\langle \eta_{\nu,ij}^{\text{dd}} \rangle$, $\langle \eta_{\nu,i}^{\text{dc}} \rangle$ в уравнении переноса МСИ и остальные скорости реакций.

Приведённый вывод уравнения переноса и усреднённых коэффициентов фотопоглощения для слетеровских МСИ при условиях ЛТР даёт результаты, полученные в п. 4 для статистических коэффициентов фотопоглощения в этих моделях, рассчитанных по квазитермодинамической теории флуктуаций. При условиях НЕЛТР он обобщает равновесную теорию и позволяет учесть влияние как статических так и динамических корреляций флуктуаций чисел заполнения в полных уравнениях РСМ кинетики слетеровских МСИ (для населённости и излучения) — в использованном приближении линейного шума.

Явный вид неравновесной плотности вероятностей $P(\Delta y_i, t)$ позволяет рассчитать не только влияние неравновесной кинетики на эффективные ширины линий, но и ряд других характеристик. В частности, дисперсию среднего заряда ионов. Действительно, нормированную долю ионов с це-

лочисленным зарядом $Z' = Z - Z_b$ можно определить интегралом по распределению (244):

$$P_{Z'} = \frac{1}{Z} \int \delta\left(\sum_k q_k - Z_b\right) P(C) \prod_k dq_k =$$

$$= \frac{1}{Z} \int \delta\left(\sum_k \Delta q_k - \Delta Z'\right) P(C) \prod_k dq_k \equiv \int dP_{Z'}.$$
(263)

$$\Delta Z' = \langle Z \rangle - Z', \quad Z = \sum_{Z'} \frac{1}{\sqrt{\pi D}} e^{-\left(\frac{\Delta Z'}{D}\right)^2},$$

$$D^2 = 2 \sum_{ij} (\Xi)_{ij}.$$

Из (263) видно, что дисперсия среднего заряда ионов определяется суммой элементов матрицы корреляций населённости Ξ .

Сравнение численного решения задач переноса излучения в широком диапазоне условий по толщине, плотности и температуре для химических РСМ кинетики многозарядной плазмы и в приближении МСИ показало, что приближение МСИ удовлетворительно описывает крупнозернистую структуру спектра излучения горячей плазмы и её средние характеристики (Bel'kov et al., 1997; Gasparian et al., 1998), несмотря на игнорирование детального описания реабсорбции линейчатого излучения. В значительной степени этот «успех» приближения МСИ обусловлен тем, что в горячей плазме элементов с большими Z основным механизмом термализации источников неравновесного dd- и dc-излучения является не термализация источников в столкновительных процессах, а взаимодействие с непрерывным спектром тормозного излучения, источники которого равновесны. Кроме того, благоприятным фактором для улучшения точности приближения МСИ является большая излучательная способность многозарядной плазмы в континуумах (dc-переходы), контуры которых сильно пересекаются (см. п. 6). Неточность приближения МСИ возрастает при нарушении условия сильного пересечения линий dd-переходов и при сильных динамических корреляциях заселённости.

Вывод уравнений слетеровских МСИ и усреднённого уравнения переноса излучения из уравнений химических РСМ легко обобщается на более общие случаи:

- многокомпонентную плазму;
- учёт вырождения электронного компонента;
- учёт вынужденных радиационных процессов;
- для неравновесной функции распределения свободных электронов (быстрые электроны в лазерной плазме);

— для комбинированных РСМ кинетики, когда используется неполное усреднение по ансамблю конфигураций. При этом только часть чисел заполнения конфигураций описывается усреднёнными значениями.

Сложной нерешённой теоретической проблемой, однако, остаётся проблема корректного учёта сильной неидеальности плазмы, то есть влияния плазменного окружения на структуру отдельных ионов и кинетику радиационно-столкновительных процессов. Это влияние проявляется в двух аспектах. Во-первых, возбуждённые состояния ионов с радиусами электронных орбит порядка среднего расстояния между ионами разрушаются и переходят в непрерывный спектр. Во-вторых, часть столкновений — с ионами — скажется и на состояниях с малыми радиусами электронных орбит, изменяя сечения фотопоглощения (контуры линий). Простейший способ учёта неидеальности плазмы состоит в использовании модели нейтральных сферических ячеек, для которой кулоновское взаимодействие между ячейками отсутствует. В этой модели остаточное взаимодействие с плазменным окружением описывается граничными условиями на поверхности или вблизи поверхности ячеек. Эффект влияния плазменного окружения в модели нейтральных ячеек состоит в уменьшении одночастичной плотности электронных состояний вблизи границы непрерывного спектра (по сравнению с плотностью состояний изолированных ионов). Простейший способ учёта этого эффекта в химических РСМ кинетики и в приближении МСИ, использующих слетеровские модели изолированных ионов, состоит в изменении статвеса возбуждённых оболочек (см. п. 2).

Отметим здесь ещё одну проблему, связанную с расчётом флуктуаций чисел заполнения в МСИ и их влиянием на статистические контуры линий dd-переходов. При выводе уравнений (242) и (245) плотность свободных электронов считалась постоянной. В случае ЛТР это соответствует использованию большого канонического ансамбля, когда одной из независимых переменных является химический потенциал «свободных» электронов. С другой стороны, ячейечным моделям плазмы, в которых используется приближение строго нейтральных ячеек, соответствует канонический ансамбль, в котором число связанных и свободных электронов в ячейке фиксировано зарядом ядра. При расчёте средних характеристик плазмы использование разных ансамблей эквивалентно. Однако расчёт флуктуаций зависит от ансамбля, поскольку выбор ансамбля фиксирует разные условия для связанных электронов. Выбор ансамбля является независимым приближением ячейечной модели неидеальной плазмы, в которой само разделение электронов на связанные и свободные строго не определено.

Проиллюстрируем это обстоятельство на уравнениях кинетики (в условиях ЛТР вопрос обсуждён в п. 3). Рассмотрим кинетику столкновительной ионизации ионов с одной оболочкой. В уравнении (225) скорости ионизации и рекомбинации можно записать в двух «приближениях»:

$$\begin{aligned} \text{а) } I_1 &= I_0 \left(Z - \sum_{0 \leq q \leq g} q P(q) \right), \\ R_1 &= R_0 \left(Z - \sum_{0 \leq q \leq g} q P(q) \right)^2; \\ \text{б) } I_1 &= I_0 (Z - q), \quad R_1 = R_0 (Z - q)^2. \end{aligned} \quad (264)$$

В варианте а) число свободных электронов в ячейке фиксировано условием нейтральности в среднем, а варианту б) соответствует строго нейтральная ячейка с постоянным полным числом электронов. Этим вариантам соответствуют уравнения химической РСМ кинетики:

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{dP}{dt} &= \left(Z - \sum_q q P(q) \right) (E - 1) [I_0 q P(q)] + \\ &+ \left(Z - \sum_q q P(q) \right)^2 (E^{-1} - 1) [R_0 (g - q) P(q)], \\ \text{б) } \frac{dP}{dt} &= (E - 1) [I_0 q (Z - q) P(q)] + \\ &+ (E^{-1} - 1) [R_0 (Z - q)^2 (g - q) P(q)], \end{aligned} \quad (265)$$

и соответствующие уравнения Фоккера–Планка:

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{\partial P}{\partial t} &= (Z - \langle q \rangle) \frac{\partial}{\partial q} [I_0 q P] - (Z - \langle q \rangle)^2 \times \\ &\times \frac{\partial}{\partial q} [R_0 (g - q) P] + \frac{1}{2} (Z - \langle q \rangle) \frac{\partial^2}{\partial q^2} [I_0 q P] + \\ &+ \frac{1}{2} (Z - \langle q \rangle)^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} [R_0 (g - q) P], \\ \text{б) } \frac{\partial P}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial q} [I_0 q (Z - q) P] - \\ &- \frac{\partial}{\partial q} [R_0 (Z - q)^2 (g - q) P] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} [I_0 q (Z - q) P] + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} [R_0 (Z - q)^2 (g - q) P]. \end{aligned} \quad (266)$$

Оба варианта приводят к одинаковым уравнениям для средних, но к разным уравнениям для флуктуаций. Выбор между этими приближениями необходимо делать на основе более строгого подхода к рассмотрению кинетики неидеальной плазмы. В настоящее время при расчётах спектральных

пробегов излучения обычно используется большой канонический ансамбль (вариант а)). Можно ожидать, что это приближение более адекватно реальной плазме при высоких степенях ионизации, хотя вопрос не вполне ясен для слабосвязанных высоковозбуждённых состояний (проблема существенна, если флуктуации этих состояний дают заметный вклад в статистическое уширение линий).

II.5.5. Другие подходы к построению сокращённых РСМ кинетики плазмы. Перечисленные в п. 4 подходы к построению сокращённых моделей кинетики плазмы в условиях ЛТР (модели UTA, RTA и STA) непосредственно обобщаются на случай НЕЛТР. Они основаны на стандартном способе сокращения детального описания химической РСМ кинетики, использующем статистическое предположение о равновзаселённости подуровней уровней ионов с близкими энергиями (пример с моделью STA см. в работе (Bar-Shalom, Oreg, Klapisch, 1997)). Статистические контуры линий при НЕЛТР в этих моделях вычисляются по тем же формулам, что и при ЛТР.

При рассмотрении всех этих подходов наиболее сложной проблемой является обобщение РСМ кинетики на случай неидеальной плазмы. Традиционным способом такого обобщения, как и при ЛТР, является способ «обрезания» высоковозбуждённых состояний в РСМ кинетики плазмы из физических соображений:

- по радиусам орбит возбуждённых состояний (критерий Ферми);
- по силе возмущения возбуждённых уровней микрополями (критерий Инглиса–Теллера) или электронными столкновениями;
- по вероятности ионизации возбуждённых уровней и другие способы.

Обсуждение этих способов для равновесной плазмы с подробным историческим экскурсом дано в работе (Mihalas, Hummer, 1988). Эти способы применимы и при условиях НЕЛТР для химических РСМ кинетики, поскольку заселённости высоковозбуждённых состояний ионов близки к равновесным.

В теории равновесной плазмы известен случай, когда проблемы выбора способа обрезания возбуждённых состояний для термодинамики не существует. Это случай водородной плазмы низкой плотности, для которого известно точное (асимптотическое) разложение термодинамических потенциалов (Веденов, Ларкин, 1959; Эбелинг и др., 1979, 1988). Условие согласования термодинамики плазмы с точными результатами при достаточно произвольном способе учёта неидеальности плазмы в химической модели позволяет практически однозначно определить параметры неидеальности (см. статью А.Л. Хомкина и др. в настоящем томе). В частности один из возможных способов ос-

нован на концепции вероятностей заселенностей возбуждённых состояний (Mihalas, Hummer, 1988). Его можно интерпретировать как введение эффективных статвесов возбуждённых уровней ионов. Вероятность заселенностей возбуждённых состояний в водородной плазме (точнее одночастичная плотность состояний) в квазиклассическом приближении рассчитана в работе Воробьёва и Хомкина (1976) и использовалась для химических моделей неидеальной плазмы в работе (Воробьёв, Муленко, Хомкин, 2000). К сожалению обобщение такого подхода для более сложной многозарядной плазмы в настоящее время ограничено отсутствием строгого асимптотического разложения термодинамических потенциалов даже для «двухзарядной» плазмы He.

Широкое использование ячеечных моделей плазмы в области экстремальных состояний в условиях ЛТР стимулировало обобщение этих моделей для неравновесной многозарядной плазмы. Из работ данного направления отметим попытку обобщения квантово-статистических моделей самосогласованного поля на случай НЕЛТР (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000). В таком подходе ставится задача определения неравновесного самосогласованного потенциала в ячейке, для чего требуется решать уравнения Хартри-Фока для потенциала совместно с уравнениями кинетики в приближении МСИ. Этот подход, существенно более сложный, чем в приближении слетеровских МСИ и, вообще говоря, теоретически не обоснован (как и большинство моделей сильно неидеальной плазмы). Поскольку в нём, как и в приближении слетеровских МСИ флуктуации чисел заполнения учитываются приближённо, следует ожидать, что получаемые в нём результаты будут иметь близкую точность.

В последнее время развивается ещё один метод исследования неравновесной кинетики многозарядной плазмы (Harte et al. 1998; Faussurier, More, 2000; More et al., 2001). Метод основан на теории линейного отклика для плазмы, кинетика которой описывается химической РСМ. Метод оказывается достаточно экономичным с точки зрения вычислений. Обобщение этого подхода для сильно неидеальной плазмы, в принципе возможное, представляет практический интерес для развития моделей кинетики неидеальной плазмы.

II.5.6. Иллюстрации. Описанная в п. 5.4 локальная неравновесная слетеровская МСИ с учётом и без учёта L -расщепления уровней реализована в численном коде AVI-L (Гаспарян, Горшихин, 2003). Приведём некоторые результаты расчётов по программе AVI-L неравновесных характеристик горячей плазмы.

Расчёты без учёта Оже процессов. На рис. 26–29 приведены результаты расчётов в МСИ и в

НМСИ среднего заряда ионов $\langle Z \rangle$, дисперсии среднего заряда D (263) и объёмной излучательной способности плазмы J в зависимости от электронной температуры T для плазмы Ge и In при плотности $\rho = 0,002 \text{ г/см}^3$. Плазма полагалась идеальной, в расчётах учитывались электронные оболочки ионов с главным квантовым числом $n \leq 6$.

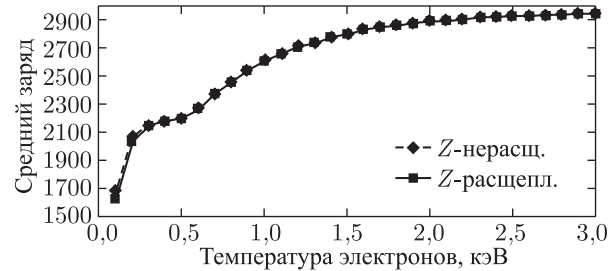


Рис. 26. Зависимость среднего заряда $\langle Z \rangle$ от температуры T электронов в МСИ и НМСИ

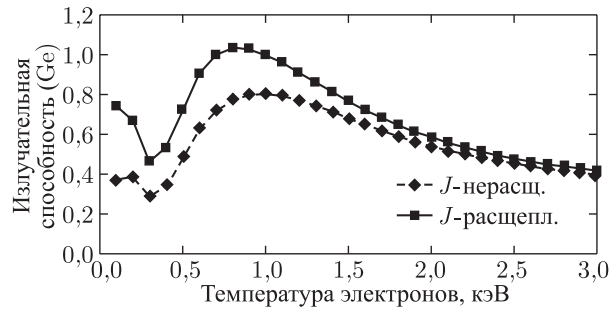


Рис. 27. Зависимость излучательной способности J [10^{14} Вт/см^3] от температуры T электронов в МСИ и НМСИ

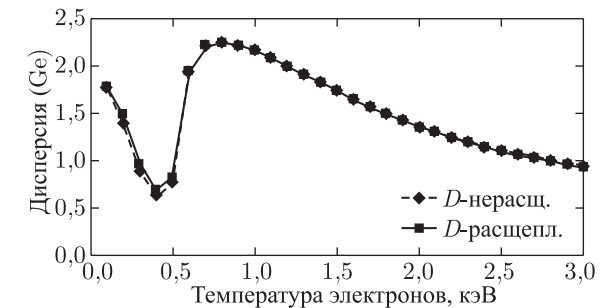


Рис. 28. Зависимость дисперсии D среднего заряда $\langle Z \rangle$ от температуры T электронов в МСИ и НМСИ

Результаты расчётов без учёта Оже процессов показывают:

— средний заряд плазмы $\langle Z \rangle$ и его дисперсия D в широком диапазоне Z элементов слабо различаются для моделей МСИ и НМСИ;

— интегральная излучательная способность J плазмы сильнее зависит от модели. Различие в J увеличивается с ростом Z . При уменьшении температуры электронов различие достигает 2-х раз;

— излучательная способность J горячей плазмы коррелирует с дисперсией D среднего заряда ионов. Максимум излучательной способности J достигается в условиях, когда оболочки ионов полузаполнены, минимум — при условиях, когда оболочки ионов заполнены почти полностью. Наибольший минимум излучательной способности J достигается в начале ионизации K -оболочек ионов;

— наиболее сильно оболочечные эффекты в излучательной способности J проявляются на глубоких оболочках, что, естественно, связано с соответствующим поведением потенциалов ионизации ($I \sim 1/n^2$).

По программе AVI-L рассчитывались неравновесные корреляции флуктуаций чисел заполнения, определяющие в приближении линейного шума эффективные статистические ширины линий и дисперсии ионного распределения. Расчёты показали, что эти величины в условиях НЕЛТР чувствительны к кинетическим константам. Искусственное выключение переходов между подоболочками с одинаковым главным квантовым числом в НМСИ существенно изменяет матрицу корреляций. Таким образом перемешивание подуровней электронных оболочек, отличающихся моментом, необходимо учитывать.

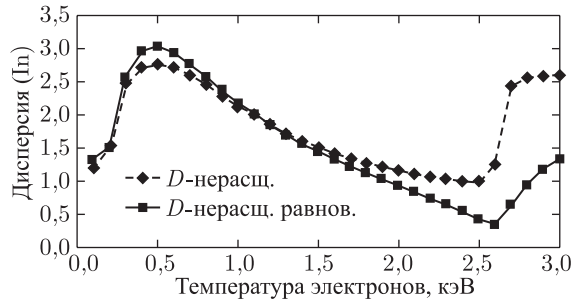


Рис. 29. Зависимость дисперсии D заряда $\langle Z \rangle$ от температуры T электронов в МСИ при учёте и без учёта динамических корреляций для In ($\rho = 0,002 \text{ г/см}^3$)

Влияние динамических корреляций на флуктуации средних чисел заполнения в условиях коронального равновесия также является большим. Величину эффекта можно проиллюстрировать на величине D . На рис. 29, 30 приведены значения дисперсии заряда ионов рассчитанные без учёта динамических корреляций и с учётом (матрица корреляций Ξ определялась из решения уравнения $A\Xi + \Xi A^+ + B = 0$ (245)). Видно, что динамические корреляции существенно сказываются на ширине

ионного распределения в условиях НЕЛТР. Из-за динамических корреляций в условиях НЕЛТР ширина ионного распределения (и статистические ширины линий) увеличивается. Приведённые результаты показывают важность учёта всех эффектов, влияющих на корреляции флуктуаций, поскольку в рамках приближения среднего иона именно эти эффекты определяют ширины линий и влияние реабсорбции линейчатого излучения на процессы формирования спектров в нелокальных задачах неравновесной радиационной газодинамики.

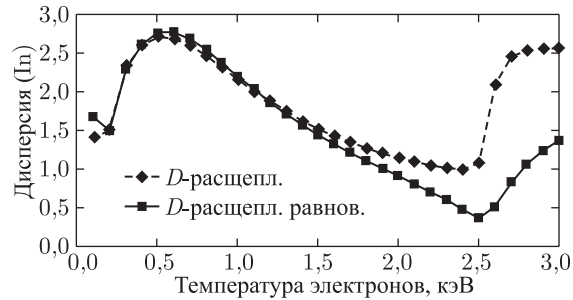


Рис. 30. Зависимость дисперсии D заряда $\langle Z \rangle$ от температуры T электронов в НМСИ при учёте и без учёта динамических корреляций для In ($\rho = 0,002 \text{ г/см}^3$)

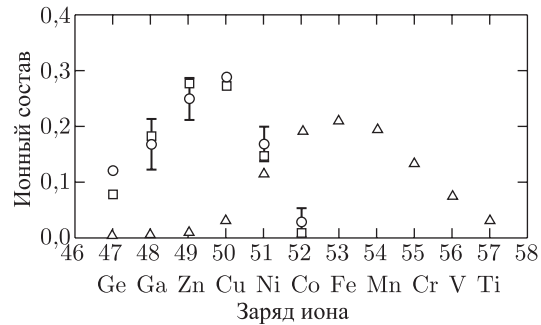


Рис. 31. Распределение ионов в плазме Au при $T = 2,2 \text{ кэВ}$ и $\rho = 0,004 \text{ г/см}^3$; кружочки — эксперимент

В работе (Foord et al., 2000) приведены результаты экспериментов по исследованию зарядового состава неравновесной оптически тонкой плазмы Au при температуре электронов $T = 2,2 \text{ кэВ}$ и плотности $\rho = 0,004 \text{ г/см}^3$ ($n_e = 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Эксперименты проведены на установке NOVA в ЛЛНЛ (США). Результаты экспериментов по распределению ионного состава, полученные с использованием методов рентгеновской спектроскопии с временным разрешением, приведены на рис. 31.

На рис. 31 приведены также результаты расчётов ионного состава в НЕЛТР (квадраты) и ЛТР (треугольники) приближениях по програм-

ме RIGEL, основанной на химических РСМ кинетики в суперконфигурационном подходе (Bar-Shalom, Oreg, 1996). Использование приближения МСИ для этого эксперимента рассмотрено в работах (Albritton, Wilson, 2000; Faussurier, Blancard, Berthier, 2001). В частности в работе (Faussurier, Blancard, Berthier, 2001) получено, что без учёта Оже процессов в МСИ средний заряд ионов равен $\langle Z \rangle \approx 51,43$, а при учёте Оже процессов $\langle Z \rangle \approx 49,32$. Аналогичные расчёты по программе AVI-L для среднего заряда $\langle Z \rangle$ и дисперсии ионного распределения D дают: $\langle Z \rangle \approx 52,66$, $D \approx 3,83$ (без Оже), $\langle Z \rangle \approx 48,51$, $D \approx 3,18$ (с учётом Оже процессов). Сравнение с данными эксперимента на рис. 31 показывает, что при НЕЛТР результаты расчётов в приближении МСИ, так же как и с химическими РСМ кинетики, согласуются.

II.6. Решение задачи Милна в приближении слетеровских МСИ при НЕЛТР

Классической задачей Милна, одной из основных в теории звёздных атмосфер, называется задача расчёта стационарного спектра выходящего рентгеновского излучения (РИ) из неподвижной полубесконечной среды, в которой источники энергии расположены далеко от границы (Зельдович, Райзер, 1966; Mihalas, 1982). Для исследования именно этой задачи в астрофизике были развиты физические приближения (ПЛТР, ЛТР, НЕЛТР), математические приближения при решении уравнений переноса излучения и РСМ кинетики плазмы (диффузионное, метод вероятностей вылета — антидиффузионное приближение, многогрупповое и др.) и модели сокращённой кинетики плазмы (UTA, STA, приближение МСИ). В настоящее время решение нелокальных задач переноса излучения в ЛТР и НЕЛТР приближениях получают с использованием различных численных методов (разностных, Монте-Карло, комбинированных). Ниже приведено численное решение задачи Милна для плоской однородной (по плотности) среды из Ge по программе CC-9 решения задач РГД и НРГД (Воинов и др., 1993; Gasparian et al., 1998). Расчёты проведены с РСМ кинетики в приближении слетеровских МСИ и с химическими РСМ кинетики для слетеровских МСИ (Воинов, Гаспарян, 2002). Цель расчётов — иллюстрация влияния РСМ кинетики на спектры РИ многозарядной плазмы и оценка точности приближения МСИ при расчёте переноса линейчатого излучения со статистическими контурами линий.

II.6.1. Обсуждение задачи Милна при НЕЛТР. В теории звёздных атмосфер спектр выходящего излучения в задаче Милна несёт важную информацию о составе фотосфер, темпера-

турных условиях и других. Расчёты спектров РИ проводятся как в приближении ЛТР, так и в приближении НЕЛТР. Эффекты НЕЛТР в формировании спектров РИ многозарядной плазмы хорошо известны в астрофизике. Основные из них для задачи Милна следующие (Mihalas, 1982):

- эффекты некогерентного рассеяния в dd- и dc-переходах, приводящие к тому, что за счёт рассеяния РИ выходит с больших оптических глубин и, таким образом, имеет большую интенсивность (теорема Эддингтона–Барбье);

- покровный эффект, состоящий в блокировке потока РИ в непрозрачных спектральных диапазонах dd-переходов и приводящий к увеличению потоков излучения в dc-континуумах;

- эффект Кэреля — локального минимума температуры вещества в глубине излучающего слоя и возрастание температуры на поверхности.

В астрофизических исследованиях эти эффекты в основном изучены для малозарядной плазмы, поскольку основным веществом звёздных фотосфер являются водород и гелий. Вместе с тем для ряда астрофизических задач (например, о спектре РИ на стадии взрыва сверхновых) и приложений, связанных с исследованием спектров РИ лабораторной и термоядерной плазмы, необходимо рассчитывать спектры РИ горячей плазмы более сложного состава. В многозарядной плазме проявление эффектов НЕЛТР при формировании спектров РИ также может быть достаточно заметным.

Корректный расчёт спектров РИ, особенно линейчатого излучения, весьма трудоёмок, поскольку требует использования в расчётах НРГД детальных (спектроскопических) баз данных для РСМ кинетики плазмы и сложных контуров линий. В то же время качественные особенности эффектов НЕЛТР можно исследовать на достаточно грубых РСМ кинетики — в приближении слетеровских МСИ. К частности, в приближении МСИ можно исследовать влияние эффектов НЕЛТР на крупнозернистую структуру спектра РИ в континуумах для задачи Милна.

Следует отметить, что оценка роли эффектов НЕЛТР в оптически тонкой плазме при низкой плотности достаточно проста. Действительно, в оптически тонкой плазме с толщиной, меньшей пробега фотонов на всех частотах, плотность собственного излучения мала и не влияет на кинетику заселенностей уровней ионов. Поэтому для оценки влияния эффектов НЕЛТР на интегральную излучательную способность плазмы и спектр РИ можно использовать локальные РСМ кинетики. При нулевой плотности излучения эффект нарушения ЛТР оценивается по отношению интенсивности столкновительных и радиационных процессов в рекомбинационных процессах. Поскольку частота прямых и обратных столкновительных процессов пропорциональна плотности электронов, а частота

спонтанных радиационных процессов от плотности не зависит, при достаточно низкой плотности интенсивность радиационных процессов в процессах рекомбинации преобладает, детальное равновесие в реакциях сильно нарушается и плазма находится в условиях НЕЛТР. Предел стационарного состояния «открытой» оптически тонкой плазмы при низких плотностях называется корональным пределом. В состоянии коронального равновесия возбуждение уровней происходит в столкновениях с электронами, а девозбуждение — за счёт радиационных процессов. В состоянии коронального равновесия ионный состав плазмы не зависит от плотности (отношение скорости ионизации к скорости фоторекомбинации — функция только температуры). Высвечиваемая энергия излучения определяется заселенностями возбуждённых состояний (которые ниже равновесных) и пропорциональна плотности плазмы (частоте электронных ударов).

В задаче Милна оценку влияния эффектов НЕЛТР на спектр РИ сделать сложнее. В этой задаче при переносе энергии излучением в инертной среде выполняются условия лучистого равновесия, когда локально поглощённая энергия излучения равна локально излучённой энергии. В случае среды с постоянным коэффициентом поглощения и испускания излучения («серая» среда) интегральное условие энергетического баланса приводит к тому, что температуры среды и излучения равны. Поэтому в серой поглощающей среде нарушения ЛТР приближения быть не может (при любом отношении частот столкновительных процессов к частотам радиационных процессов).

ЛТР приближение хорошо выполняется в задаче Милна и для реальной «несерой» среды с зависящим от энергии фотонов коэффициентом фотопоглощения, но не везде, а в глубоких слоях среды, в которых плотность излучения близка к равновесной. В этих условиях принцип детального равновесия выполняется в каждом канале реакций (при любой плотности плазмы). Однако вблизи границы, где спектр излучения не изотропен и существенно отличается от равновесного из-за вылета квантов в вакуум, нарушение ЛТР возможно и при высокой плотности излучения (в отличие от состояния коронального равновесия, где нарушение ЛТР происходит при низкой плотности излучения). Естественно, что для нарушения ЛТР условие преобладания частот радиационных столкновений над частотами ударных процессов остаётся при этом необходимым.

Прежде чем переходить к численным расчётам при НЕЛТР, обсудим влияние рассеяния на спектр выходящего РИ в задаче Милна. Рассмотрим среду с постоянным коэффициентом поглощения и постоянным сечением когерентного рассеяния излучения (ε — отношение сечения рассеяния

к полному сечению). Задача состоит в решении уравнения переноса ($B_\nu(T)$ — функция Планка) с интегральным условием постоянства потока излучения:

$$L I_\nu = S_\nu - I_\nu, \quad S_\nu = \varepsilon B_\nu + (1 - \varepsilon) J_\nu, \quad (267)$$

$$F(\tau) = \int F_\nu d\nu = \frac{1}{2} \int \int \mu I_\nu d\mu d\nu = \text{const}.$$

Это условие лучистого равновесия эквивалентно следующему: $\int B_\nu d\nu = \int J_\nu d\nu$. В диффузионном приближении для интенсивности излучения решение задачи Милна имеет вид

$$-\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{dJ_\nu}{d\tau} \right) = \varepsilon (B_\nu - J_\nu),$$

$$F = \int F_\nu d\nu = -F_0, \quad B \equiv \int B_\nu d\nu, \quad J \equiv \int J_\nu d\nu,$$

$$\frac{1}{3} \frac{dJ}{d\tau} = F_0 \equiv \frac{\bar{F}}{4\pi} \equiv \frac{1}{4\pi} \frac{c\sigma T_{\text{эф}}^4}{4},$$

$$J(\tau) = 2F_0 \left(1 + \frac{3\tau}{2} \right) = B(\tau) = \frac{c\sigma}{4\pi} T^4(\tau), \quad (268)$$

$$(F_0 > 0),$$

$$T^4(\tau) = T_{\text{эф}}^4 \frac{1}{2} \left(1 + \frac{3\tau}{2} \right) \equiv T_0^4 \left(1 + \frac{3\tau}{2} \right),$$

$$T_0 = 0,841 \cdot T_{\text{эф}}.$$

Подстановка известной зависимости температуры $T(t)$ в первое уравнение (268) позволяет выразить спектр выходящего потока излучения через функцию Грина этого уравнения ($B_\nu^w(T)$ — функция Вина):

$$-F_\nu(\tau) = \frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \int_0^\infty G(\tau, \tau_0) \varepsilon B_\nu(T(\tau_0)) d\tau_0,$$

$$B_\nu \approx B_\nu^w \approx \frac{a}{6} \nu^3 \cdot e^{-\frac{\nu}{T(\tau)}} \quad (269)$$

$$J_\nu(\tau) = \int_0^\infty G(\tau, \tau_0) \varepsilon B_\nu(\tau_0) d\tau_0.$$

Для оценки зависимости спектра РИ от параметра ε рассмотрим диффузионное приближение с упрощённым граничным условием обращения интенсивности излучения в нуль на границе (а не на экстраполированной длине): $J_\nu(0) = 0$. Несложные вычисления показывают, что в этом случае

$$G(\tau, \tau_0) =$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2\sqrt{3\varepsilon}} e^{-\sqrt{3\varepsilon}\tau_0} \left[e^{\sqrt{3\varepsilon}\tau} - e^{-\sqrt{3\varepsilon}\tau} \right], & \text{при } \tau < \tau_0, \\ \frac{3}{2\sqrt{3\varepsilon}} e^{-\sqrt{3\varepsilon}\tau} \left[e^{\sqrt{3\varepsilon}\tau_0} - e^{-\sqrt{3\varepsilon}\tau_0} \right], & \text{при } \tau > \tau_0; \end{cases} \quad (270)$$

пространственная зависимость температуры от оптической глубины есть:

$$J(\tau) = B(\tau) = F_0 3\tau = aT^4(\tau) \equiv 3a \cdot T_*^4 \cdot \tau, \\ T^4(\tau) = T_*^4 \cdot 3\tau,$$

а спектральный поток выходящего излучения даётся интегралом

$$F_\nu(0) = -\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \int_0^\infty G(\tau, \tau_0) \varepsilon B_\nu(\tau_0) d\tau_0|_{\tau=0} = \\ = -a\varepsilon \int_0^\infty \frac{\nu^3}{6} e^{-\frac{\nu}{T(\tau_0)}} e^{-\sqrt{3\varepsilon} \tau_0} d\tau_0 \\ - \int F_\nu(0) d\nu = 3F_0 \varepsilon \int_0^\infty \tau_0 e^{-\sqrt{3\varepsilon} \tau_0} d\tau_0 = \\ = F_0 \int_0^\infty z e^{-z} dz = F_0 = aT_*^4. \quad (271)$$

Вычисление интеграла в (271) методом перевала даёт

$$-F_\nu(0) = a\varepsilon \int_0^\infty \frac{\nu^3}{6} e^{-\frac{\nu}{T_*(3\tau_0)^{1/4}}} e^{-\sqrt{3\varepsilon} \tau_0} d\tau_0 \approx \\ \approx a\varepsilon \frac{\nu^3}{6} \left(\frac{\nu}{T_*}\right)^{0,4} \frac{1,05}{\varepsilon^{0,45}} \cdot \exp\left(-1,48 \left(\frac{\nu}{T_*}\right)^{0,8} \varepsilon^{0,1}\right), \\ - \int F_\nu(0) d\nu = aT_*^4 \frac{1,05}{(52)^{5,56}} \int_0^\infty x^{4,5} e^{-x} dx = \\ = aT_*^4 \frac{1,05 \cdot \Gamma(225)}{(52)^{5,56}} \approx 1,06 \cdot aT_*^4. \quad (272)$$

Максимум спектра (272) достигается при $\nu^{\max} \approx 3,74 \cdot T_* \cdot \varepsilon^{-1/8}$. Приведённая оценка показывает, что когерентное рассеяние увеличивает жёсткость спектра выходящего излучения — за счёт диффузии квантов с больших глубин (профиль температуры не зависит от ε). При этом основной вклад в эту часть спектра дают источники на расстоянии $\tau^* \approx 0,47/\sqrt{\varepsilon} \sim 1/\sqrt{3\varepsilon}$ от границы, называемом длиной термализации излучения (этот же вывод следует из рассмотрения спектральных моментов уравнений (268)). Учёт более точных граничных условий в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ не меняет этих зависимостей. Сходная с планковской форма спектра РИ в задаче Милна для серой среды подсказывает приближённый метод решения этой задачи, основанный на интерполяции реального спектра РИ планковским

с эффективной температурой излучения (метод используется в трёхтемпературной газодинамике).

Для не серой среды аналитических решений задачи Милна не существует, поскольку интегральное условие лучистого равновесия становится нелинейным. В этом случае качественное исследование влияния когерентного рассеяния на спектр выходящего РИ можно провести, рассчитывая профиль температур в приближении ПЛТР с усреднёнными росселандовыми пробегами излучения и оценивая спектр РИ по линейному уравнению диффузии (268). В плазме росселандов пробег растёт с температурой, что приводит к монотонному росту температуры при увеличении оптической глубины.

Оценка спектра наиболее проста в случае, когда сечение поглощения фотонов существенно превышает сечение рассеяния. Поскольку фотоны «выходят с одного пробега», то на порогах континуумов спектр выходящего РИ испытывает скачки, обусловленные скачками коэффициентов фотопоглощения. При этом за порогом, где сечение существенно выше, чем под порогом, фотоны выходят из области меньших температур. Поэтому скачок спектра РИ за порогом континуумов отрицательный. При ЛТР особенно сильны провалы спектра в области линий, поскольку в линиях пробеги фотонов малы и спектр в области линий формируется поверхностной температурой. Отметим здесь, что условие лучистого равновесия по форме близко к интегральному условию стационарности населённости уровней в моделях без ЛТР. Поэтому математически задача Милна близка к задаче переноса излучения с некогерентным рассеянием в изотермической среде для РСМ кинетики модельной среды, состоящей из двухуровневых атомов с одной линией.

При некогерентном рассеянии для серой среды в задаче Милна вместо уравнений (268) требуется решить следующие уравнения (B_i , M_i — спектральные моменты интенсивности излучения):

$$-\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{dJ_\nu}{d\tau} \right) = \varepsilon (B_\nu - J_\nu) + (1-\varepsilon) \left[\frac{M_{-1}}{B_{-1}} B_\nu - J_\nu \right], \\ F_\nu^+ = \frac{J_\nu}{4} + \frac{F_\nu}{2} = 0, \\ B_{-1} = \int \frac{\sigma_\nu B_\nu}{\nu} d\nu = \sigma_0 \int \frac{B_\nu}{\nu} d\nu, \\ M_{-1} = \int \frac{\sigma_\nu J_\nu}{\nu} d\nu = \sigma_0 \int \frac{J_\nu}{\nu} d\nu, \\ -\frac{1}{3} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{dJ}{d\tau} \right) = \varepsilon (B - J) + (1-\varepsilon) \left[\frac{M_{-1}}{B_{-1}} B - J \right] = \\ = 0 \quad \Rightarrow \quad J = 2F_0 \left(1 + \frac{3}{2} \tau \right), \quad (273)$$

с дополнительным условием лучистого равновесия на интегральный поток излучения. Некогерентное рассеяние влияет на спектр РИ не только «косвенным» способом — через тепловое сопротивление потоку, но и более непосредственно — за счёт изменения источников излучения. Условие лучистого равновесия теперь не имеет простой формы $B = J$, и уравнения (273) аналитически не решаются. В отличие от случая когерентного рассеяния (см. (268)) интеграл столкновений в правой части уравнений (273) содержит спектральные моменты интенсивности, что приводит к тому, что задача Милна даже для серой среды с постоянным сечением некогерентного рассеяния становится нелинейной. Моменты уравнений (273) зацепляются (в данном простейшем примере зацепляются два момента), и решение уравнений в замкнутой форме получить не удаётся. Анализ показывает, что особенность некогерентного рассеяния — разброс фотонов по энергиям (в пределах «контура» линии) в каждом акте рассеяния, независимо от энергии рассеиваемого фотона (отсутствие памяти), вообще говоря, ослабляет проявление спектральных эффектов при рассеянии в серой среде.

Реальная зависимость сечений некогерентного рассеяния фотонов, являющегося суммой по dd- и dc-процессам, в плазме далека от серой. Влияние рассеяния на изменение спектра выходящего излучения зависит от степени когерентности рассеяния и отношения ε_ν сечения истинного поглощения (для плазмы — тормозного) к полному сечению, которое в горячей плазме существенно зависит от частоты фотонов и в широком диапазоне условий определяется сечением фотоионизации и поглощением в линиях. Анализ «несерых» моделей звёздных атмосфер при НЕЛТР показывает, что кинетические эффекты в задаче Милна в зависимости от условий (плотность, температура, состав) могут существенно менять спектр потока выходящего излучения по сравнению с расчётами спектра в приближении ЛТР (Mihalas, 1982). При отсутствии ЛТР «контроль» переноса излучения интегральным условием лучистого равновесия действует одновременно с дополнительным «контролем» интегральными условиями статистического равновесия населённостей. При этом величина скачка интенсивности выходящего РИ на порогах континуумов может как превышать, так и быть меньше значения, рассчитанного в ЛТР приближении.

II.6.2. Влияние линий (dd- и dc-переходов) при НЕЛТР на спектр РИ. Обсудим влияние dc-переходов на формирование спектра РИ в задаче Милна. Будем интересоваться жёстким хвостом спектра выходящего РИ в условиях, когда он формируется излучением одного континуума и содержит относительно небольшую долю энергии. В этих условиях

пространственный профиль температур в плазме в основном формируется потоком излучения под порогом континуума. Поскольку сечение фотопоглощения в континууме велико в случае ЛТР за порогом континуума в спектре образуется отрицательный скачок, обусловленный выходом квантов из поверхностных слоёв с более низкой температурой, чем под скачком. При этом в случае ЛТР очевидно, что влияние небольшого числа линий не изменит спектра континуумов — при условии, что суммарная ширина линий много меньше интегральной ширины спектра РИ, масштаб которой определяется эффективной температурой излучения. В пределе нулевых ширин линий при ЛТР их влияние на непрерывную часть спектра РИ исчезает.

Для анализа эффектов НЕЛТР предположим, что пространственный профиль температуры плазмы при учёте некогерентного характера рассеяния фотонов в процессах фотопоглощения не изменяется. В «двухуровневой» РСМ кинетики плазмы уравнение переноса имеет вид

$$\begin{aligned} LI_\nu = & \chi_{a\nu} (B_\nu - I_\nu) + \sigma_{1\nu} n_1 \left(\frac{n_z n_1^*}{n_1 n_z^*} B_\nu - I_\nu \right) + \\ & + \sigma_{2\nu} n_2 \left(\frac{n_z n_2^*}{n_2 n_z^*} B_\nu - I_\nu \right) + \\ & + \sigma_{12} n_1 \left(\frac{n_2 n_1^*}{n_1 n_2^*} B_\nu - I_\nu \right) + \chi_k \left(\frac{1}{2} \int I_\nu d\mu - I_\nu \right). \end{aligned} \quad (274)$$

В (274) источники и коэффициенты поглощения явно выражены из решения стационарных уравнений РСМ кинетики:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & -n_1(R_{1c} + C_{1c} + R_{12} + C_{12}) + \\ & + n_2 \left(\frac{n_1^*}{n_2^*} \right) (R_{12}^* + C_{12}) + n_z \left(\frac{n_1^*}{n_z^*} \right) (R_{1c}^* + C_{1c}) = 0, \\ \frac{dn_2}{dt} = & -n_2(R_{2c} + C_{2c} + R_{12} + C_{12}) - \\ & - n_2 \left(\frac{n_1^*}{n_2^*} \right) (R_{12}^* + C_{12}) + n_z \left(\frac{n_2^*}{n_z^*} \right) (R_{2c}^* + C_{2c}) = 0, \end{aligned} \quad (275)$$

$$n_1 + n_2 + n_z = n_0,$$

а величины со звёздочками относятся к равновесным значениям концентраций и скоростей радиационных процессов (при текущей неравновесной концентрации электронов). В упрощённой модели

с одним континуумом уравнение переноса излучения (274) за порогом имеет вид

$$\begin{aligned} LI_\nu &= \chi_{a\nu} (B_\nu - I_\nu) + \sigma_{1\nu} n_1^* \left(\frac{n_z}{n_z^*} B_\nu - \frac{n_1}{n_1^*} I_\nu \right) \approx \\ &\approx \chi_{a\nu} (B_\nu - I_\nu) + \sigma_{1\nu} n_1^* \left(B_\nu - \frac{R_{1c}^*}{R_{1c}} I_\nu \right), \\ \frac{n_1}{n_1^*} &= \frac{n_z}{n_z^*} \frac{R_{1c}^* + C_{1c}}{R_{1c} + C_{1c}} \approx \frac{n_z}{n_z^*} \frac{R_{1c}^*}{R_{1c}} \approx \frac{R_{1c}^*}{R_{1c}}. \end{aligned} \quad (276)$$

В (276) пренебрегается столкновительными процессами и считается, что относительная населённость верхнего уровня (если n_1 — населённости [H]-ионов, то n_z — концентрация голых ядер) близка к единице. Резкая и ограниченная зависимость сечения фотопоглощения от энергии ($\sigma_{1\nu} \sim \vartheta(\nu - \nu_1)/\nu^3$), при которой вероятность рассеяния фотонов в актах фотоионизации — фоторекомбинации в далёкие участки спектра невелика, делает характер некогерентного рассеяния в континуумах близким к когерентному. Для когерентного рассеяния можно воспользоваться диффузионным приближением для средней (по углу) интенсивности излучения J_{ν_1} на пороге ($\nu = \nu_1$), которая в этом приближении определяет частоту рассеивающих столкновений:

$$\begin{aligned} R_{1c} &\sim \int_{\nu_1}^{\infty} \frac{\sigma_\nu J_\nu}{\nu} d\nu \sim \text{const} \cdot J_{\nu_1}, \\ R_{\nu c}^* &\sim \int_{\nu_1}^{\infty} \frac{\sigma_\nu B_\nu}{\nu} d\nu \sim \text{const} \cdot B_{\nu_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} LI_{\nu_1} &= \chi_{a\nu_1} (B_{\nu_1} - I_{\nu_1}) + \sigma_{1\nu_1} n_1^* \left(B_{\nu_1} - \frac{B_{\nu_1}}{J_{\nu_1}} I_{\nu_1} \right), \\ \varepsilon_{\nu_1} &= \frac{\chi_{a\nu_1}}{\chi_{a\nu_1} + \sigma_{1\nu_1} n_1^*} \ll 1, \quad \frac{dF_{\nu_1}}{dx} = \chi_{a\nu_1} (B_{\nu_1} - J_{\nu_1}), \\ \langle l^2 \rangle \frac{1}{3} \frac{dJ_{\nu_1}}{dx} &= - \left(\chi_{a\nu_1} + \sigma_{1\nu_1} n_1^* \frac{B_{\nu_1}}{J_{\nu_1}} \right) F_{\nu_1}. \end{aligned} \quad (277)$$

Приведённые уравнения можно более корректно обосновать, рассматривая моментные уравнений для плотности потока фотонов ($N_{\nu_1} = \int_{\nu_1}^{\infty} \frac{F_\nu}{\nu} d\nu$) и условие расщепления спектральных моментов потока излучения «росселандова» типа. При этом множитель $\langle l^2 \rangle$ зависит от температуры и при $\nu_1/T \rightarrow \infty$ стремится к 1 (при $\nu_1/T = 5$ $\langle l^2 \rangle = 3.5$). Из уравнений (277) видно, что в глубине среды, когда интенсивность излучения на пороге равновесна, можно полагать $J_{\nu_1} = B_{\nu_1}$, и диффузионные уравнения (277) описывают чисто когерентное рассеяние излучения пороговой

частоты. Если бы это выполнялось везде вплоть до границы, то интенсивность излучения на пороге определялась бы источником планковского излучения на глубине термализации L_t :

$$\begin{aligned} L_t &\sim (\chi_{a\nu_1} (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{1\nu_1} n_1^*))^{-1/2} = \\ &= (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{1\nu_1} n_1^*)^{-1} / \sqrt{\varepsilon_{\nu_1}} = (\chi_{a\nu_1})^{-1} \sqrt{\varepsilon_{\nu_1}}. \end{aligned}$$

Эта глубина меньше в $\sim \sqrt{\varepsilon_{\nu_1}}$ раз, чем глубина, на которой формируется спектр излучения перед порогом, $L_a \sim (\chi_{a\nu_1})^{-1}$, поэтому скачок интенсивности на границе сохраняется. Однако величина скачка существенно меньше, чем в случае ЛТР, при котором спектр определяется источником планковского излучения на меньшей глубине,

$$L_{\text{LTR}} \sim (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{1\nu_1} n_1^*)^{-1} = (\chi_{a\nu_1})^{-1} \varepsilon_{\nu_1},$$

равной пробегу фотонов с пороговой частотой. Поэтому в условиях НЕЛТР отрицательный скачок интенсивности излучения за порогом континуума меньше, чем при ЛТР. Знание интегральных членов в уравнении переноса делает возможным определение спектра РИ при решении линейного уравнения (276). При ожидаемом увеличении пороговой интенсивности поглощение излучения, при его распространении с глубины термализации к свободной поверхности, должно уменьшаться, и оба эффекта — увеличение источников и уменьшение поглощения, действуют в одну сторону. Численные расчёты подтверждают эти выводы.

Обобщение модели одного континуума на ряд не взаимодействующих континуумов тривиально: ситуация остаётся такой же для каждого континуума в отдельности. При учёте взаимодействия континуумов в уравнения переноса пороговой интенсивности для «нижних» континуумов войдут «верхние», что будет описывать эффект «дробления» фотонов.

Рассмотрим случай двухуровневой модели ионов, в которой есть два континуума (лаймановский и бальмеровский), связанные резонансным dd-переходом. В когерентном приближении рассмотрение этой задачи сведётся к анализу решения трёх уравнений переноса типа (277) для J_{ν_1} , J_{ν_2} , $J_{\nu_{12}}$, в которых пороговые интенсивности связаны двумя кинетическими уравнениями из условия стационарности населённостей уровней. Система уравнений нелинейна, и её анализ громоздок. Даже в пространственно однородном изотермическом случае, когда такая модель описывает эффекты дробления фотонов, при условии сохранения их числа, уравнения нелинейны и громоздки для анализа. Поэтому рассмотрим более простую модель, в которой верхний уровень предполагается равновесным, и сохранена только связь уровней за счёт dd-перехода. Дальнейшее упрощение состоит в использовании приближения

Бибермана–Холстейна (Биберман, 1947; Holstein, 1950) для учёта переноса резонансного излучения. Уравнение переноса и кинетики нижнего уровня в этом приближении имеет вид

$$\begin{aligned} LI_\nu &\approx \chi_{a\nu} (B_\nu - I_\nu) + \sigma_{2\nu} n_2^* (B_\nu - I_\nu) + \\ &+ \sigma_{1\nu} n_1^* \left(B_\nu - \frac{(R_{1c}^* + R_{12}^* \vartheta)}{R_{1c}} I_\nu \right), \\ n_1 R_{1c} &= n_1^* R_{1c}^* + n_2^* A_{21} \vartheta = n_1^* (R_{1c}^* + R_{12}^* \vartheta), \\ A_{21} &= \frac{n_1^*}{n_2^*} R_{12}^*. \end{aligned} \quad (278)$$

В (278) введено обозначение A_{21} — для скорости спонтанного распада верхнего уровня и $\vartheta(\tau_{12})$ — для вероятности вылета резонансных квантов из среды, зависящей от оптической глубины τ_{12} в центре линии и контура сечения поглощения. Кроме того, учтены источники излучения (в данных предположениях — равновесные) на верхнем уровне. Теперь для интенсивности на пороге вместо (277) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{dF_{\nu_1}}{dx} &= (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{2\nu_1} n_2^*) (B_{\nu_1} - J_{\nu_1}) - \\ &- \sigma_{1\nu_1} n_1^* \vartheta \frac{R_{12}^*}{R_{1c}^*} B_{\nu_1}, \\ \langle l^2 \rangle \frac{1}{3} \frac{dJ_{\nu_1}}{dx} &= - \left(\chi_{a\nu_1} + \sigma_{2\nu_1} n_2^* + \right. \\ &+ \left. \sigma_{1\nu_1} n_1^* \frac{B_{\nu_1}}{J_{\nu_1}} \left(1 + \vartheta \frac{R_{12}^*}{R_{1c}^*} \right) \right) F_{\nu_1}, \\ \frac{R_{12}^*}{R_{1c}^*} &= \left(\int \frac{\sigma_{12}}{\nu} B_\nu d\nu \right) \left(\int \frac{\sigma_{1c}}{\nu} B_\nu d\nu \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (279)$$

Видно, что учёт гибели резонансных квантов эффективно проявляется в уменьшении излучения источника (в рассматриваемом случае — тормозного и в бальмеровском континууме) и в увеличении поглощения пороговой интенсивности, что происходит из-за увеличения населённости нижнего уровня при дополнительном фоторекомбинационном потоке с верхнего уровня за счёт dd-переходов. Для крамеровской зависимости сечения фотопоглощения ($\sigma_{1\nu} \sim \vartheta(\nu - \nu_1)/\nu^3$) и вероятности вылета резонансных квантов при гауссовом контуре линий имеем (лаймановский dc-континуум, фотоионизация K -оболочки):

$$\begin{aligned} \frac{R_{12}^*}{R_{1c}^*} &\approx f_{12} \cdot 3 \frac{\nu_{12}^2}{\nu_1^2} e^{\nu_2/T}, \\ \vartheta_{12} = \vartheta(\tau_{12}) &\approx \frac{0,922}{4\tau_{12} \sqrt{\ln(\tau_{12}/\sqrt{\pi})}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(\tau_{12}) &\equiv \frac{\sigma_{1\nu_1} n_1^*}{\sigma_{2\nu_1} n_2^*} \frac{R_{12}^*}{R_{1c}^*} \vartheta_{12} \approx e^{\nu_1/T} \frac{f_{12} \cdot 27}{2} \vartheta_{12} \approx \\ &\approx 5,6 \cdot e^{\nu_1/T} \vartheta_{12}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dF_{\nu_1}}{dx} &= (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{2\nu_1} n_2^* (1 - \delta)) B_{\nu_1} - \\ &- (\chi_{a\nu_1} + \sigma_{2\nu_1} n_2^*) J_{\nu_1}. \end{aligned} \quad (280)$$

Численные оценки величин в формуле (280) показывают, что учёт рекомбинационных потоков с верхнего уровня может существенно уменьшить интенсивность источников излучения и уменьшить длину термализации континуума. Действительно, интенсивность этих процессов, описываемых в (279) в приближении Бибермана–Холстейна, зависит от вероятности вылета (или гибели в процессах поглощения) резонансных квантов. Последняя величина зависит от числа пробегов резонансного излучения на длине термализации континуума. Если введённое в (280) отношение δ приближается к единице, то источники излучения (тормозные и фоторекомбинационные на верхних уровнях) в области континуума эффективно снижаются, а выходящее излучение уменьшается приближённо в $\sim (1 - \delta)$ раз. При этом фотоны, рождённые в глубоких горячих областях плазмы за порогом континуума, за счёт эффекта дробления фотонов в процессах некогерентного рассеяния «перерабатываются» в линии и континуумы с меньшей энергией. Образующиеся резонансные кванты либо выносятся из плазмы, либо участвуют в дальнейших процессах термализации при энергиях меньших пороговой. Для доплеровского механизма уширения линий, как показывают оценки, величина $\delta \ll 1$ на длине термализации континуума, и влияние линий не должно быть существенным при формировании излучения в лаймановском континууме. Для выполнения условия $\delta \sim 1$, при котором линии существенно ослабляют излучение континуума, вероятность вылета (гибели) резонансных квантов на длине термализации континуума должна увеличиться на длине пробега фотонов континуума до значений $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} . Это условие может осуществиться при увеличении ширины линии, несмотря на относительно большое число пробегов резонансного излучения на длине термализации. При этом ширина спектра резонансного излучения остаётся малой по сравнению с пороговой энергией континуума и на условие лучистого равновесия практически не влияет.

Таким образом, качественное рассмотрение одной линии и одного континуума для химической РСМ кинетики показывает, что в отличие от случая ЛТР, в условиях НЕЛТР возможно существенное изменение излучения континуума за счёт dd-переходов для узких линий. Влияние линий

при некогерентном рассеянии излучения в континуумах (без учёта столкновительных процессов) проявляется в эффекте снижения интенсивности источников равновесного излучения в континуумах за счёт дробления фотонов континуума на более мягкие резонансные кванты и в уменьшении длины термализации континуумов. Этот же вывод можно получить на базе двухуровневой модели (274), (275) в диффузионном приближении (277), анализируя уравнения переноса излучения для потоков $F_{\nu 1}$, $F_{\nu 2}$, $F_{\nu 12}$. Оценки параметра δ показывают, что зависимость выхода излучения в континууме от ширины резонансной линии более сильна для излучения бальмеровского континуума (фотоионизация с L -оболочки), чем для лаймановского. Этот вывод подтверждается в численных расчётах.

Рассмотрение можно обобщить, рассматривая в химических РСМ взаимодействие континуумов и линий разных ионов. При учёте континуумов (фотопоглощении с одинаковых оболочек) в задаче Милна, благодаря сильному перекрытию сечений фотоионизации ионов, можно обосновать приближение МСИ: показать, что оно удовлетворительно описывает эффект некогерентного рассеяния в нелокальном переносе излучения. Для линий ситуация сложнее, поскольку пересечение контуров множества линий переходов $i \rightarrow j$ в разных ионах может существенно нарушаться, а точность приближения МСИ зависит от степени перекрытия контуров.

Приведённые оценки не учитывали многих факторов: влияния столкновений, изменения ионного состава, влияния комптоновского рассеяния, обратного влияния эффектов дробления фотонов при некогерентном рассеянии на температуру и других. Роль этих факторов оценивается в численных расчётах с реалистичными РСМ кинетики. Эффект дробления фотонов в неравновесной низкоплотной плазме (теорема Росселанда) для оптически тонкой плазмы, облучаемой извне, широко изучен в астрофизических задачах при исследованиях формирования линейчатого излучения в коронах звёздных атмосфер под действием фотосферного излучения. В основном благодаря этому эффекту в спектрах звёзд наблюдаются эмиссионные линии, а не только абсорбционные (фраунгоферовы) линии поглощения.

II.6.3. Численное решение задачи Милна в приближении слетеровских МСИ и с химическими РСМ кинетики. В программе СС-9 решения задач РГД и НРГД реализованы различные типы РСМ кинетики плазмы, в частности:

— химические РСМ кинетики идеальной плазмы с описанием атомных данных для слетеровских МСИ;

— РСМ кинетики в приближении слетеровских МСИ.

Реализация в рамках одной численной методики различных физических приближений и РСМ кинетики удобна для сравнительной оценки точности расчётов. Приведённые ниже расчёты с химическими РСМ кинетики и в приближении МСИ используют атомные данные для водородоподобных слетеровских моделей ионов (см. Приложение 1).

В задаче Милна основным расчётным параметром является спектр выходящего РИ при заданном интегральном потоке излучения $F' = 0,25c\sigma(T_{\text{эф}})^4 \approx (T_{\text{эф}})^4 \cdot 10^{17} [\text{Вт/см}^2]$. Приведём решение этой задачи по программе СС-9 с РСМ кинетики в приближении МСИ для однородной плазмы Ge, при плотности $\rho = 0,001 \text{ г/см}^3$, в условиях относительно низких температур, когда жёсткая часть спектра РИ определяется бальмеровским континуумом. На рис. 32–34 приведены профили температуры $T(x)$ и средней заселённо-

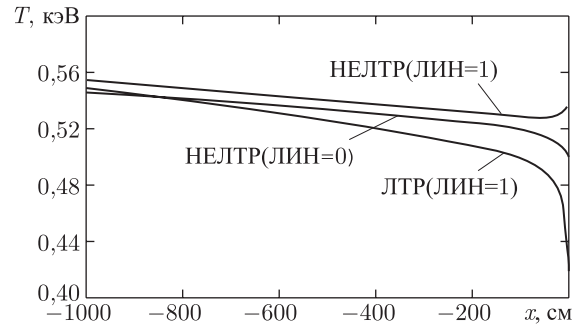


Рис. 32. Зависимость температуры T вещества от глубины x в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001 \text{ г/см}^3$). $T_{\text{эф}} = 0,5584 \text{ кэВ}$

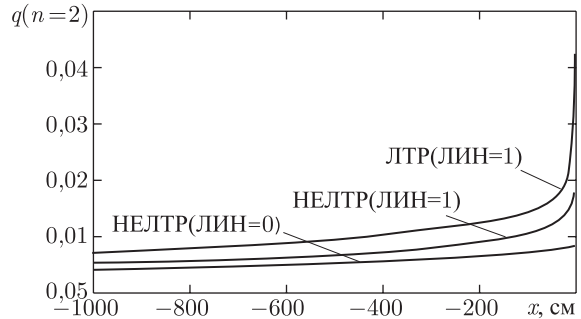


Рис. 33. Зависимость заселённости второй оболочки $q(n=2)$ от глубины x в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001 \text{ г/см}^3$). $T_{\text{эф}} = 0,5584 \text{ кэВ}$

сти $q_2(x)$ второй оболочки ионов в зависимости от глубины и спектр $F_{\nu}(0)$ потока выходящего РИ на границе плазмы для задачи с эффективной температурой излучения $T_{\text{эф}} = 0,5584 \text{ кэВ}$. Рас-

чёты проведены в ЛТР и НЕЛТР постановках с учётом линий dd-переходов (ЛИН = 1) и без учёта (ЛИН = 0). Профили температур иллюстрируют эффект Кэреля — эффект локального минимума температуры вещества в глубине излучающего слоя и возрастание поверхностной температуры при учёте линий (рис. 32). Профили заселенностей $q_2(x)$ (рис. 33) показывают, что вблизи поверхности условия ЛТР сильно нарушены. При этом включение линий со статистическими контурами МСИ при НЕЛТР заметно изменяет решение (граничные заселённости увеличиваются примерно в 2 раза). Отличие граничных заселенностей

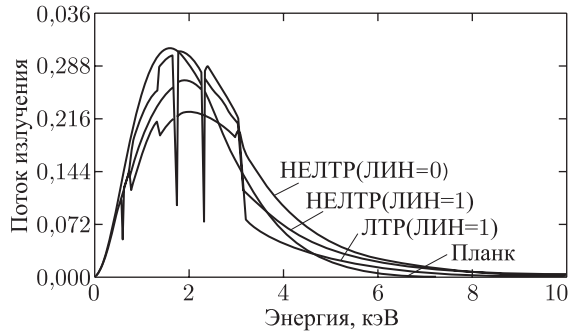


Рис. 34. Спектр выходящего потока излучения $F_\nu(0)$ [10^{16} Вт/см² кэВ стерад] при $x = 0$ в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³). $T_{эф} = 0,5584$ кэВ

при НЕЛТР от ЛТР составляет ~ 3 – 7 раз. Это отличие обусловлено эффектами некогерентного рассеяния фотонов. Спектр излучения в районе бальмеровского континуума (рис. 34) заметно реагирует на кинетику населённости: поток $F_\nu(0)$ на пороге континуума ($\nu_2 \approx 3$ кэВ) при НЕЛТР увеличивается в $\sim 1,3$ раза при статистических контурах линий, и в $\sim 1,8$ раз при «выключении» линий (ЛИН = 0). В рассмотренном случае как в приближении ЛТР, так и НЕЛТР в районе линий реализуются абсорбционные спектры РИ.

В расчётах с РСМ кинетики в приближении МСИ статистические ширины линий превышают доплеровские в ~ 100 раз (см. рис. 35). Причина этого в том, что в приближении МСИ статистический контур описывает «оглающую» множества линий одной серии разных ионов. Для рассматриваемых условий задачи Милна это приближение нереалистично, поскольку ионный состав плазмы слишком беден (в плазме присутствуют, в основном, [H]-, [He]- и [Li]-подобные ионы), количество линий dd-переходов относительно невелико и их контуры слабо перекрываются. Поэтому приближение МСИ в расчётах с статистическими контурами линий занижает реабсорбцию линейчатого излучения, преувеличивая влияние линий на спектр континуумов. В данной задаче бо-

лее адекватным расчётом крупнозернистой структуры спектра потока РИ в приближении МСИ является расчёт с отключёнными dd-переходами (ЛИН = 0).

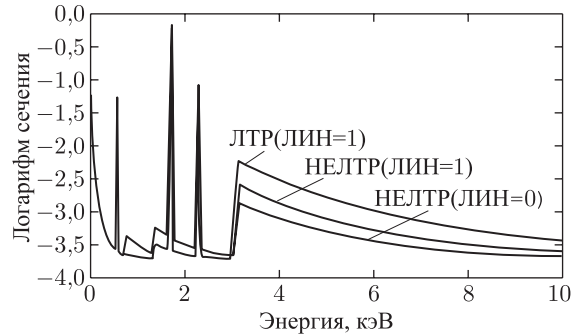


Рис. 35. Зависимость логарифма сечения фотопоглощения $\lg(\chi_\nu)$, ($[\chi_\nu] = [1/\text{см}]$) от энергии в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³) при $x = 0$. $T_{эф} = 0,5584$ кэВ

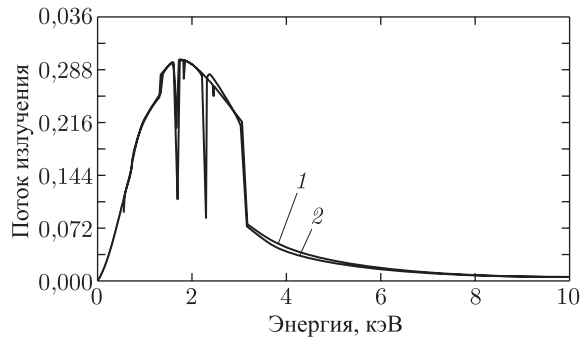


Рис. 36. Спектр потока излучения $F_\nu(0)$ [10^{16} Вт/см² кэВ стерад] при $x = 0$ в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³), рассчитанный в МСИ (1) и с химической РСМ кинетики (2) при ЛТР. $T_{эф} = 0,5584$ кэВ

Для сравнения приближения МСИ и приближения химических РСМ кинетики на рис. 36–37 приведено решение задачи Милна по программе СС-9 с химическими РСМ кинетики, в которых атомные данные рассчитаны по СМИ (как и в МСИ без учёта L -расщепления уровней). В расчётах использовались доплеровские контуры линий. Видно, что в условиях ЛТР крупнозернистая структура спектра РИ практически одинакова в расчётах с химической РСМ кинетики и в приближении МСИ. При НЕЛТР реабсорбция линейчатого излучения «выключает» линии, и решение задачи Милна с химическими РСМ кинетики согласуется с решением задачи в приближении МСИ только при искусственном выключении линий (рис. 37).

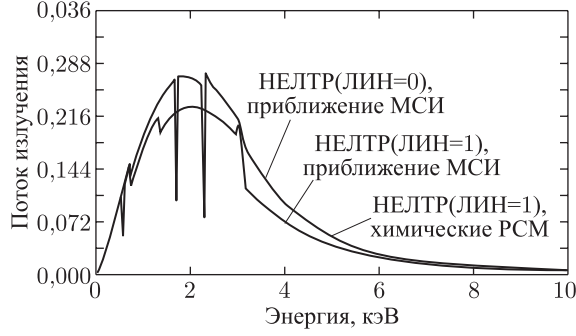


Рис. 37. Спектр потока излучения $F_\nu(0)$ [10^{16} Вт/см² кэВ стерад] при $x = 0$ в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³) рассчитанный в МСИ и с химическими РСМ кинетики при НЕЛТР. $T_{\text{эф}} = 0,5584$ кэВ

Выше отмечалось, что в случае серой нерассеивающей среды спектр выходящего РИ в задаче Милна близок к планковскому с эффективной поверхностной температурой. Сравнение спектров выходящего РИ в «реальной» плазме с планковским для трёх значений эффективной температуры в задаче Милна в приближении ЛТР и НЕЛТР приведено на рис. 34–39. Из рисунков видно, что

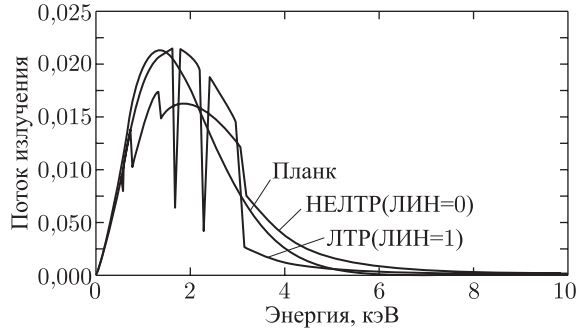


Рис. 38. Спектр потока излучения $F_\nu(0)$ [10^{16} Вт/см² кэВ стерад] при $x = 0$ в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³). $T_{\text{эф}} = 0,4915$ кэВ

при учёте эффектов НЕЛТР в районе бальмеровского континуума спектр РИ может как превышать планковские значения потока РИ, так и быть меньше их. В ЛТР приближении, как правило, в районе скачка коэффициента фотопоглощения интенсивность выходящего РИ ниже планковской.

В приведённых задачах Милна из-за бедного ионного состава плазмы вычислительная трудоёмкость расчётов была относительно небольшой как при использовании химических РСМ кинетики, так и при использовании приближения МСИ. Преимущества приближения МСИ в условиях НЕЛТР (с точки зрения экономичности вычислений) проявляются при расчётах излучения горячей плазмы с большим количеством линий и dd-переходов (при числе линий большем $\sim 10^3$), а также

для расчётов сильно неидеальной плазмы. Следует ожидать, что в случаях, когда условия приме-

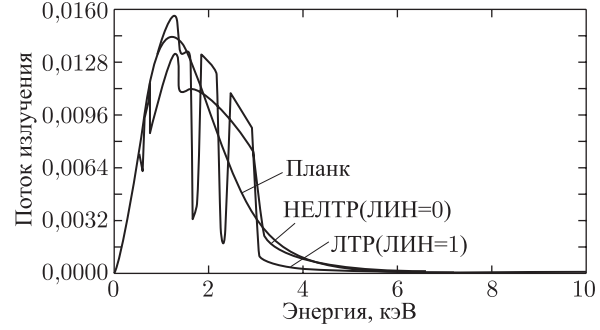


Рис. 39. Спектр потока излучения $F_\nu(0)$ [10^{16} Вт/см² кэВ стерад] при $x = 0$ в задаче Милна для плазмы Ge ($\rho = 0,001$ г/см³). $T_{\text{эф}} = 0,4326$ кэВ

нимости приближения МСИ (сильное перекрытие контуров линий dd-переходов) будут выполнены, точность приближения МСИ для задач НРГД будет повышаться.

II.6.4. Излучательная способность плазмы элементов с большими Z при ЛТР. Приведём пример использования приближения МСИ для расчёта спектра излучения горячей плазмы Au при постоянной температуре и плотности. Спектральный поток излучения $F_\nu(\Delta x)$ плоского слоя толщиной Δx (в обе стороны) плазмы с температурой T при отсутствии процессов рассеяния дается выражением

$$F_\nu(\Delta x) = 2 \cdot 2\pi \int_0^1 \mu B_\nu(T) (1 - e^{-\chi_\nu(T, \rho) \Delta x}) d\mu = 2\pi B_\nu(T) (1 - 2E_3(\chi_\nu(T, \rho) \Delta x)). \quad (281)$$

В (281) $\chi_\nu(T, \rho)$ — коэффициент поглощения, $B_\nu(T)$ — равновесная плотность излучения, $E_3(x)$ — интегральная экспонента. Результат расчёта спектра излучения по формуле (281) для плазмы Au при $T = 0,3$ кэВ, $\rho = 0,01$ г/см³ с коэффициентом поглощения $\chi_\nu(T, \rho)$, рассчитанным в приближении слетеровской НМСИ, для разных толщин плазмы приведён на рис. 40 и в табл. 16. На рис. 41 для толщины слоя $\Delta x = 0,1$ см ($\sim 0,1$ пробега Росселанда) приведён расчётный спектр потока излучения $F_\nu(\Delta x)$.

В рассматриваемом примере при $T = 0,3$ кэВ из-за большого числа линий и больших статистических ширин линий, плазма Au по коэффициенту поглощения близка к «серой» (отношение росселандова пробега к планковскому составило ~ 8). Спектр излучения приближается к планковскому (насыщается) при толщине слоя $\Delta x \sim l_{\text{Рос}}$ (см. табл. 16).

Таблица 16. Отношение $\delta(\Delta x)$ интегрального по спектру потока излучения $IF_{\nu=\infty}$ из плазмы Au конечной толщины к потоку излучения $IB = 2 \cdot 10^{17} T^4$ [Вт/см²] из бесконечной плазмы

Δx [см]	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10	100
$\delta(\Delta x)$	0,00171	0,0154	0,104	0,399	0,829	0,993	1

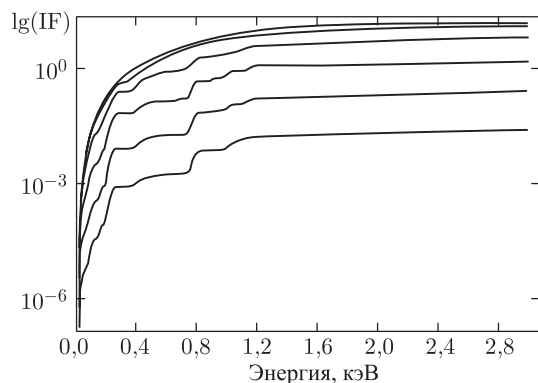


Рис. 40. Интеграл потока излучения $IF_{\nu} = \int_0^{\nu} F_{\nu}(\Delta x) d\nu$, 10^{14} Вт/см² из однородной плазмы Au при толщинах слоев $\Delta x = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^1$ см

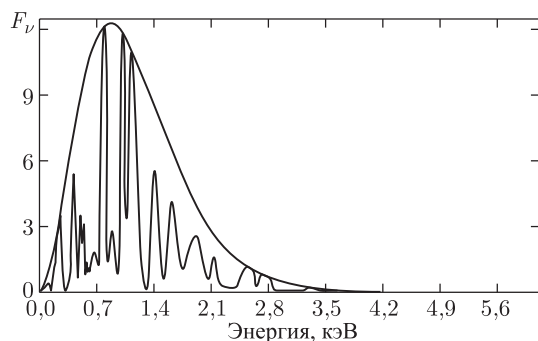


Рис. 41. Спектральный поток излучения $F_{\nu}(\Delta x)$, 10^{14} [Вт/см²кэВ] из изотермической однородной плазмы Au при толщине $\Delta x = 0,1$ см

Приведённые расчёты для плазмы Au в приближении слетеровской МСИ проведены с учётом $k=10$ оболочек ионов. В аналогичных расчётах с учётом $k=6$ оболочек росселандов пробег увеличивается в ~ 5 раз, так что этого количества оболочек недостаточно. Для расчёта спектрального потока излучения в этом простейшем случае (при постоянной температуре) в рамках химической модели плазмы потребуется учитывать не менее 10 сортов ионов. Если в каждом ионе учесть лишь возбуждённые состояния с одним или двумя электронами, то полное число состояний в химической модели составит $N_{\text{уров}} \sim 10^3$, а полное

число реакций $N_{\text{реак}} \sim 10^4$. Сравнительная оценка трудоёмкости вычислений спектра в приближении МСИ и с химической РСМ кинетики была проведена в расчётах по программе СС-9. Она показала, что расчёт спектра излучения с химической РСМ кинетики по сравнению с РСМ кинетики в приближении МСИ требует в $\sim 10^3$ раз большего объёма вычислений. При этом увеличение трудоёмкости в $\sim 10^2$ раз обусловлено большой размерностью матрицы кинетики в химических РСМ. Дополнительный рост вычислений в ~ 10 раз связан с ростом числа dd-переходов в химических РСМ кинетики и увеличением сетки по частоте для описания линий. Полученная оценка согласуется с теоретической оценкой трудоёмкости решения задач НРГД, приведённой в монографии Михаласа (1982), в которой показано, что объём вычислений с химическими РСМ кинетики пропорционален кубу размерности кинетической матрицы. В экономичных численных методиках, к которым относится реализованная в программе СС-9 методика решения одномерных задач НРГД, объём вычислений пропорционален сеточным параметрам задачи (числу точек по пространству, углам, частоте, времени) в первой степени.

II.6.5. Заключение. В настоящее время приближение слетеровских МСИ является, по-видимому, наилучшим приближением для расчётов кинетики неравновесной многозарядной плазмы, в котором сочетаются свойства экономичности (существенного уменьшения трудоёмкости вычислений за счёт сокращения детального описания плазмы), универсальности и приемлемой точности. Эти качества определяют их широкое использование в *in-line* расчётах многомерных задач неравновесной радиационной газодинамики плазмы.

Необходимость создания универсальных моделей кинетики диктуется тем фактом, что в практических задачах расчёта характеристик лабораторной плазмы в процессе эволюции систем состояние вещества и излучения в среде изменяется от равновесного до сильно неравновесного. При этом параметры плазмы таковы, что требуется разработка моделей, учитывающих сильную неидеальность исследуемых веществ. В настоящее время неидеальность плазмы в слетеровских МСИ учитывается выбором свободных параметров моделей из условия близости с данными расчётов по более корректным квантово-статистическим расчётам (в частности, расчётам по модели Томаса–

Ферми) или с данными экспериментов. Слетеровские МСИ реализованы во многих вычислительных центрах для решения одномерных и двумерных задач РГД и НРГД (More, Zimmerman, 1983; Бельков и др., 2000; Бельков, Долгалева, 1992; Gasparian et al., 1998).

Физические и математические приближения, используемые при выводе уравнений МСИ для неравновесной кинетики многозарядной плазмы, наиболее обоснованы для случаев слабого отклонения от ЛТР и слабо неидеальной плазмы. Кроме того существенным условием для обоснования приближения МСИ, в котором используются статистические контуры линий, является условие хорошего перекрытия контуров линий dd-переходов разных ионов между одинаковыми электронными оболочками разных конфигураций. Эти условия неплохо выполняются при достаточно большом числе электронов на электронных оболочках многозарядных ионов.

Приведённое в обзоре сравнение расчётов термодинамических (УРС) и кинетических (спектральные пробеги излучения) величин в горячей многозарядной плазме по слетеровским МСИ и более сложным квантово-статистическим моделям вещества иллюстрирует удовлетворительное согласие этих характеристик, вполне достаточное для практических «каждодневных» исследований широкого класса задач РГД и НРГД. Для количественного определения области применимости и точности неравновесных слетеровских МСИ необходимо дальнейшее развитие теории неравновесной неидеальной плазмы и сравнение неравновесных характеристик плазмы с экспериментами и расчётами по более точным моделям. Актуальными проблемами совершенствования слетеровских МСИ являются:

- развитие методов описания неидеальной плазмы в рамках ячеечного приближения;
- разработка комбинированных моделей (ионный метод), в которых электронные конфигурации ионов описываются комбинацией целых (нижние оболочки) и усреднённых чисел заполнения;
- обобщение моделей для учёта релятивистских эффектов в многозарядной плазме элементов с большими Z ;

- развитие методов более точного описания динамических корреляций средних населённостей в сильно неравновесной плазме (в частности, в корональной плазме) при учёте Оже процессов;
- уточнение статистических контуров линий в приближении МСИ (учёт асимметрии);

Исследования в этих направлениях актуальны и востребованы расширяющимися возможностями лабораторных исследований горячей плазмы.

Работа по реализации слетеровских МСИ в численных кодах решения задач НРГД проводилась автором совместно с Б.А. Воиновым,

А.А. Горшихиным, Ю.К. Кочубеем и В.И. Рословым, которым автор выражает благодарность за многолетнее сотрудничество.

Приложение 1

Интерполяционные формулы кинетических коэффициентов в многозарядной плазме

1. Интерполяции сечений фотопоглощения. Для СМИ мы использовали квазиклассические водородоподобные интерполяции Крамерса для сечений фотопоглощения. Ниже приведены данные для СМИ без учёта L -расщепления уровней ионов в однокомпонентной плазме. Вывод этих интерполяций приведён в ряде классических монографий, из которых мы отметим следующие: Бете, Солпитер (1960), Собельман (1963), Mihalas (1982), Зельдович, Райзер (1966). В атомных расчётах отличие сечений от водородоподобных учитывается множителями Гаунта G_i , являющимися гладкими функциями выделенных параметров. Расчёты сечений фотопоглощения проводятся в дипольном приближении в первом порядке теории возмущений по золотому правилу Ферми. Для СМИ в качестве начальных и конечных состояний при расчётах вероятностей переходов используются кулоновские волновые функции в поле экранированных зарядов Q_i . Свободные электроны предполагаются невырожденными. Ниже использована система единиц: длины — см, массы — г, времени — нс, частоты квантов и температуры — кэВ. Выражения для коэффициентов поглощения даны в 1/см.

Коэффициент тормозного поглощения равен

$$\chi_\nu^T = 2,77 \frac{Z_c Z_c^2 \rho^2}{A^2 \sqrt{T} \nu^3} G_T, \\ G_T \approx \psi \cdot L_{ei}, \\ L_{ei} \approx \left(1 + \ln \sqrt{1 + \frac{T}{4\nu}} \right), \quad (282)$$

$$\psi \approx \begin{cases} 1, & \nu > \nu_{pl}, \\ \infty, & \nu < \nu_{pl}, \end{cases}$$

$$\nu_{pl}^2 = 8,3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\rho Z_c}{A}.$$

В (282) A — атомный вес, Z_c — средний заряд ионов, множитель ψ учитывает отличие диэлектрической проницаемости плазмы от единицы при частотах квантов, меньших плазменной частоты ν_{pl} .

Сечение фотопоглощения для одноэлектронного dc -перехода с i -оболочки (n_i — главное кван-

товое число) конфигурации $\{C\} = \{\dots, n_i^{q_i}, \dots\}$ (переход $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1}[C]$)

$$\begin{aligned}\sigma_{\nu,i}^{\text{dc}}(C, C') &= q_i \sigma_{\nu,i}^H G_i = q_i \sigma_0^{\text{dc}} \frac{Q_i^4(C)}{n_i^5 \nu^3} \vartheta(\nu - \nu_i), \\ \vartheta(x) &= \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad \sigma_0^{\text{dc}} = 0,198 \cdot 10^{-22} [\text{см}^2]; \\ \sigma_{\nu}^{\text{dc}}(C) &= \sum_{\{C'\}} \sigma_{\nu,i}^{\text{dc}}(C, C' = E_i^{-1}[C]) \equiv \\ &\equiv \sum_i \sigma_{\nu,i}^{\text{dc}}(C, C' = E_i^{-1}[C]). \quad (283)\end{aligned}$$

В (283) энергия перехода

$$\nu_i\{C\} = (E_i^{-1} - 1)[U_i\{C\}],$$

q_i — число эквивалентных электронов на i -оболочке, $Q_i(C)$ — экранированный заряд оболочки i . Множитель q_i — следует в приближении одного слетеровского детерминанта для начального состояния (Собельман, 1963).

Сечение фотопоглощения для dd-перехода с i -оболочки на j -оболочку (n_i, n_j — главные квантовые числа) из конфигурации $\{C\} = \{\dots, n_i^{q_i}, \dots\}$ (переход $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1} E_j[C]$):

$$\begin{aligned}\sigma_{\nu,ij}^{\text{dd}}(C, C') &= q_i \left(1 - \frac{q_j}{g_j}\right) \sigma_{\nu,ij}^H G_{ij} = \\ &= q_i (1 - f_j) \sigma_0^{\text{dd}} \frac{f_{ij}}{\Delta \nu_D} \varphi_D \left(\frac{\nu - \nu_{ij}(C)}{\Delta \nu_D} \right), \\ \varphi_D(x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}, \\ \Delta \nu_D &= 1,46 \cdot 10^{-3} \nu_{ij} \sqrt{\frac{T}{A}}, \\ \sigma_0^{\text{dd}} &= 1,08 \cdot 10^{-19} [\text{см}^2], \\ \sigma_{\nu}^{\text{dd}}(C) &= \sum_{\{C'\}} \sigma_{\nu,ij}^{\text{dd}}(C, C' = E_i^{-1} E_j[C]) \equiv \\ &\equiv \sum_{i < j} \sigma_{\nu,ij}^{\text{dd}}(C, C' = E_i^{-1} E_j[C]). \quad (284)\end{aligned}$$

В (284) энергия перехода

$$\nu_{ij}(C) = (E_i^{-1} E_j - 1)[U_i\{C\}], \quad (j > i),$$

и учтено только доплеровское уширение линий, $\Delta \nu_D$ — доплеровский контур линий. Множитель $q_i(1 - f_j)$ — получается в приближении одного слетеровского детерминанта для начального и конечного состояний (Собельман, 1963). Силы осцилляторов интерполируются водородоподобной за-

висимостью с факторами Гаунта из работы Мого (1982):

$$f_{ij}(C) = f_{ij}^H F_{ij}\{C\} \approx 0,355 \cdot 10^{-5} \frac{[Q_i(C)]^4 [Q_j(C)]^2}{i^{5,3} j^{3,3} [\nu_{ij}(C)]^3}. \quad (285)$$

Простую оценку факторов Гаунта можно получить, рассчитывая силы осцилляторов на кулоновских функциях в поле экранированных зарядов в линейном приближении по Q_i .

Сечение комптоновского рассеяния (томсоновский предел) $\sigma_C = 0,64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

2. Интерполяции скоростей ударных процессов. Сечения и скорости ударных процессов рассчитываются в квантовой теории столкновений. Для многозарядных ионов наиболее распространёнными являются расчёты сечений ударных процессов в борн-кулоновском приближении. Ниже приведены данные интерполяций результатов атомных расчётов для СМИ без учёта L -расщепления уровней ионов. Вывод этих интерполяций приведён в ряде монографий, из которых мы отметим следующие: Вайнштейн, Собельман, Юков (1978), Пресняков, Шевелько, Янев (1986), Михалис (1982), Зельдович, Райзер (1966). Приведены усреднённые по максвелловскому распределению свободных электронов интерполяции скоростей реакций.

Скорость ионизации электронным ударом для dc-перехода с i -оболочки (n_i — главное квантовое число) из конфигурации $\{C\} = \{\dots, n_i^{q_i}, \dots\}$ (переход $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1}[C]$) в интерполяции Лотца

$$\begin{aligned}\langle \sigma_e^{\text{dc}}(C, C') v \rangle_i &= q_i \frac{0,95 \cdot 10^{-10}}{\nu_i \sqrt{T}} \cdot E_1 \left(\frac{\nu_i}{T} \right) \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}} \right], \\ E_1(x) &= \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \text{ — интегральная экспонента,} \\ \langle \sigma_e^{\text{dc}}(C) v \rangle &= \sum_{\{C'\}} \langle \sigma_e^{\text{dc}}(C, C' = E_i^{-1}[C]) v \rangle_i \equiv \\ &\equiv \sum_i \langle \sigma_e^{\text{dc}}(C, C' = E_i^{-1}[C]) v \rangle_i. \quad (286)\end{aligned}$$

Скорость возбуждения электронным ударом для dd-перехода с i -оболочки на j -оболочку (n_i, n_j — главные квантовые числа) из конфигурации $\{C\} = \{\dots, n_i^{q_i}, \dots\}$ (переход $\{C\} \rightarrow \{C'\} = E_i^{-1} E_j[C]$) в интерполяции Ван Режеморта ($i < j$)

$$\langle \sigma_e^{\text{dd}}(C, C') v \rangle_{ij} = q_i \left(1 - \frac{q_j}{g_j}\right) \cdot \frac{5,1 \cdot 10^{-10}}{\nu_{ij}(C) \sqrt{T}} \times$$

$$\propto f_{ij}(C) \cdot G_{ij} \left(\frac{\nu_{ij}(C)}{T} \right) e^{-\nu_{ij}/T} \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}} \right],$$

$$G_{ij}(x) = 0,2 + \frac{0,05}{x + 0,043},$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_e^{\text{dd}}(C)v \rangle &= \sum_{\{C'\}} \langle \sigma_e^{\text{dd}}(C, C' = E_i^{-1} E_j[C])v \rangle_{ij} \equiv \\ &\equiv \sum_i \langle \sigma_e^{\text{dd}}(C, C' = E_i^{-1} E_j[C])v \rangle_{ij}. \end{aligned} \quad (287)$$

Частоты ударных процессов столкновений с ионом в конфигурации $\{C\}$ пропорциональны плотности электронов: $c_{ij}(C, C') = \langle \sigma(C, C')v \rangle_{ij} N_e$. Скорости обратных процессов определяются скоростями прямых из принципа детального равновесия.

3. Интерполяция скоростей Оже процессов. Для определения вероятностей Оже процессов использовались численные расчёты вероятностей с кулоновскими волновыми функциями начальных и конечных состояний для гелиеподобных ионов рассчитанные в работе Воинова (1984). Данные расчётов интерполировались в форме, близкой к предложенной Тьюкером и Гоулдом (см. Жданов, 1982). Интерполяционная формула для частоты Оже процессов ddc-перехода с i -, j -оболочек на k -оболочку и в континуум (n_k, n_i, n_j — главные квантовые числа) в СМ (без учёта L -расщепления уровней) из конфигурации $\{C\} = \{\dots, n_k^{q_k}, n_j^{q_j}, n_i^{q_i} \dots\}$ в конфигурацию $\{C'\} = \{\dots, n_k^{q_k+1}, n_j^{q_j-1}, n_i^{q_i-1} \dots\}$ имеет вид ($k < j \leq i$)

$$\begin{aligned} W_e^{\text{ddc}}(C, C')_{ij,k} &= q_i(q_j - \delta_{ji})(g_k - q_k) \frac{W_{eij,k}^{\text{ddc}}}{2} G_{ij,k}, \\ Q_e^{\text{ddc}}(\text{He})_{ij,k} &\equiv \frac{W_{eij,k}^{\text{ddc}}}{2} g_k(1 + \delta_{ij}) = 2 \cdot 10^{14} \times \\ &\times \frac{k^2 f_{kj}(C)}{j^2 i^5} \left(\frac{\nu_k(C) - \nu_j(C)}{[Q_k(C)]^2} \right)^{-\beta} \vartheta(\nu_{ij,k}(C)) \left[\frac{1}{\text{с}} \right], \end{aligned} \quad (288)$$

где $G_{ij,k}$ — фактор Гаунта (~ 1), а параметр $\beta \approx 1-1,25$. В (288) выделены множители, соответствующие числам заполнения верхних электронных оболочек (q_j, q_{kj}), числам вакансий на нижней оболочке ($g_k - q_k$) и скорость Оже процессов, рассчитанная для гелиеподобных ионов $Q_e^{\text{ddc}}(\text{He})_{ij,k}$. Энергии $\nu_{jk}(C)$, $\nu_k(C)$ определяются, как: $\nu_{jk}(C) = (E_j^{-1} E_k - 1)[U\{C\}]$, $\nu_k(C) = (E_k^{-1} - 1)[U\{C\}]$, энергия, передаваемая электрону континуума, есть

$$\nu_{jk,i}(C) = (E_j^{-1} E_k^{-1} E_i - 1)[U\{C\}], \quad (i < j \leq k).$$

Функция $\vartheta(x)$ в (288) учитывает условие энергетического запрета на Оже переход.

Другой тип интерполяции частоты Оже процессов приведён в работе Albritton, Wilson (2000):

$$\begin{aligned} Q_e^{\text{ddc}}(\text{He})_{ij,k} &\equiv \frac{W_{eij,k}^{\text{ddc}}}{2} g_k(1 + \delta_{ij}) = 7,2 \frac{k^2}{j^2} \times \\ &\times \frac{k^2 f_{kj}(C)}{j^2 i^5} \left(\frac{\nu_k(C) - \nu_j(C)}{[Q_k(C)]^2} \right)^{-1} \vartheta(\nu_{ij,k}) \cdot 10^{14} \left[\frac{1}{\text{с}} \right]. \end{aligned} \quad (289)$$

Скорость обратного Оже процесса (дизлектронной рекомбинации) определяется из принципа детального равновесия.

Для кинетических коэффициентов в НСМИ и НМСИ мы использовали близкие интерполяции, отличающиеся, в основном, выражениями сил осцилляторов для переходов между расщеплёнными уровнями. Для низших оболочек в сечениях фотопоглощения использовались формулы Штоббе с факторами Гаунта из монографии Бете, Солпитера (1960). Экономичные методы расчёта сил осцилляторов на кулоновских волновых функциях и интерполяции сечений фотопоглощения подробно изложены в монографии Никифорова, Новикова, Уварова (2000).

Приложение 2

Приближение МСИ для простейших моделей РСМ кинетики

1. Модель одной оболочки. Рассмотрим РСМ кинетики для «ионов» с одной оболочкой, когда диагональные переходы отсутствуют. В этом случае модель описывается одношаговым процессом рождения-гибели (рис. 42).

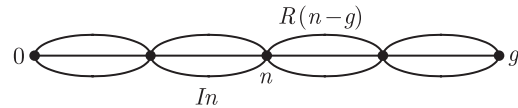


Рис. 42. Одношаговый процесс ионизации — рекомбинации для одной оболочки

Пусть скорость ионизации r_n состояния n пропорциональна числу электронов $r_n = I n$, скорость рекомбинации g_n состояния n есть $g_n = (g - n)R$, где g — статвес уровня. Уравнения кинетики для вероятностей состояний P_n имеют вид ($0 \leq n \leq g$)

$$\frac{dP_n}{dt} = r_{n+1} \cdot P_{n+1} + g_{n-1} P_{n-1} - (r_n + g_n) P_n. \quad (290)$$

Это линейный одношаговый процесс. Отметим свойства процесса (290) (Ван-Кампен, 1990).

— Спектр стационарной матрицы переходов эквидистантный: $\lambda_i = (I + R)i$. Нулевое собственное

значение $\lambda_0 = 0$ соответствует стационарному решению с биномиальным распределением P_n :

$$\begin{aligned} P_n(\tau \rightarrow \infty) &= C_g^n f_\infty^n (1 - f_\infty)^{g-n}, \\ \langle n(\tau) \rangle &\equiv \sum_n n P_n(\tau) = g f(\tau), \\ \langle n(\tau \rightarrow \infty) \rangle &= n_\infty = g f_\infty = \frac{R}{I + R}. \end{aligned} \quad (291)$$

— Уравнения для моментов распределения P_n замкнуты, т. е. в правых частях нет моментов более высокого порядка, чем в левых. Например, для среднего $\langle n \rangle$ и дисперсии $D^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ имеем ($\tau \equiv (R + I)t$):

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n \rangle}{d\tau} &= -\langle n \rangle + n_\infty, \\ \langle n(\tau) \rangle &= \langle n(0) \rangle e^{-\tau} + n_\infty (1 - e^{-\tau}), \\ \frac{dD}{d\tau} &= -2D + n_\infty + (1 - \frac{2n_\infty}{g}) \cdot \langle n \rangle, \end{aligned} \quad (292)$$

$$\begin{aligned} D(\tau) &= D(0)e^{-2\tau} - g f(0)(1 - f(0))e^{-2\tau} + \\ &+ g f(\tau)(1 - f(\tau)). \end{aligned}$$

— Линейные уравнения для моментов порядка n определяются временами релаксации $\lambda_i/\lambda_1 \leq n$. Наибольшим временем релаксации обладает первый момент.

— В асимптотике $\tau \gg 1$ все моменты распределения P_n и само распределение полностью определяются эволюцией первого момента (средней заселённостью уровня):

$$\begin{aligned} P_n(\tau) &= C_g^n [f(\tau)]^n [1 - f(\tau)]^{g-n}, \\ f(\tau) &= f(0)e^{-\tau} + f_\infty(1 - e^{-\tau}). \end{aligned} \quad (293)$$

— Если начальное распределение $P_n(0)$ биномиально, то нестационарное распределение $P_n(\tau)$ остаётся биномиальным, в том числе и для нестационарных коэффициентов $I(\tau)$, $R(\tau)$.

Высшие моменты нестационарного решения и само решение можно вычислить, используя производящую функцию $F(z, t)$ процесса. Для начальных условий, $P_n(0) = \delta_{nm}$, выражение $F_m(z, t)$ имеет вид

$$\begin{aligned} F_m(z, \tau) &\equiv \sum z^n P_n(\tau) = \frac{z^m}{(1+k)^g} \times \\ &\times \left[\varepsilon + k + \frac{1-\varepsilon}{z} \right]^m [1 + \varepsilon k + k(1-\varepsilon) \cdot z]^g e^{-m\tau}, \\ k &= R/I, \quad \varepsilon = e^{-\tau}. \end{aligned} \quad (294)$$

Моменты $\langle n^i(\tau) \rangle$ определяются производными $F_z(1, \tau)$:

$$\begin{aligned} F_z(1, \tau) &= \langle n(\tau) \rangle, \\ F_{zz}(1, \tau) &= \langle n^2(\tau) \rangle - \langle n(\tau) \rangle^2, \end{aligned} \quad (295)$$

а само решение — контурным интегралом

$$P_n(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{F_m(z, \tau)}{z^{n+1}} dz.$$

Из этих выражений легко найти, что при $P_n(0) = \delta_{n0}$, или $P_n(0) = \delta_{ng}$, нестационарное решение $P_n(\tau)$ даётся выражением (293) в котором $f(0) = 0$, или $f(0) = 1$, соответственно. Для таких начальных данных решение для $F(z, \varepsilon)$ упрощается и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} F_g(z, \varepsilon) &= [z(\varepsilon + k) + 1 - \varepsilon]^g / [1 + k]^g, \\ k &= R/I, \quad \varepsilon = e^{-\tau}, \end{aligned} \quad (296)$$

$$F_0(z, \varepsilon) = [zk(1 - \varepsilon) + 1 + k\varepsilon]^g / [1 + k]^g.$$

В случае начальных условий $P_n(0) = \delta_{nm}$ разложение производящей функции (294) по ε , при $\varepsilon \rightarrow 0$, имеет вид ($f_0 = m/g$)

$$\begin{aligned} \ln F_m(z, k, \varepsilon) &= F^{(0)}(k, z) + \\ &+ \varepsilon \cdot F^{(1)}(k, z, f_0) + \varepsilon^2 \dots \end{aligned} \quad (297)$$

Таким образом, с точностью до членов второго порядка по ε кинетика среднего иона — $f(\tau)$ в значительной степени определяет кинетику всего процесса. Можно сказать, что приближение МСИ в случае конфигураций с одной оболочкой «обосновано» не только в стационарном случае, но и в нестационарном (при произвольных начальных условиях). Реальные РСМ кинетики нелинейны — из-за зависимости скоростей переходов и энергий уровней от n . Однако эта нелинейность мала (при больших Z ядра) и линейный процесс оказывается неплохим приближением.

2. Модели с двумя оболочками. Приведём некоторые результаты анализа стационарного решения уравнений РСМ кинетики в идеальной модели с двумя оболочками, описываемой уравнениями (233)–(236) в п. 5. Условно скорости переходов между разными конфигурациями в химических РСМ кинетики можно изобразить стрелками горизонтальных и вертикальных переходов (ср. с рис. 25) и стрелками переходов по диагоналям на рис. 43 процессов:

Для построения сокращённых РСМ кинетики можно использовать теорию возмущений по скоростям кинетических процессов. При преобладании диагональных переходов на рис. 43 — за счёт элек-

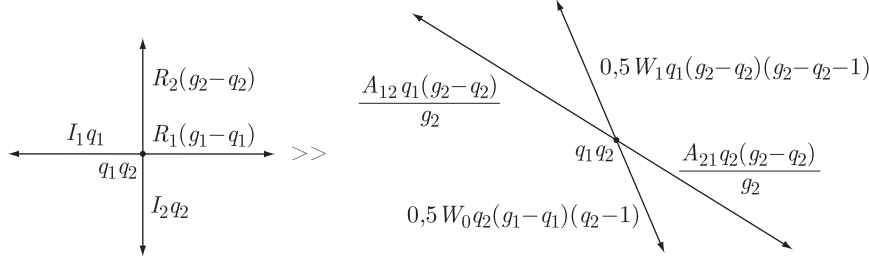


Рис. 43. Реакции переходов в химических РСМ кинетики

тронных столкновений — состояния ионов с одинаковым числом связанных электронов, принадлежащие гиперплоскости $q_1 + q_2 = Z_i = \text{const}$, близки к равновесным по отношению к основным состояниям ионов. В этом случае в нулевом приближении теории возмущений по скоростям переходов матрицу кинетики можно упорядочить по заряду ионов и привести её к блочно-диагональному виду для переходов между состояниями ионов с целочисленными кратностями ионизации. Равновесные относительно основного возбуждённые состояния ионов в кинетике могут не рассчитываться. Это основа «ионного» представления химических РСМ кинетики, в котором система полных уравнений редуцируется к системе $M = g_1 + g_2$ уравнений кинетики ионизации. В первом порядке теории возмущений эффективные скорости переходов между ионами вычисляются при равновесной заселённости внутренних состояний ионов.

Приближение МСИ основано на теории возмущений по скоростям переходов для противоположного случая — преобладания горизонтальных и вертикальных переходов на рис. 43 между состояниями ионов. В этом случае в нулевом приближении теории возмущений распределение электронов по оболочкам конфигураций статистически независимы, и система уравнений химической РСМ редуцируется к системе $N \ll M$ уравнений для кинетики средних заселенностей уровней. Это представление характерно для класса МСИ при ЛТР, при котором заселённости конфигураций статистически независимы (для идеального электронного газа в поле ядра). Условие применимости «ионного» представления или приближения МСИ показано на рис. 43 в виде символического неравенства. Для не сильно разреженной плазмы с достаточно большой оптической толщиной, при которой ре-абсорбция линейчатого излучения подавляет радиационные dd-переходы в линиях ($A_{ij} \ll n_e B_{ij}$), в модели двух оболочек это неравенство можно записать в виде

$$n_e(A_1 + n_e R_1)(g_1 - q_1) + n_e I_1 q_1 + n_e(A_2 + n_e R_2)(g_2 - q_2) + n_e I_2 q_2 \gg$$

$$\gg (g_2 - q_2)q_1 n_e B_{12}/g_2 + (g_1 - q_1)q_2 n_e B_{21}/g_1, \quad (298)$$

где A_i и $n_e R_i$ — скорости фоторекомбинации и тройной рекомбинации, $n_e B_{ij}$ — скорость возбуждения электронным ударом и т. д. Выполнение неравенства (298) зависит от состояния системы (q_1, q_2). Вблизи ЛТР, заменяя для оценки заселённости оболочек на равновесные средние значения $q_i \sim g_i f_i^*$, это неравенство можно записать в виде (μ — химический потенциал)

$$g_1 A_1(1 - f_1) + n_e R_2(1 - f_2) \gg g_2 B_{21} f_2(1 - f_1) \cdot \exp(\mu/T). \quad (299)$$

Оценивая параметры плазмы в различных областях плоскости (f_1, f_2) , можно выяснить условия лучшей применимости приближения кинетики ионизации или приближения МСИ. Вблизи ЛТР приближение МСИ достаточно точно и более экономично, чем химическая модель ионизации.

В пределе коронального равновесия, когда скорости диагональных переходов велики и наибольшими концентрациями обладают основные состояния ионов (полосы вблизи «рёбер» решётки пространства конфигураций) лучше использовать химическую РСМ кинетики, поскольку условие статистической независимости заселенностей существенно нарушается при корональном равновесии.

Перейдём к стационарным уравнениям кинетики двухуровневой модели (233). Если решение этих уравнений описывается факторизованным биномиальным распределением (234), $P_{q_1, q_2} = P_{q_1} \cdot P_{q_2}$ (например, при учёте только вертикальных переходов), то кинетическую матрицу переходов можно симметризовать диагональным преобразованием $P_{q_1, q_2} \rightarrow P_{q_1, q_2}^* = \sqrt{P_{q_1}} \cdot \sqrt{P_{q_2}}$. Это означает, что при учёте дополнительных процессов в кинетике можно использовать теорию возмущений (возмущение симметричной матрицы).

Рассмотрим стационарные уравнения кинетики, считая диагональные переходы на рис. 43 возмущением. Стационарное решение возмущённой системы в первом порядке пропорционально амплитуде возмущений, поэтому все корреляторы

$\langle q_1^k q_2^m \rangle \equiv \sum_{q_1, q_2} q_1^k q_2^m P_{q_1, q_2}$, линейные по решению, имеют одинаковый порядок малости. Факторизованное биномиальное распределение перестаёт быть факторизованным уже в первом порядке. Тем не менее возмущение первых моментов, вычисленное по полной системе химических уравнений кинетики или по нелинейным уравнениям для средних заселенностей $\langle q_i \rangle$ в первом порядке совпадают (высшие моменты различаются).

Численные расчёты показывают, что и при больших возмущениях уравнения для первых моментов могут быть достаточно точными. Например, если в двухуровневой модели учесть только диагональные переходы за счёт спонтанных распадов (скорость распада — A_{21}), то для возмущения коррелятора можно получить

$$\delta C_{12} \equiv \langle q_1 q_2 \rangle - \langle q_1 \rangle \langle q_2 \rangle = \frac{A_{21} g_2 f_2 (1 - f_1) (f_1 - f_2)}{(I_1 + I_2 + R_1 + R_2)}. \quad (300)$$

В амплитуде возмущения появился характерный множитель — отношение скорости уходов по «диагоналям» к горизонтально-вертикальным уходам диаграммы (П.2) в «средней» точке. Видно, что, при $f_2(1 - f_1) \ll 1$, даже большая величина возмущения кинетики радиационными распадами может приводить к слабому возмущению δC_{12} . Обычно «расцепление» моментов для подобных задач реализуется для больших систем в условиях малости флуктуаций распределения P_{q_1, q_2} . Особенность обсуждаемой идеальной модели в приближении МСИ состоит в том, что некоторые моменты решения достаточно точно описываются сокращёнными уравнениями и в условиях больших флуктуаций, если возмущается статистически независимое решение.

Рассмотрим корональный предел химической РСМ кинетики: $n_e \rightarrow 0$. Стационарные уравнения РСМ кинетики в этом пределе можно решать, применяя теорию возмущений по скоростям электронных столкновений, пропорциональных плотности электронов. Теория возмущений по плотности n_e показывает, что в нулевом порядке отличны от нуля основные состояния ионов: $P_{q_1, 0}$, P_{g_1, q_2} . Концентрации (вероятности) возбуждённых состояний ионов, связанных с основным диагональной стрелкой с одним возбуждением и любым числом распадов, пропорциональны n_e , двумя стрелками — $(n_e)^2$ и т.д. Без учёта возбуждённых состояний распределение P_{q_1, q_2} внутри одной оболочки по-прежнему является факторизованным биномиальным, а одношаговый процесс ионизации по основным состояниям почти линейный (кроме угловых точек). Учёт радиационных и Оже переходов делает кинетику ионизации по основным состояниям нелинейной и многошаговой. За счёт переходов через возбуждённые состояния в многоуровневой РСМ кинетики возникают переходы между основ-

ными состояниями, связанными линией с распадающимися возбуждёнными состояниями (каскадные переходы). Особенно простым является случай двухуровневой РСМ с преимущественным заполнением одной оболочки: $f_2 \ll 1$. В этом случае индуцированные радиационными переходами через возбуждённые состояния переходы между основными состояниями являются малым возмущением $\sim R_2/R_1 \ll 1$ (особенность фоторекомбинаций), и распределение $P_{q_1, 0}$ оказывается близким к биномиальному. При корональном равновесии возмущения корреляторов являются величинами нулевого порядка по плотности электронов n_e , как и возмущения концентраций P_{q_1, q_2} . Для двухуровневой модели легко показать, что $\langle q_1^k q_2 \rangle = g_1^k \langle q_2 \rangle$, так что приближение МСИ полностью не обосновано. Однако в частном случае, при $R_2/R_1 \ll 1$, $I_2/R_2 \ll 1$ и при $f_2 \ll 1$, они дают близкие к точным значения средних $\langle q_1 \rangle$, $\langle q_2 \rangle$ и число актов спонтанного распада, несмотря на полное нарушение «статистической» независимости распределения P_{q_1, q_2} . Учёт же Оже процессов даже в этом случае не позволяет удовлетворительно описать $\langle q_1 \rangle$, $\langle q_2 \rangle$, поскольку в игру вступают каскадные процессы, сильно меняющие корреляторы в пределе коронального равновесия (вплоть до изменения знаков).

Одним из важных случаев применимости приближения МСИ является случай термализации верхней оболочки (например, за счёт электронных столкновений). Легко проверить, что в этом случае при любой величине возмущения реализуется решение с факторизованным биномиальным распределением $P_{q_1, q_2} = P_{q_1} \cdot P_{q_2}^*$, где $P_{q_2}^*$ — равновесные заселённости верхней оболочки, а P_{q_1} определяется линейным одношаговым процессом с перенормированными коэффициентами перехода. Фактически «успех» приближения МСИ обусловлен тем, что условия применимости этого приближения:

- близость к одноуровневой ситуации,
- термализация возбуждённых состояний,
- малость возмущений при реабсорбции линейчатого излучения,
- слабая нелинейность вероятностного процесса,

часто реализуются в практических задачах.

Список литературы

1. Абаренков И. В., Антонов И. М., Барьяхтар В. Г. и др. Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела. — Киев: Наукова думка, 1991.
2. Барьяхтар В. Г., Зароченцев Е. В., Трошук Е. П. Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела. — Киев: Наукова думка, 1990.
3. Бельков С. А., Долгалева Г. В. // Вопросы атомной науки и техники, сер. Математическое моделирование физических процессов. 1992. Т. 1. С. 59.

4. Бельков С.А., Гаспарян П.Д., Кочубей Ю.К., Митрофанов Е.И. // ЖЭТФ. 1996. Т. 111. С. 496.
5. Бельков С.А., Бондаренко С.В., Митрофанов Е.И. // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. С. 963.
6. Бельков С.А., Винокуров О.А., Мхитарян Л.С. и др. // Вопросы атомной науки и техники, сер. Математическое моделирование физических процессов. 2000. Т. 1. С. 8.
7. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физ. Мат. Лит., 1960.
8. Биберман Л.М. // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. С. 416.
9. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982.
10. Браун М.А., Гурчумелия А.Д., Сафронова У.И. Релятивистская теория атома. — М.: Наука, 1984.
11. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. — М.: Наука, 1978.
12. Ван-Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. — М.: Высшая школа, 1990.
13. Веденов А.А., Ларкин А.И. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1133.
14. Веселов М.Г., Лабзовский Л.И. Теория атома. — М.: Наука, 1986.
15. Воинов Б.А. // Вопросы атомной науки и техники, сер. Теоретическая и прикладная физика. 1984. Т. 1(1). С. 31.
16. Воинов Б.А., Гаспарян П.Д., Кочубей Ю.К., Рослов В.И. // ВАНТ, сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 1993. Вып. 2. С. 65.
17. Воинов Б.А., Гаспарян П.Д. Доклад на 14 Международную конференцию по тяжелоионному синтезу. 2002. (НIF-2002, 26–31 мая 2002 г., г. Москва).
18. Воинов Б.А., Гаспарян П.Д., Рослов В.И. // ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 2003. Т. 3. С. 37.
19. Воробьев В.С., Муленко И.А., Хомкин А.Л. // ТВТ. 2000. Т. 38. С. 533.
20. Воробьев В.С., Хомкин А.Л. // ТМФ. 1976. Т. 26. С. 364.
21. Дегтяренко Н.Н., Елисеев Г.М. // ВАНТ, сер. Математическое моделирование физических процессов. 1999. Вып. 3. С. 54.
22. Драгалов В.В., Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. // Физика плазмы. 1990. Т. 16. С. 77.
23. Гаспарян П.Д., Герасимов В.М., Старостин А.Н., Суворов А.Е. // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. С. 1593.
24. Гаспарян П.Д., Стариков Ф.А., Старостин А.Н. // УФН. 1998. Т. 168. С. 843.
25. Гаспарян П.Д., Горшихин А.А. // Физика плазмы. 2003. Т. 29. № 5. С. 458.
26. Гулов А.В., Держисев В.И., Жидков А.Г. и др. // Труды ИОФАН. 1992. Т. 40. С. 98.
27. Елисеев Г.М., Клинишов Г.Е. Препринт / ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР. 1982. № 173.
28. Жданов В.М. Диелектронная рекомбинация // Вопросы теории плазмы / Под ред. Б. Кадомцева. Вып. 12. — М.: Энергоатомиздат, 1982.
29. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
30. Иванов В.В. Перенос излучения и спектры небесных тел. — М.: Наука, 1969.
31. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. // ФТТ. 1972. Т. 13. С. 1938.
32. Каразия Р. Суммы атомных величин и средние характеристики спектров. — Вильнюс: Мокслас, 1991.
33. Киржниц Д.А. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 115.
34. Киржниц Д.А. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 1545.
35. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. // УФН. 1975. Т. 117. С. 3.
36. Киттель Ч. Квантовая теория твёрдых тел. — М.: Наука, 1967.
37. Кон В., Вашишта П. Общая теория функционала плотности / Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М.: Мир, 1987.
38. Кон В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 336.
39. Копышев В.П. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 1067.
40. Копышев В.П. Препринт / Саров: РЯЦ ВНИИ-ЭФ, 1995.
41. Крюков П.Г. // КЭ. 2001. Т. 31. С. 95.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
44. Леонтович М.А. Статистическая физика. — М.: Наука, 1944.
45. Летохов В.С. // Вестн. РАН. 2002. Т. 72. С. 779.
46. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. // Проблема многих тел в квантовой механике. — М.: Мир, 1969.
47. Марч Н. Истоки: теория Томаса–Ферми / Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М.: Мир, 1987.
48. Махров В.А., Сечин А.Ю., Старостин А.Н. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1114.
49. Михалас Д. Звёздные атмосферы. — М.: Мир, 1982.
50. Мурс Д.Л., Сараф Х.Э. Теория квантового дефекта и её приложения // Атомы в астрофизике // Под ред. Ф.В. Бёрка, В.Б. Эйснера, Д.Г. Хаммера, И.С. Персиваля. — М.: Мир, 1986.
51. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Отчёт отделения ИПМ им. В.А. Стеклова. 1965.
52. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. // ВАНТ, сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 1979. Вып. Т. 4(6). С. 16.
53. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Статистическая модель вещества. — М.: Изд. МГУ, 1983.

54. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. Методы расчёта росселандовых пробегов и уравнений состояния. — М.: Физ. Мат. Лит., 2000.
55. Новиков В.Г. Препринт / М.: ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР, 1984.
56. Попл Дж.А. // УФН. 2002. Т. 172. С. 349.
57. Пресняков Л.П., Шевелько В.П., Янев Р.К. Элементарные процессы с участием многозарядных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
58. Рид М., Саймон Б. Методы современной математической физики. — М.: Мир, 1982.
59. Сафронова У.И., Сенашенко В.С. Теория спектров многозарядных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
60. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Наука, 1963.
61. Соболев В.В. // Советская астрономия. 1957. 1, 678; Соболев В.В. Движущиеся оболочки звёзд. — Л.: изд-во ЛГУ, 1947.
62. Уильямс А., Барт У. Приложения теории функционала плотности к атомам, молекулам и твёрдым телам // Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М.: Мир, 1987.
63. Фортон В.Е., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. — Черноголовка: И.В.Т., 1984.
64. Франк-Каменецкий Д.А. Физические процессы внутри звёзд. — М.: Физматгиз, 1959.
65. Хартри Д. Расчёты атомных структур. — М.: ИЛ, 1960.
66. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
67. Хомкин А.Л., Воробьёв В.С., Муленко И.А., Олейникова Е.Н. Физика плазмы. 2001. Т. 27. С. 369.
68. Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле. — М.: Мир, 1979.
69. Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д., Рёнке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. — М.: Мир, 1988.
70. Элтон Р. Рентгеновские лазеры. — М.: Мир, 1994.
71. Юцис А.П. // Труды АН Литовской ССР, серия 6. 1959. Т. 1. С. 17.
72. Almladh C.-O., von Barth U. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 3231.
73. Albritton J.R., Wilson B.G. // J.Q.S.R.T. 2000. V. 65. P. 1.
74. Barnes J.F. // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 269.
75. Bar-Shalom A., Oreg J., Goldstein W.H. et al. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 3183.
76. Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M. // J.Q.S.R.T. 1994. V. 51. P. 27.
77. Bar-Shalom A., Oreg J. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 1850.
78. Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M. // J.Q.S.R.T. 1997. V. 58. P. 427.
79. Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 5874.
80. Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M., Lehecka T. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 3512.
81. Bates D.R., Damgaard A. // Phil. Trans. 1949. V. 242. P. 101.
82. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 2424.
83. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. P. 2641.
84. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. P. 3026.
85. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 2248.
86. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. // Adv. At. Mol. Phys. 1988. V. 23. P. 131.
87. Bauche-Arnoult C., Bauche J., Wyart J.-F. et al. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 5707.
88. Bauche J., Bauche-Arnoult C. // Physica Scripta. 1996. V. 65. P. 99.
89. Bauche J., Bauche-Arnoult C. // J.Q.S.R.T. 1997. V. 58. P. 441.
90. Bauche J., Bauche-Arnoult C., Peyrusse O., Bachelier A., Fournier K.B., Chenaïs-Popovics C., Gauthier J.-C. // J.Q.S.R.T. 2003. V. 81. P. 47.
91. Bel'kov S.A., Gasparian P.D., Dolgolyova G.V., Kochubey Yu.K. // J.Q.R.S.T. 1997. V. 58. P. 471.
92. Blenski T., Cichocki B. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 6973.
93. Blenski T., Morel S. // Nuovo Cimento A. 1993. V. 106. P. 1781.
94. Blenski T., Morel S. // Laser and Particle Beams. 1995. V. 13. P. 255.
95. Blenski T., Grimaldi A., Perrot F. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. P. 4889.
96. Boercker D.B., More R.M. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1859.
97. Cauble R., Blaha M., Davis J. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 3280.
98. Chandrasekhar S. An Introduction to the Study of Stellar Structure. — N.Y.: Dover, 1939.
99. Chiu G., Ng A. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 1024.
100. Cowan R.D., Ashkin J. // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 144.
101. Cowan R.D. // Nucl. Instrum. Methods. 1973. V. 110. P. 173.
102. Cowan R.D. The theory of atomic structure and spectra. — Berkeley: Berkeley University of California press, 1981.
103. Dallot P., Faussurier G., Decoster A. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 1017.
104. Dharma-Wardana M.C., Perrot F. // Phys. Rev. A. 1982. V. 26. P. 2096.
105. Duffy P., Klapisch M., Bauche-Arnoult C., Bauche J. // Phys. Rev. A. 1991 V. 44. P. 5715.
106. Eboli O., Jackiw R., Pi So-Young // Phys. Rev. D. 1987. V. 37. P. 3557.
107. Faussurier G., Blancard C., Decoster A. // J.Q.R.S.T. 1997. V. 58. P. 233.

108. Faussurier G., Blancard C., Decoster A. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 3474.
109. Faussurier G., Blancard C., Decoster A. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 3488.
110. Faussurier G. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 7096.
111. Faussurier G., More R.M. // J.Q.R.S.T. 2000. V. 65. P. 387.
112. Faussurier G., Blancard C., Berthier E. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 026401.
113. Fermi E. // Zs. Phys. 1924. V. 26. P. 54.
114. Fermi E. // Rend. Accad. Nazl. Lincei. 1927. V. 6. P. 602.
115. Fetter A.L., Walecka J.D. Quantum Theory of Many-Particle Systems. — N.Y.: McGraw-Hill, 1971.
116. Feynman R.P. // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 340.
117. Feynman R., Metropolis N., Teller E. // Phys. Rev. 1949. V. 75. P. 1561.
118. Fock V.A. // Zs. Phys. 1932. V. 75. P. 622.
119. Foord M.E., Glenzer S.H., Thoe R.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 992.
120. Fournier K.B., Bauche J., Bauche-Arnoult C. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 4891.
121. Froese-Fischer C. The Hartree-Fock Method for Atoms. — N.Y., 1976.
122. Gasparyan P.D., Gerasimov V.M., Kochubey Yu.K. et al. // 5th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas. 28.08.95–31.08.95. (POSTER PAPERS / Ed. by W.-UL. Tchang-Brillet, J.-F. Wyart, C.J. Zeippen. — France: Meudon, 1996. P. 198–200).
123. Gasparian P.D., Bel'kov S.A., Kochubey Yu.K. et al. Strongly Coupled Coulomb Systems / Ed. by G.J. Kalman, J.M. Rommel, K. Blagoev. — New York, London: Plenum Press, 1998. P. 569.
124. Grant I.P., McKenzie B.J. et al. // CPC. 1980. V. 21. P. 207.
125. Grant I.P. // Advan. Phys. 1970. V. 19. P. 747.
126. Grant I.P., Harry M. // Adv. At. Mol. Phys. 1988. V. 23. P. 37.
127. Green J.M. // J.Q.R.S.T. 1964. V. 4. P. 639.
128. Grimaldi F., Grimaldi-Lecourt A., Dharma-Wardana M.C. // Phys. Rev. A. 1982. V. 32. P. 1063.
129. Hammer D.G. // Mon. Not. R. Astron. Soc. 1962. V. 125. P. 21.
130. Harte J.A., More R.M., Zimmerman G.B. et al. Preprint / LLNL, UCRL-JC-132407. 1998.
131. Hartree D.R. // Proc. Camb. Philos. Soc. 1930. V. 24. P. 89.
132. Holstein T. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 744.
133. Itoh M., Yabe T., Kiyokawa S. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 233.
134. Keone C.J., Hammel B.A., Konia D.R. et al. Delamater Jr N.D. // Phys. Fluids. 1993. V B5. P. 3328.
135. Klapisch M. // Comp. Phys. Comm. 1971. V. 2. P. 239.
136. Kohn W., Hohenberg P. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
137. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 1403. P. 1133.
138. Layzer D. // Ann. Phys. (N.Y.). 1959. V. 8. P. 271.
139. Layzer D. // Phys. Rev. 1963. V. 132. P. 2125.
140. Layzer D. // Ann. Phys. (N.Y.). 1964. V. 29. P. 101.
141. Liberman D.A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 4981.
142. Liberman D.A. // J.Q.S.R.T. 1982. V. 27. P. 335.
143. Lindel J.D. Physics of Plasmas, Special Issue, November (1995). Development of the Indirect-Drive Approach to Inertial Confinement Fusion and the Target Physics Basis for Ignition and Gain.
144. Lokke W.A., Grasberger W.H. 1977, LLNL Report No / UCRL-52276-83 (unpublished).
145. Mayer H. 1948, Los Alamos Sci. Lab. Rept. No. LA-647.
146. Mermin N.D. // Phys. Rev. A. 1965. V. 137. P. 1441.
147. Mihalas D., Hummer D.G. // Ap. J. 1988. V. 331. P. 794.
148. More R.M. // Phys. Rev. A. 1979. V. 19. P. 1234.
149. More R.M. 1981, LLNL Report No /UCRL-84991-81 (unpublished).
150. More R.M. // J.Q.S.R.T. 1982. V. 27. P. 345.
151. More R.V., Zimmerman G.B. 1983, Report No / UCRL-50021-83 (See National Technical Information Service Dokument No. DE64017287 (Laser Program Annual Report for 1983, LLNL. Report No / UCRL-50021-83, by R.V. More and G.B. Zimmerman. P. 3–55)).
152. More R.M. // Advances in Atomic and Molecular Physics. 1985. V. 21. P. 305.
153. More R.M., Warren K.H., Young D.A., Zimmerman G.B. // Phys. Fluids. 1988. V. 31(10). P. 3059.
154. More R.M. // Physics of Highly-Ionized Atoms / Ed. by Richard Marrus. — Plenum Publishing Corporation, 1989. P. 419.
155. More R.M., Kato T., Libby S.B., Faussurier G. // J.Q.R.S.T. 2001. V. 71. P. 501.
156. Moscovski S.A. // Prog. of Theor. Phys. 1961. V. 28. P. 1.
157. Perrot F. // Phys. Rev. A. 1982. V. 26. P. 1035.
158. Perrot F. // Physica Scripta. 1989. V. 39. P. 332.
159. Peyrusse O. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 4303.
160. Peyrusse O. // J.Q.S.R.T. 2001. V. 71. P. 571.
161. Post D.E., Jensen R.V., Tarter C.B. et al. // Atomic Data and Nuclear Tables. 1978. V. 20. P. 1.
162. Rosen M.D., Phillion D.W., Rupert V.C. et al. // Phys. Fluids. 1979. V. 22. P. 2020.
163. Rozsnyai B.F. // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. P. 1137.
164. Scott N.S., Taylor K.T. // CPC. 1982. V. 25. P. 347.
165. Slater J.C. // Phys. Rev. 1930. V. 36. P. 57.
166. Slater J.C., Krutter H.M. // Phys. Rev. 1935. V. 47. P. 559.
167. Slater J.C. Quantum Theory of Matter. — N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1951.
168. Sommerfeld A. Atomic Structure and Spectral Lines. — L.: Methuen, 1934.
169. Spierman R.B., De Groot J.S. // Laser and Particle Beams. 2001. V. 19. P. 509.

170. *Stein J., Shalitin D., Ron Akiya* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 446.
171. *Shalitin D., Stein J., Ron Akiya* // Phys. Rev. A. 1985. V. 29. P. 2789.
172. *Stromgren B.* // Zs. Ap. 1932. V. 4. P. 118.
173. *Stromgren B.* // Zs. Ap. 1933. V. 7. P. 222.
174. *Stromgren B.* // Ergeb. Exakt. Naturwiss. 1937. V. 16. P. 465.
175. *Talman J.D., Shadwick W.F.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. P. 36.
176. *Tanaka S., Yan Xin-Zhong, Ichimaru S.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 5616.
177. *Thomas L.H.* // Phys. Rev. B. 1927. V. 136. P. 864.
178. *Tobin M., Choate L., Beller D.* // LLNL, Inertial Confinement Fusion. 1992. V. 2. P. 194.
179. *Unno W.* // Publ. Astron. Soc. Jap. 1952. V. 3. P. 158.
180. *Valiev M., Fernando G.W.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 7765.
181. *Wigner E.P.* // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 678.
182. *Watrous M.J., Wilets L., Rher J.I.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 3554.
183. *Zangwil A., Soven Paul* // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 1561.
184. *Zimmerman G.B., More R.M.* // J.Q.S.R.T. 1980. V. 23. P. 517.

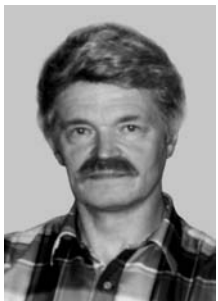
© П.Д. Гаспарян

Персоналии. Об авторах тома



Гаспарян Петрос Давидович, кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории Института теоретической и математической физики РФЯЦ ВНИИЭФ, лауреат Государственной премии СССР, премии правительства РФ. Основное направление научных исследований — физика высоких плотностей энергии, моделирование кинетических процессов в лазерной плазме, физика рентгеновских лазеров. Работает в этой области с 1975 г., имеет 30 публикаций.

E-mail: pdg@vniief.ru



Грязнов Виктор Константинович, старший научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, к.ф.-м.н. Основное направление научных исследований: уравнение состояния и термодинамика неидеальной плазмы. Работает в этой области с 1973 г., имеет 75 публикаций.

E-mail: grvk@ficp.ac.ru



Демура Александр Викторович, кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института водородной энергетики и плазменных технологий Российского научного центра «Курчатовский Институт». Основное направление научных исследований — теория уширения, переноса излучения, радиационных и столкновительных процессов в газах, плазме и твёрдом теле. Работает в этой области с 1970 года, имеет 111 публикаций. В течение последних 14 лет автор приглашённых докладов на восьми международных конференциях по форме спектральных линий (с X по XVII).

E-mail: Alexander.Demura@hepti.kiae.ru



Жуховицкий Дмитрий Игоревич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института высоких температур РАН, профессор кафедры информационных технологий и естественнонаучных дисциплин Российского Нового Университета. Основное направление научных исследований — численное моделирование кластеров, кластерная плазма, теория нуклеации. Работает в этой области с 1988 г. Имеет 60 публикаций.

E-mail: dmrzhu@mail.ru



Иосилевский Игорь Львович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физической механики факультета аэрофизики и космических исследований, доцент кафедры «Физика высоких плотностей энергии» факультета проблем физики и энергетики Московского физико-технического института (Гос. Университет). Основные направления научных исследований: теплофизические свойства газов, плазмы и жидкостей, статистическая физика сильнонеидеальных кулоновских систем, физика фазовых переходов. Работает этой области с 1965 г. Имеет 80 публикаций.

E-mail: npp-2004@mail.ru



Каклюгин Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент каф. молекулярной физики МФТИ, ведущий научный сотрудник Института теплофизики экстремальных состояний; в наст. время работает в Atmospheric Plasma Instant Technology Corp. (Франция). Основные научные интересы — физика неидеальной плазмы, квантовая химия, физика твёрдого тела. Работает в этих областях с 1977 г., имеет 80 публикаций.

E-mail: aka48@front.ru



Копышев Валентин Петрович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института теоретической и математической физики РФЯЦ ВНИИЭФ. Основное направление научных исследований — теория уравнений состояния. Работает в этой области с 1958 г., имеет 20 публикаций.

E-mail: kopyshev@rol.ru



Красников Юрий Георгиевич, 10.06.1930 — 05.04.2003 г. Доктор физико-математических наук, профессор, действительный член Российской академии образования, 1976–2000 — зав. кафедрой прикладной физики; 2000–2003 — профессор этой кафедры. Область научных интересов: физика плазмы, теплофизика, статистическая физика, механика жидкостей газов и плазмы. Имеет более 100 публикаций.



Ликальтер Александр Айзикович, 19.12.1941–13.08.2004. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института теоретической и прикладной электродинамики Объединённого института высоких температур Российской академии наук (ИТПЭ ОИВТ РАН). Основные направления научных исследований — молекулярная кинетика и газовые лазеры, критические точки металлов, переход изолятор–металл в газах, жидкостях и примесных полупроводниках. Работал в этой области с 1971 года. Имеет более 80 публикаций в российских и зарубежных научных журналах и монографиях.



Медведев Александр Борисович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института экспериментальной газодинамики и физики взрыва РФЯЦ ВНИИЭФ. Основное направление научных исследований — уравнения состояния веществ. Работает в этой области с 1980 г., имеет 15 публикаций.

E-mail: root@gdd.vniief.ru



Муленко Иван Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Украинского государственного морского технического университета. Основное направление исследований — уравнение состояния неидеальной плазмы сложного состава, электронные коэффициенты переноса. Работает в этой области с 1987 г. Имеет более 50 публикаций.

E-mail: ivan_mulyenko@mail.ru



Норман Генри Эдгарович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН (ИТЭС ОИВТ РАН), профессор кафедры молекулярной физики Московского физико-технического института (МФТИ, Госуниверситет). Основные направления научных исследований — физика неидеальной плазмы, молекулярное моделирование в теории конденсированных и сильно коррелированных сред. Имеет около 150 научных публикаций.

E-mail: norman@ihed.ras.ru



Олейникова Елена Николаевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Объединённого института высоких температур РАН. Основное направление исследований — уравнение состояния плазмы сложного состава, переносные коэффициенты. Работает в этой области с 1998 г., имеет 15 публикаций.

E-mail: oleynikova@oivtran.iitp.ru



Старостин Андрей Никонович, доктор физико-математических наук, профессор Московского физико-технического института (Гос. Университет), начальник отдела кинетики неравновесных систем в ГНЦ РФ «Троицкий институт Инновационных и Термоядерных Исследований». Зам. главного редактора журнала «Физика плазмы». Руководитель научной школы по физической кинетике. Область интересов: физика плазмы, лазерная физика, кинетика частиц и фотонов. Имеет более 200 статей в реферируемых журналах. Лауреат Ленинской премии по науке и технике 1984 г.

E-mail: staran@triniti.ru



Фортов Владимир Евгеньевич, академик РАН, профессор, доктор физико-математических наук. С 1978 г. — директор Научно-исследовательского центра теплофизики импульсных воздействий РАН, позднее преобразованного в Институт теплофизики экстремальных состояний РАН. В. Е. Фортов — академик-секретарь отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН. Выдающийся специалист в области экстремальных состояний вещества, неидеальной плазмы, мощных ударных и детонационных волн, пылевой плазмы. Автор более 300 научных работ. Лауреат премии М. Планка и Х. Альфвена.

E-mail: fortov@ras.ru



Хрусталеv Виктор Викторович, старший научный сотрудник Института теоретической и математической физики РФЯЦ ВНИИЭФ. Основное направление научных исследований — уравнения состояния веществ. Работает в этой области с 1975 г., имеет 5 публикаций.

E-mail: khrustalev@vniief.ru



Хомкин Александр Львович, доктор физико-математических наук, учёный секретарь Объединённого института высоких температур РАН. Основные направления научных исследований: термодинамические функции, уравнение состояния и ионизационного равновесия неидеальной плазмы, связанные состояния в плазме, коэффициенты переноса. Работает в этой области с 1969 г. Имеет более 100 публикаций.

E-mail: alh@oivtran.iitp.ru