

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, СОСТАВА И ПРОВОДИМОСТИ ПЛАЗМЫ ПЛОТНЫХ, ЗАКРИТИЧЕСКИХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ — ПЛАЗМЕННОГО ФЛЮИДА

А. Л. Хомкин*, А. С. Шумихин**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 мая 2017 г.

Для сверхкритического плазменного флюида алюминия выполнен расчет калорического и термического уравнений состояния, состава и проводимости. Для расчета использована предложенная ранее химическая плазменная модель, названная «3+»-компонентная. Модель включает атомы, электроны, ионы и электронное желе. Впервые выполнен расчет термодинамических функций в рамках модели «3+» для плазменного флюида. Анализируются эффекты усиления и компенсации межрядовых и межатомных взаимодействий при расчете уравнения состояния и состава. Введение электронного желе приводит к росту проводимости при сжатии, а компенсация взаимодействий при расчете состава — к практически идеально-газовому поведению уравнения состояния. Выполненное сравнение с данными физических и численных экспериментов подтвердило сделанные выводы и продемонстрировало конструктивность гипотезы об электронном желе — новой газоплазменной компоненты.

DOI: 10.7868/S0044451017120227

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к исследованию термодинамических, переносных и оптических свойств веществ, в частности паров металлов, при температурах выше критической и с плотностью, близкой к плотности жидкости или даже твердого тела [1]. Это связано как с общефизическим интересом к физике плотных сред, в частности, с исследованием состояния вещества внутри тяжелых планет и белых карликов, так и с рядом прикладных задач. Состояние вещества при плотности, давлении и температуре выше критических принято называть сверхкритическим флюидом (СКФ) [2]. Главной отличительной особенностью СКФ является высокая, близкая к жидкостной и даже твердотельной, плотность паров металлов. В экспериментальных работах [3–5] по импульсному взрыву проволочек, помещенных в стеклянные капилляры такие состояния для некоторых металлов (Al, Cu, Ni, Fe) были

достигнуты. Проводимость в зависимости от плотности, измеренная вдоль сверхкритических изотерм $T \approx (10000\text{--}30000)$ К, демонстрировала необычный физический эффект: ее непрерывный, плавный рост с увеличением плотности вплоть до минимальных металлических значений после первоначального уменьшения. Давление не измерялось.

Достаточно быстро появились теоретические работы с объяснением полученных данных и обнаруженного эффекта [6–8]. Во всех этих работах рост проводимости паров металлов при сжатии объяснялся аномальным влиянием кулоновской неидеальности на потенциалы ионизации атомов и ионов, ведущей к резкому росту степени ионизации, вплоть до двух-трехкратной ионизации атомов. Высокая проводимость обеспечивалась появлением термически ионизованных электронов, но по сути была газоплазменной. Спустя некоторое время появились эксперименты по электровзрыву металлических фольг, зажатых сапфировыми пластинами [9, 10]. В отличие от [3–5], в новых работах были получены зависимости проводимости (сопротивления) и давления от внутренней энергии. При высоких плотностях проводимость была близка к минимальной металлической и слабо зависела от внутренней энер-

* E-mail: alhomkin@mail.ru

** E-mail: shum_ac@mail.ru

гии. Измеренные зависимости давления от внутренней энергии и температуры на изохорах были стабильно монотонными, без резких скачков. Основное внимание было уделено плазме паров Al. Напомним, что нормальная плотность Al $\rho_0 = 2.7 \text{ г/см}^3$, а критическая, по оценкам [11], $\rho_c \approx 0.6 \text{ г/см}^3$. Измерения были выполнены как при небольших плотностях $\rho \leq 0.3 \text{ г/см}^3$ [9], так и при плотностях (0.5–1.4) г/см^3 , закритических и близких к нормальной [10]. Экспериментальные данные на изохорах при плотностях ниже критической неплохо описывались в рамках газоплазменных химических моделей (например, для Al и Ni, см. [12, 13]). Межчастичные взаимодействия учитывались в вириальном приближении для химически реагирующей смеси (по Хиллу) [12]. При приближении к критической плотности в расчетах возникали проблемы.

Авторы экспериментов [9, 10] наиболее близко приблизились к нормальной плотности со стороны малых плотностей. Для сравнения теоретических оценок с данными экспериментов необходимо было уравнение состояния. При сравнении с теорией они воспользовались результатами собственных *ab initio* расчетов с использованием математического пакета VASP. Интересно отметить, что упоминавшиеся выше теоретические работы [6–8], где уже было дано объяснение ранним экспериментам [3–5] по проводимости плазмы паров Al практически в тех же условиях, даже не упоминались. Здесь обозначилась одна важная проблема, характерная для физики плотной плазмы. Оказывается, уравнение ионизационного равновесия для мольных долей электронов, ионов и атомов можно решить и не имея уравнения состояния. Для этого необходимо лишь выписать поправки к химическим потенциалам за счет взаимодействия и определиться с выбором статистической суммы атома. Последние определяются только плотностью. Если главным является кулоновское взаимодействие между свободными зарядами, а именно такое предположение сделано в работах [6–8], то рекомендаций в литературе можно найти довольно много (см., например, [1, 14, 15]). Отметим, прежде всего, паде-аппроксимацию для взаимодействия зарядов в плотной плазме в широком диапазоне параметров [15]. Использование именно этого выражения и обеспечило согласие результатов теоретических расчетов [6–8] с экспериментальными [3–5]. Оказывается, и мы это покажем ниже, что оценка давления в тех же приближениях приводит к отрицательным (нефизическим) его значениям. По-видимому, это и послужило причиной того, что уравнения состояния, соответствующие моделям [6–8], были оставлены ав-

торами работ за скобками и не использовались в работах [9, 10].

Следует сказать, что область СКФ является трудной для теории. В конечном счете свойства СКФ обусловлены достаточно высокой плотностью вещества по сравнению с газоплазменной областью. Поскольку в области СКФ $\rho \geq \rho_c$, параметры взаимодействия между частицами не малы, вместе с тем, поскольку $\rho \leq \rho_0$, отсутствует дальний порядок. Успех в построении физических моделей в этой области во многом определяется интуицией.

Безусловным преимуществом в этой области обладают численные *ab initio* расчеты, которые служат полезным дополнением к экспериментальным результатам, но несколько не отменяют создания простых аналитических моделей, необходимых как для понимания физики процессов в СКФ, так и для проведения экспресс-расчетов.

Расчетов *ab initio* для Al и других металлов довольно много, особенно при плотностях выше нормальной $\rho \geq \rho_0$. Прежде всего это расчеты, выполненные методом квантовой молекулярной динамики (QMD), реализованным в программе VASP (см., например, [16–19]). Весьма эффективным в этих условиях является метод среднего атома (AAA) и созданная на его основе программа RESEOS (см., например, [20]). При переходе к разреженной плазме в обоих подходах возникают проблемы. Так, понятие среднего атома теряет смысл, поскольку появляются свободные электроны и ионы. Тем не менее, в работе [20] предложена модификация AAA, позволяющая выполнять расчеты проводимости паров Al и в газоплазменном состоянии. Уравнение состояния и проводимость при плотностях $\rho_c \leq \rho \leq \rho_0$ в работах [16–20] не рассматривались.

В нашей работе [21] для объяснения эффекта металлизации паров металлов для СКФ-состояний была предложена достаточно простая, но необычная химическая модель, содержащая помимо традиционных компонент — атомов, электронов и ионов — еще и новую компоненту — электронное желе. Можно назвать такую модель «3+»-компонентная, учитывая наличие желе. Электронное желе образовано хвостами электронной плотности связанных состояний атомов. Электроны желе обеспечивают появление коллективной энергии связи атомной компоненты — когезии. Во многом описание атомарной компоненты напоминает модель погруженного атома EAM (embedded atom method) [22], широко используемую в теории жидких и твердых металлов.

Атомарная компонента в модели «3+» описывалась полностью аналогично модели атомарных па-

ров металлов, предложенной в работах [11, 23]. Напомним, что в этой модели межатомное взаимодействие описывалось когезией — квантовой, коллективной энергией сцепления, зависящей от плотности через параметр разрежения. Для паров щелочных металлов когезионную функцию удастся вычислить аналитически [23], а для остальных металлов можно воспользоваться [11] предложенной в работе [24] аналитической зависимостью UBER (universal bind energy relation). Ее использование позволило оценить параметры критических точек практически для всех металлов периодической таблицы. Исключенный объем, связанный с размером атома, учитывался в приближении Карнахана — Старлинга. Введение представления об электронном желе позволило оценить проводимость атомарных паров металлов в критической точке [25] и ее окрестности.

Заряженная компонента в модели «3+», состоящая из свободных, термически ионизованных электронов и ионов, предполагается слабонеидеальной. Взаимодействие между свободными зарядами описывается в приближении ближайшего соседа (ПБС). Концентрация термических электронов определяется формулой Саха. Снижение потенциала ионизации атомов остается меньше самого потенциала, а поправки на неидеальность свободных термически ионизованных зарядов невелики. Аномалии кулоновской неидеальности отсутствуют. Проводимость, рассчитанная в рамках предложенной модели, неплохо описала данные ранних экспериментов [3–5] в плотных парах металлов [21]. Было обращено внимание на эффект компенсации вкладов, вызванных кулоновской неидеальностью и когезионным притяжением атомов, в снижение потенциала ионизации. Высокая проводимость обеспечивается электронным желе, непосредственно связанным с атомарной компонентой. Проводимость термически ионизованных электронов невелика. Уравнение состояния в работе [21] не рассматривалось.

В настоящей работе с использованием предложенной в работе [21] химической модели атомарной плазмы «3+» выполнен совместный расчет уравнения состояния, состава и проводимости плазмы паров металлов алюминия в состоянии СКФ и проведено сравнение результатов этих расчетов с результатами новых физических и численных экспериментов [9, 10]. Проанализирован эффект компенсации вкладов межзарядовой и межатомной неидеальностей при расчете состава и уравнения состояния и причины неустойчивости уравнений состояния, соответствующих приближениям [6–8]. Расчеты в рамках модели «3+» демонстрируют неплохое согласие

как с физическими, так и с численными экспериментами. Указанная выше компенсация приводит к уменьшению роли эффектов неидеальности в термодинамике, а высокие значения проводимости обеспечиваются появлением новой компоненты — электронного желе. Указана область температур и плотностей, где химическая модель «3+» применима.

Работа имеет структуру. В разд. 2 для полноты изложения выписана свободная энергия Гельмгольца предложенной ранее [21] модели. В разд. 3 представлены основные соотношения для расчета уравнения состояния, а в разд. 4 — уравнения ионизационного равновесия и плотности электронного желе. В разд. 5 представлены и обсуждаются результаты расчета калорического (5.1), термического (5.2) уравнений состояния и проводимости (5.3) в сравнении с данными физических и численных экспериментов. В Заключении кратко излагаются основные результаты работы.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Рассмотрим систему, состоящую из N_a атомов, N_e электронов и N_i ионов, находящихся в объеме V , при температуре T . Введем важные для дальнейшего радиусы Вигнера — Зейтца для атомарной $R_a = (3V/4\pi N_a)^{1/3}$ и заряженной $R_i = (3V/4\pi N_i)^{1/3}$ компонент. Для нормальной плотности металла $n_0 = N_0/V$ радиус ячейки Вигнера — Зейтца обозначим через R_0 .

Для химической модели «3+» свободную энергию F запишем в виде суммы свободных энергий атомарной и заряженной компонент [21]:

$$F = F_a + F_{ch}, \quad (1)$$

$$F_a = -N_a kT \ln \frac{eV g_a \exp(\beta I)}{N_a \lambda_a^3} + N_a kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a), \quad (2)$$

$$F_{ch} = -N_e kT \ln \frac{eV g_e}{N_e \lambda_e^3} - N_i kT \ln \frac{eV g_i}{N_i \lambda_i^3} - \Delta F_{ch}. \quad (3)$$

В первом слагаемом (2) λ_a , g_a , I — соответственно тепловая длина волны де Бройля, статистический вес и потенциал ионизации изолированного атома; $n_{a,e,i} = N_{a,e,i}/V$ — плотности соответствующих компонент; η — параметр упаковки; $E_{coh}(y_a)$ выражается через когезионную энергию сцепления $E_{UBER}(\Delta E, a^*)$ [24].

Зная плотность атомов, мы можем определить плотность электронного желе $n_j = N_j/V$ через степень «холодной» ионизации α_j , которая совпадает с зарядом ионного остова в жидком металле:

$$n_j = \alpha_j n_a. \quad (4)$$

Используемые для расчета α_j методики описаны нами в работах [21, 25]. В последующих разделах для удобства изложения будет приведен их краткий обзор.

Второе слагаемое свободной энергии (1) описывает ионизованную компоненту смеси. В (3) λ_e, λ_i — тепловая длина волны электрона и иона соответственно; g_e, g_i — статистические веса электрона и иона. Для сравнительного анализа проблем, возникающих при расчетах в области СКФ, остановимся на двух моделях: традиционной, дебаевской (Deb), в которой

$$\Delta F_{ch} = \Delta F_D = kT(N_e + N_i)\Gamma/3,$$

где $\Gamma = \sqrt{4\pi(\beta e^2)^3(n_e + n_i)}$ — плазменный параметр неидеальности; и модели, использующей приближение ближайшего соседа (NNA) [26, 27]

$$\Delta F_{ch} = \Delta F_{NNA} = N_e c e^2 / R_i.$$

Выбор добавки к свободной энергии в таком виде означает, что электрон взаимодействует с ближайшим к нему ионом и при этом экранирует его от взаимодействия с другими частицами. Константу выберем в дальнейшем таким образом, чтобы в снижение потенциала ионизации атома вошла энергия взаимодействия электрона с ближайшим ионом с единичным коэффициентом. NNA подробно исследовано в работах [26, 27], где были продемонстрированы его определенные преимущества по сравнению с традиционным дебаевским приближением.

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Используя базовые термодинамические соотношения для давления $P = -\partial F/\partial V$ и внутренней энергии $E = \partial \beta F/\partial \beta$, получим выражения для

$$P = P_a + P_{ch}. \quad (5)$$

Для P_a используем соотношение, хорошо зарекомендовавшее себя при расчете параметров критической точки паров металлов [11]:

$$P_a = n_a kT \left(1 + \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \eta \right) - \frac{1}{2} n_a \frac{y_a}{3} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a}, \quad (6)$$

где

$$\frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} = \frac{a^*}{l} \Delta E e^{-a^*} \begin{cases} > 0, & a^* > 0, \\ < 0, & a^* < 0. \end{cases} \quad (7)$$

Для заряженной компоненты запишем общее соотношение, так или иначе учитывающее поправку к давлению Δp за счет взаимодействия свободных зарядов и следующее из (3):

$$P_{ch} = (n_e + n_i)kT \left(1 - \frac{1}{6} \Delta p \right). \quad (8)$$

Для двух вариантов ΔP_{ch} получим

$$\Delta p = \begin{cases} \Gamma, & \text{Deb,} \\ c \frac{2\beta Ry}{y_i}, & \text{NNA.} \end{cases} \quad (9)$$

Здесь Ry — потенциал ионизации атома водорода.

Окончательно для полного давления имеем ($y_{0,e,i} = R_{0,e,i}/a_0$)

$$P = n_a kT \left(1 + \frac{4 - 2\eta}{(1 - \eta)^3} \eta \right) - \frac{1}{2} n_a \frac{y_a}{3} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} + (n_e + n_i)kT \left(1 - \frac{1}{6} \begin{cases} \Gamma, & \text{Deb} \\ c \frac{2\beta Ry}{y_i}, & \text{NNA} \end{cases} \right). \quad (10)$$

Для внутренней энергии получим соответственно:

$$E = \frac{3}{2} kT(N_a + N_e + N_i) - IN_a + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y_a) - \begin{cases} (N_e + N_i)kT \frac{\Gamma}{2}, & \text{Deb,} \\ N_e c \frac{2Ry}{y_i}, & \text{NNA.} \end{cases} \quad (11)$$

При построении калорического уравнения состояния необходимо задать нуль отсчета внутренней энергии и это достаточно произвольная процедура:

$$\tilde{E} = E - E_0. \quad (12)$$

Начало отсчета энергии в химической модели (11) выбиралось из условия, что \tilde{E} обращается в нуль при температуре, стремящейся к нулю:

$$E_0 = -N \left(I - \frac{1}{2} E_{coh}(y_0) \right). \quad (13)$$

При сравнении с конкретными экспериментами необходимо привязаться к началу отсчета энергии, выбранному экспериментаторами, а это, как правило, случай металла при комнатной температуре. В

этом случае расчетной величиной энергии E_{cal} следует считать

$$E_{cal} = N(E_{mel} + E_{vap}) + \tilde{E}, \quad (14)$$

где E_{mel} и E_{vap} — энергии соответственно плавления и испарения на одну частицу.

4. УРАВНЕНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

Состав газоплазменной смеси определяется из решения уравнений баланса, главным из которых является связь химических потенциалов атомов μ_a , электронов μ_e и ионов μ_i в реакции ионизации:

$$\mu_a = \mu_e + \mu_i. \quad (15)$$

Безразмерные ($\beta = 1/kT$) химические потенциалы определяются из свободной энергии $\beta\mu_{a,e,i} = \partial\beta F/\partial N_{a,e,i}$ и равны соответственно

$$\beta\mu_a = -\ln \frac{Vg_a}{N_a\lambda_a^3} + HS(\eta) - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a}\right), \quad (16)$$

$$\beta\mu_i = -\ln \frac{Vg_{e,i}}{N_{e,i}\lambda_{e,i}^3} - \frac{1}{3} \frac{2\beta Ry}{y_i}, \quad (17)$$

$$\beta\mu_e = -\ln \frac{Vg_{e,i}}{N_{e,i}\lambda_{e,i}^3} - \frac{2\beta Ry}{y_i},$$

$$HS(\eta) = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (18)$$

Вводя степень термической ионизации $\alpha = n_{e,i}/n$, получим уравнение ионизационного равновесия, которое является формулой Саха:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = n\lambda_e^3 \frac{g_a}{g_i} \exp \left(\beta I - \frac{2\beta Ry}{y_i} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a}\right) - HS(\eta_a) \right). \quad (19)$$

В уравнении (19) I — потенциал ионизации атома. Во втором члене экспоненты принято $4c/3 = 1$. Уравнение Саха необходимо дополнить двумя уравнениями баланса:

$$n_e = n_i, \quad (20)$$

$$n = n_i + n_a. \quad (21)$$

Уравнения (19) и (20), (21) полностью определяют состав газоплазменной смеси, а уравнение (4) позволяет найти плотность новой компоненты — электронного желе. Решением этих уравнений будут зависимости $n_{a,e,i}(n)$, а при использовании (4) — и $n_j(n)$.

4.1. Плотность электронного желе. Степень «холодной» ионизации

Кратко напомним методику расчета плотности электронов желе. Зная волновую функцию i -го электрона $\Psi_i(\mathbf{r})$ изолированного атома, которые вычислены в приближении Хартри–Фока и представлены в [28] в виде разложения по слеттеровским орбиталам, можно рассчитать долю электронной плотности, участвующей в образовании электронного желе в ячеечном приближении. В методе погруженного атома эта доля α_{HF}^i определяется интегрированием $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ вне ячейки Вигнера–Зейтца и вкладом постоянного фона внутри ячейки, $\Psi^2(y)$:

$$\alpha_{HF}^i = \int_{y_a}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r})|^2 r^2 dr + \frac{y_a^3}{3} \Psi^2(y_a), \quad (22)$$

где y_a — радиус ячейки Вигнера–Зейтца для текущей атомарной плотности в атомных единицах. Мы в своих расчетах использовали данные [28], но только для валентных электронов, поскольку вклад электронов ионного остова в наших условиях мал и не влияет на итоговую величину $\alpha_{HF} = \sum_i \alpha_{HF}^i$.

Концентрация электронов желе в этом варианте расчета определяется соотношением

$$n_j = \alpha_{HF} n_a, \quad (23)$$

будем называть этот вариант «хартри-фоковским».

Плотность электронного желе можно определить, воспользовавшись результатами расчетов методом погруженного атома ЕАМ. В работе [24] приводится формула, основанная на анализе прямых численных расчетов методом функционала плотности, которая связывает отношение плотности электронного желе к нормальной плотности электронов в металле n_e/n_m с параметром, описывающим степень его разрежения a^* [24]:

$$\frac{n_e}{n_m} = (e^{-a^*})^{1/\gamma} = \alpha_{Sc}. \quad (24)$$

Здесь показатель степени $\gamma = \lambda_{TF}/l$, где l — длина масштабирования [24], а λ_{TF} — длина экранирования Томаса–Ферми [29]:

$$\lambda_{TF} = \frac{1}{3} \left(\frac{243\pi}{64} \right)^{1/6} n_m^{-1/6}. \quad (25)$$

Концентрация электронов в металле при нормальной плотности n_m является табличной величиной [30]. Как правило, она может быть связана с эффективной валентностью z_0 и плотностью ядер металла при нормальных условиях n_0 соотношением $n_m = z_0 n_0$.

В работе [25] мы назвали этот способ расчета электронной плотности при разрежении металла по соотношению (24) «скейлинговым». В работе [25] проведено сравнение различных методик расчета степеней холодной ионизации.

5. РАСЧЕТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ПРОВОДИМОСТИ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Одновременное исследование уравнения состояния и проводимости плотной плазмы паров металлов Al выполнено в работах [9, 10] с использованием установок по электровзрыву фольг, заключенных в сапфировые облатки. Измерены зависимости давления от внутренней энергии и проводимость на изохорах. Методом QMD рассчитаны изотермы и проводимость паров металлов при тех же условиях, это дополняет результаты физического эксперимента, поскольку температура напрямую не измерялась. Изохоры различаются параметром сжатия, который равен отношению рассматриваемого объема V к нормальному V_0 . Параметр V/V_0 связан с обратным отношением плотностей ρ_0/ρ . Напомним, что нормальная плотность алюминия равна $\rho_0(\text{Al}) = 2.7 \text{ г/см}^3$. Рассмотрены плотности в диапазоне от газовых плотностей до $\rho = 1.4 \text{ г/см}^3$ ($V/V_0 = 1.93$). Приведем также оценку [11] критической плотности перехода газ-жидкость: $\rho_c(\text{Al}) \approx 0.6 \text{ г/см}^3$. Мы сосредоточим свое внимание на свойствах СКФ в диапазоне плотностей от критической до нормальной. В области докритических плотностей можно воспользоваться результатами наших расчетов, выполненных в рамках вириальной многокомпонентной химической модели [12] (ВХМ).

В работе [10] выполнены измерения давления и сопротивления паров алюминия вдоль изохор: $V/V_0 = 9; 5.4; 4; 2.7; 1.93$. Первая изохора лежит вдали от критической ($V_c/V_0 = 4.5$), вторая — в районе критической. Последние три изохоры получены при закритических плотностях, но меньших нормальной. Докритические изохоры (9, 5.4) для давлени-

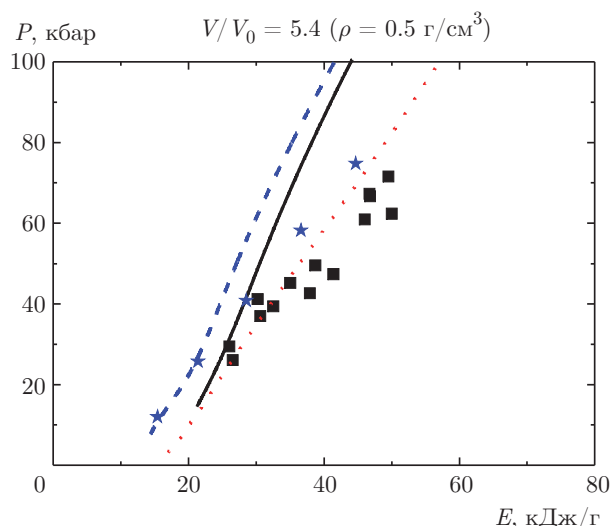


Рис. 1. Зависимости давления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 5.4$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, пунктирная кривая — ВХМ; сплошная кривая — модель «3+»

ния и сопротивления были рассчитаны нами в работе [12] с использованием ВХМ.

5.1. Калорическое уравнение состояния

На рис. 1 для сравнительного анализа результатов ВХМ и модели «3+» представлены данные экспериментов и результаты наших расчетов вдоль изохоры 5.4. В области небольших энергокладов (низкие температуры) для калорического уравнения состояния модели дают близкие результаты. При высоких энергокладах, как показано в работе [12], начинаются процессы многократной ионизации. Последние в модели «3+» не учитываются, что, по-видимому, и объясняет расхождение между расчетами. На рис. 2–4 проводится сравнение результатов наших расчетов с данными физических и численных экспериментов. Рассмотрены закритические изохоры со степенью сжатия 4, 2.7, 1.93. Можно говорить о неплохом согласии расчетных и экспериментальных данных.

Сделаем ряд оценок поправок к термодинамическим функциям в дебаевском приближении, которое заложено в основу паде-аппроксимации [15]. Рассмотрим изохору $V/V_0 = 5.4$ при температуре $T = 10000 \text{ К}$. При этих условиях параметр кулоновской неидеальности $\Gamma \approx 35$, а соответствующие поправочные множители к давлению $(1 - \Gamma/6)$ и внутренней энергии $(1 - \Gamma/3)$ оказываются существенно

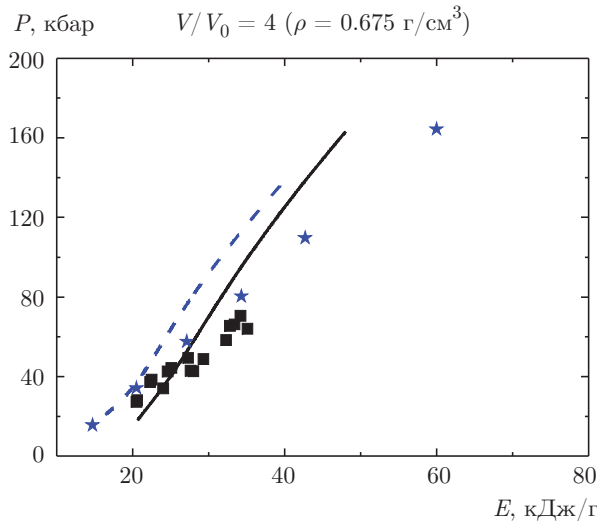


Рис. 2. Зависимости давления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 4$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

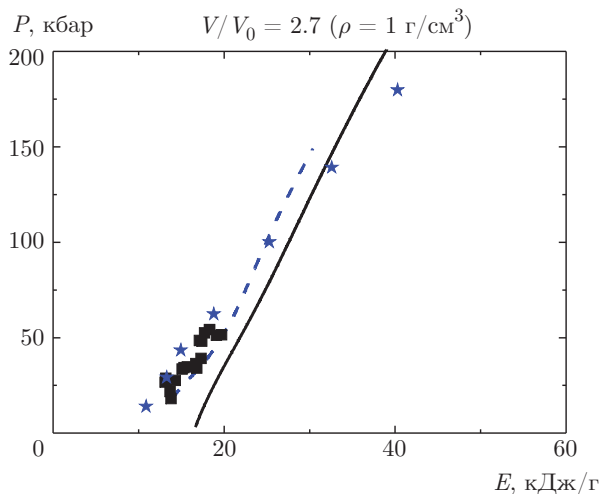


Рис. 3. Зависимости давления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 2.7$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

отрицательными. Надо заметить, что давление обращается в нуль уже при $\Gamma \approx 6$, что соответствует плотности $\rho \approx 0.05$ г/см³. Несмотря на эту аномалию, решение уравнения Саха приводит к конечным концентрациям, которые соответствуют полной ионизации. Именно в этом и состоит, на наш взгляд, причина отсутствия оценок давления по моделям [6–8] в работах [9, 10].

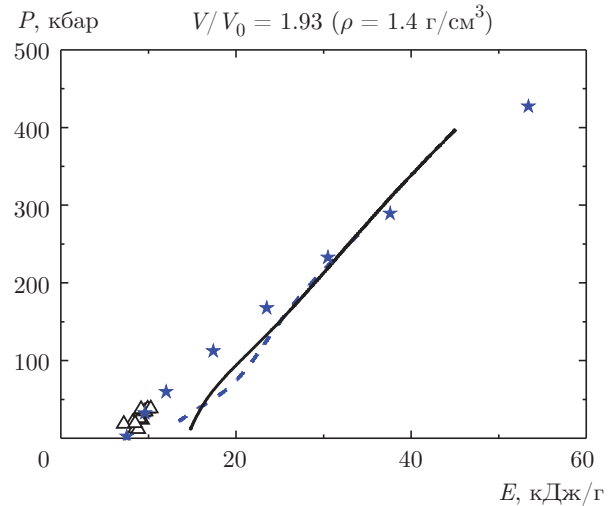


Рис. 4. Зависимости давления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 1.93$. Эксперимент: треугольники — [10], звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

5.2. Термическое уравнение состояния

Проведенное на рис. 5–8 сравнение результатов наших расчетов и численных QMD-расчетов показывает даже лучшее их согласие, чем для calorического уравнения состояния. Обращает на себя внимание практически «идеально-газовое» поведение обоих расчетов за исключением изохоры с плотностью, ближайшей к нормальной. Как уже отмечалось в работе [21], в модели «3+» происходит компенсация вкладов кулоновского взаимодействия в приближении ближайшего соседа и когезионного притяжения атомов. Они действуют в разные стороны. При приближении к нормальной плотности эта компенсация нарушается, эффективный потенциал ионизации обращается в нуль и происходит слияние электронов желе и термических. Физика корреляций меняется, и мы оставим эту интереснейшую область параметров для дальнейших исследований. Тем более, формально, сведения об экспериментах при таких условиях пока не известны.

5.3. Сопротивление закритических паров алюминия

Термически ионизованные электроны и электроны желе лежат в различных энергетических интервалах. Первые отвечают области положительных энергий; иногда говорят о непрерывном спектре. Электроны желе имеют отрицательную энергию, но при этом могут перемещаться по всему про-

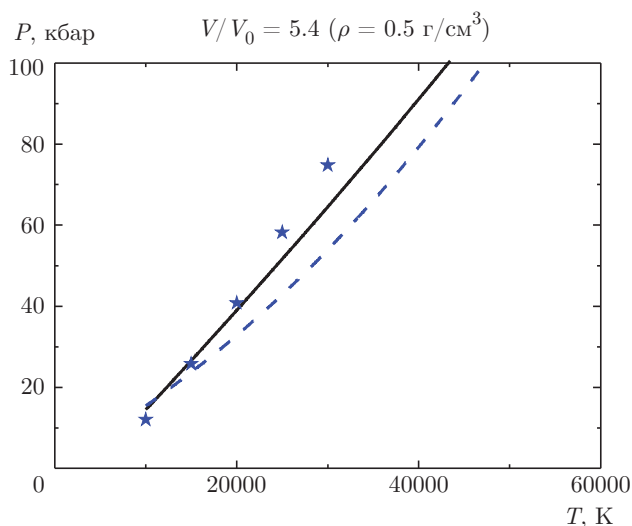


Рис. 5. Зависимости давления от температуры для изохоры $V/V_0 = 5.4$. Эксперимент: звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

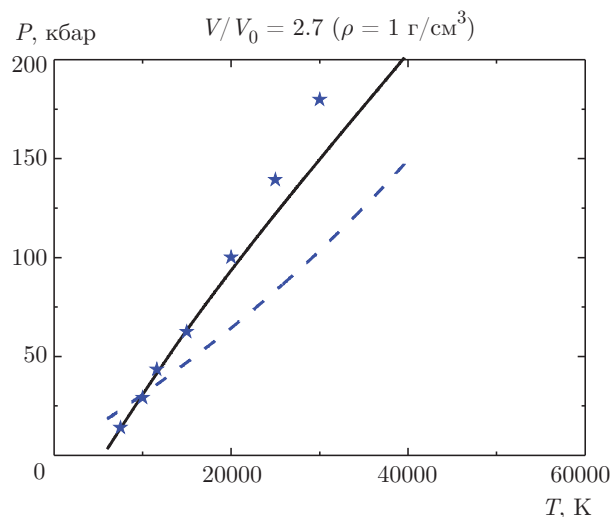


Рис. 7. Зависимости давления от температуры для изохоры $V/V_0 = 2.7$. Эксперимент: звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

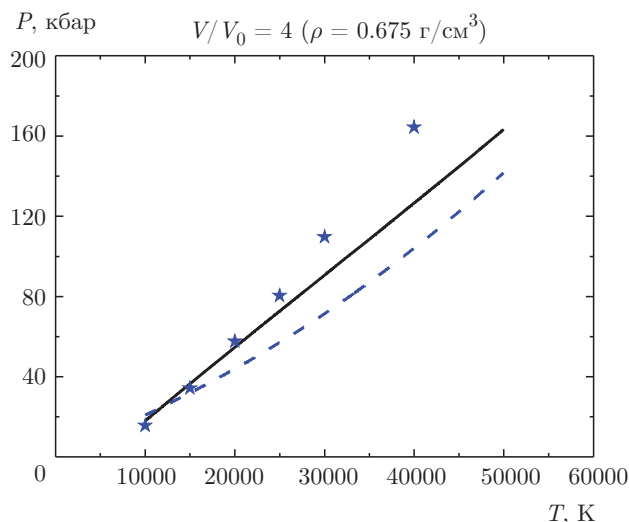


Рис. 6. Зависимости давления от температуры для изохоры $V/V_0 = 4$. Эксперимент: звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

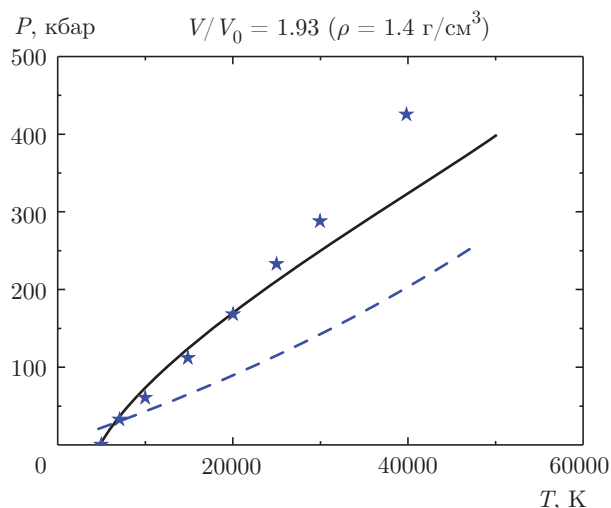


Рис. 8. Зависимости давления от температуры для изохоры $V/V_0 = 1.93$. Эксперимент: звезды — QMD [10]. Теория: штриховая кривая — идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

странству. Они разделены энергией, близкой к потенциалу ионизации атома. В работе [25] было предположено, что их вклад в суммарную проводимость газоплазменной смеси будет аддитивен:

$$\sigma = \sigma_t + \sigma_j. \tag{26}$$

Здесь σ_t — проводимость термических электронов, а σ_j — проводимость электронов желе. Для расчета σ_t мы использовали достаточно хорошо известную в

низкотемпературной плазме формулу Фроста, совпадающую с точными решениями для слабо и полностью ионизованной плазмы.

Электроны желе также участвуют в проводимости, поскольку имеют возможность перемещаться от ячейки к ячейке. Естественно предположить, что в условиях потери дальнего порядка, как и в [25], длина пробега электронов желе l_p будет порядка межатомного расстояния $l_p = 2R_a$. Использование

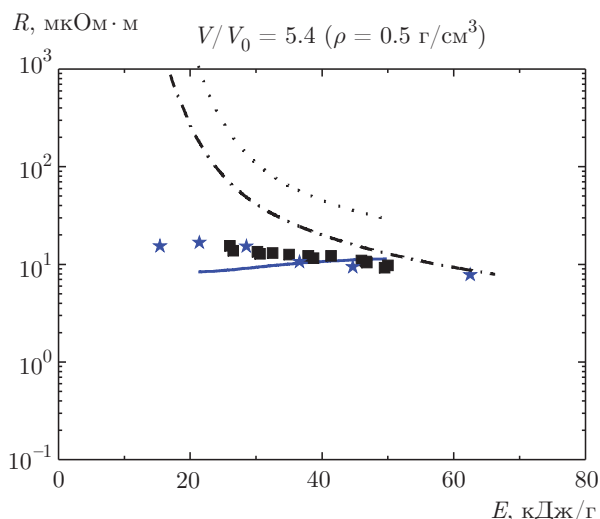


Рис. 9. Зависимости сопротивления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 5.4$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: пунктирная кривая — вклад термических электронов, штрихпунктирная кривая — ВХМ идеальный газ, сплошная кривая — модель «3+»

формулы Регеля – Иоффе для оценки проводимости электронов желе представляется вполне разумным,

$$\sigma_j = n_j \frac{e^2}{m_e} \tau. \quad (27)$$

Здесь n_j — концентрация электронов желе, τ — время их свободного пробега, которое равно времени пролета межъядерного расстояния l_p ($2u$ в атомных единицах) с фермиевской скоростью $v_F = p_F/m_e$.

Детали расчета обоих слагаемых проводимости и необходимые формулы можно найти в работе [21].

На рис. 9–12 показаны результаты расчетов сопротивления закритической плазмы алюминия в сравнении с результатами физического и численного экспериментов. Расчеты проводимости на основе модели «3+» неплохо описывают экспериментальные данные. Расчеты с использованием модели ВХМ дают заметное отклонение от эксперимента в области около критических плотностей. Для пояснения этого факта на рис. 9 представлены результаты двух расчетов проводимости термических электронов: полная проводимость в модели ВХМ и проводимость только термических электронов в модели «3+». Видно, что уже заметный вклад при этих условиях дают электроны желе.

Рассмотренная изохора со степенью разряжения 5.4 весьма близка к критической ($V_c/V_0 = 4.5$) изохоре, которую можно рассматривать как границу применимости вириального подхода, разделяющую

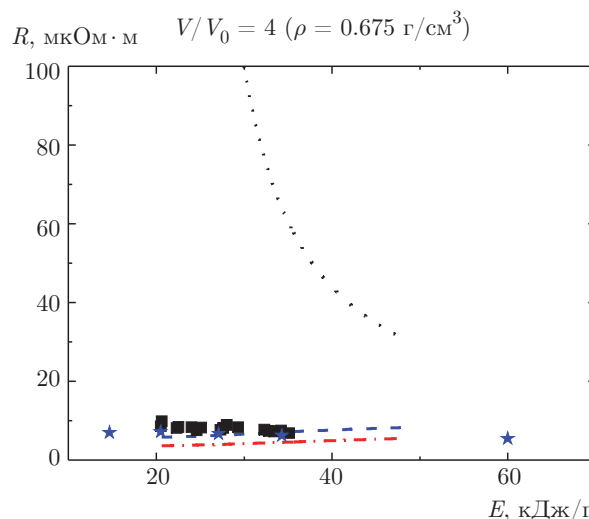


Рис. 10. Зависимости сопротивления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 4$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: пунктирная кривая — вклад термических электронов модели «3+», штриховая и штрихпунктирная кривые — полное сопротивление в модели «3+» с расчетом концентрации электронов желе соответственно по «Хартри–Фоку» и по «скейлингу»

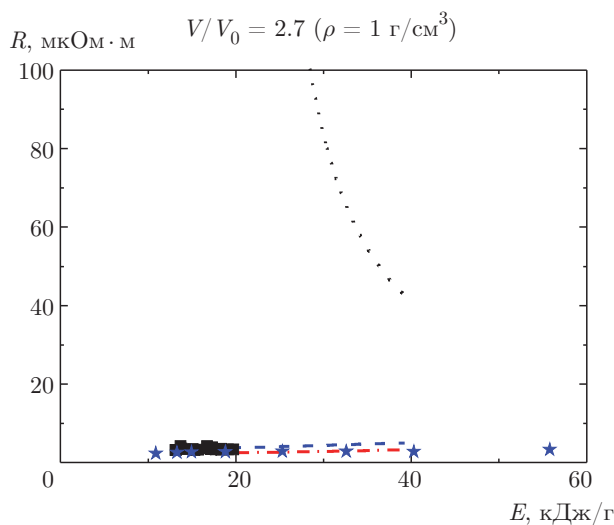


Рис. 11. Зависимости сопротивления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 2.7$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: пунктирная кривая — вклад термических электронов модели «3+», штриховая и штрихпунктирная кривые — полное сопротивление в модели «3+» с расчетом концентрации электронов желе соответственно по «Хартри–Фоку» и по «скейлингу»

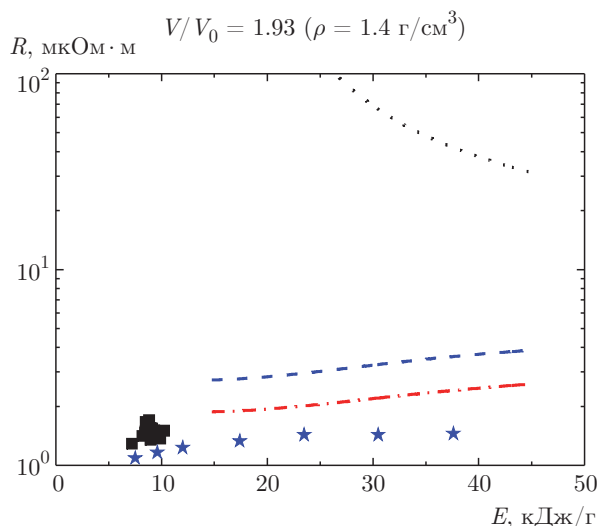


Рис. 12. Зависимости сопротивления от внутренней энергии для изохоры $V/V_0 = 1.93$. Эксперимент: темные квадраты — [10], звезды — QMD [10]. Теория: пунктирная кривая — вклад термических электронов модели «3+», штриховая и штрихпунктирная кривые — полное сопротивление в модели «3+» с расчетом концентрации электронов желе соответственно по «Хартри–Фоку» и по «скейлингу»

вириальный неидеальный газ и флюид по совокупности свойств.

На рис. 10, 11 представлены результаты расчетов и данные экспериментов для изохор 4, 2.7. Можно говорить об удовлетворительном согласии с данными физического и численного экспериментов.

На рис. 12 приводятся данные для плотности, ближайшей к нормальной. Видно, что начинаются небольшие отклонения расчетных данных от экспериментальных. Нам представляется, что при дальнейшем росте плотности во флюиде начинают зарождаться элементы дальнего порядка. Появление дальнего порядка приведет к росту проводимости и уменьшению сопротивления. Мы также отложим этот интересный, но весьма сложный вопрос по формальной причине — отсутствие эксперимента при таких условиях.

Остановимся на весьма важном обстоятельстве, обусловленном эффектами неидеальности. В нашей модели их две: это кулоновская неидеальность, связанная с взаимодействием зарядов, и межатомная неидеальность, связанная с когезионным сцеплением атомов. Обе они имеют притягательный характер и в уравнении состояния ведут к уменьшению давления, а при высоких степенях термической ионизации — и к отрицательным величинам давления. А вот в уравнении ионизационного равновесия (фор-

мула Саха (19)) они действуют в разные стороны, компенсируя друг друга. Действительно, кулоновское притяжение свободных электронов увеличивает ионизацию (уменьшая потенциал ионизации атома), а притяжение атомов ее уменьшает (увеличивая потенциал ионизации атома). Это обстоятельство и приводит к весьма умеренному эффекту в ионизационном равновесии с результатом близким к идеально-газовому. При этом и давление стабилизируется, поскольку не происходит аномального роста концентрации электронов. Высокую же проводимость обеспечивают электроны желе, в уравнениях баланса не участвующие.

В данной работе нам удалось выполнить фактически аналитический расчет уравнения состояния, состава и проводимости сверхкритических паров металлов в рамках единой химической модели «3+». Расчет всех характеристик на одной изохоре занимает около 1 мин на персональном компьютере в пакете MATLAB.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в рамках предложенной ранее физической модели плазмы плотных паров металлов (флюида) оказалось возможным одновременно выполнить расчет уравнения состояния, состава и проводимости плазмы сверхкритических паров металлов. Модель названа химической моделью «3+», поскольку в ней наряду с традиционными компонентами — электронами, ионами и атомами — впервые рассмотрена новая компонента — электронное желе. Знак «+» в названии модели подчеркивает необычность этой компоненты. Она не входит в уравнения баланса, поскольку неразрывно связана с атомарной компонентой, образована ею и именно через нее возникает когезионное межатомное сцепление. Плотность электронного желе возрастает при сжатии атомарного газа и не зависит от температуры непосредственно. Появление электронов желе можно назвать процессом ионизации давлением в прямом смысле этого слова. В рамках модели «3+» выполнен расчет калорического и термического уравнений состояния. Проведено сопоставление с данными физического и численного экспериментов в сверхкритической области. Рассчитан состав и проводимость ионизованного флюида с учетом электронного желе. Проведено сопоставление с данными физического и численного экспериментов [10]. Неплохое совпадение с результатами [10] показало разумность предлагаемой модели и в определенной

степени подтвердило гипотезу о существовании электронного желе в плотном атомарном газе. Оказалось, что без предположения об электронном желе дать согласованное описание данных по уравнению состояния и проводимости в единой физической модели представляется проблематичным, за исключением, конечно, *ab initio* численных расчетов методом QMD.

Авторы благодарят участников семинара Теоретического отдела им. Л. М. Бибермана ОИВТ РАН за активное и конструктивное обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01235).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, *Физика неидеальной плазмы*, Физматлит, Москва (2010).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжов и др., УФН **55**, 1061 (2012).
3. A. W. DeSilva and H.-J. Kunze, Phys. Rev. E **49**, 4448 (1994).
4. A. W. DeSilva and J. D. Katsouras, Phys. Rev. E **57**, 5945 (1998).
5. A. W. DeSilva and A. D. Rakhel, Contrib. Plasma Phys. **45**, 236 (2005).
6. R. Redmer, Phys. Rev. E **59**, 1073 (1999).
7. E. M. Apfelbaum, Czech. J. Phys. **56**, B618 (2006).
8. Z. J. Fu, L.-J. Jia, J.-H. Xia et al., Acta Physica Sinica **65**, 065201 (2016).
9. P. Renaudin, C. Blancard, J. Clerouin, G. Faussurier, P. Noiret, and V. Recoules, Phys. Rev. Lett. **91**, 075002 (2003).
10. J. Clerouin, P. Noiret, V. N. Korobenko, and A. D. Rakhel, Phys. Rev. B **78**, 224203 (2008).
11. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **148**, 597 (2015).
12. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **50**, 329 (2012).
13. E. M. Apfelbaum, Phys. Plasmas **22**, 092703 (2015).
14. В. Б. Бобров, ТВТ **54**, 475 (2016).
15. W. Ebeling and W. Richert, Phys. Lett. A **108**, 80 (1985).
16. D. V. Minakov, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko, and V. E. Fortov, J. Appl. Phys. **115**, 223512 (2014).
17. T. Sjostrom, S. Crockett, and S. Rudin, Phys. Rev. B **94**, 144101 (2016).
18. D. V. Knyazev and P. R. Levashov, Phys. Plasmas **21**, 073302 (2014).
19. Ю. В. Петров, К. П. Мигдал, Н. А. Иногамов, С. И. Анисимов, Письма в ЖЭТФ **104**, 446 (2016).
20. А. А. Ovechkin, P. A. Loboda, and A. L. Falkov, High Energy Density Phys. **20**, 38 (2016).
21. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **151**, 1169 (2017).
22. M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1983).
23. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **145**, 84 (2014).
24. A. Banerjia and J. R. Smith, Phys. Rev. B **37**, 6632 (1988).
25. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ЖЭТФ **150**, 1020 (2016).
26. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **54**, 851 (2016).
27. И. А. Муленко, А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, ТВТ **42**, 835 (2004).
28. E. Clementi and C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data Tabl. **14**, 177–478 (1974).
29. J. H. Rose, J. R. Smith, and J. Ferrante, Phys. Rev. B **28**, 1835 (1983).
30. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1971).