

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА ИСХОДЯ ИЗ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

Б. А. Надыкто, О. Б. Надыкто, А. Б. Надыкто

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, г. Саров Нижегородской обл.

Термодинамические свойства различных изотопов водорода в экстремальных условиях критически важны для физики плазмы, включая термоядерный синтез с инерционным удержанием (ICF), и астрофизики, включая теплое плотное вещество (WDM). Основная проблема при расчете термодинамических свойств водородной плазмы состоит в том, что ее статистическая сумма (СС) с энергетическими уровнями свободных атомов H расходится. Здесь мы показываем, что СС атомов H с уровнями энергии, учитывающими конечный размер атомной ячейки в экстремальных условиях, сходится и, таким образом, может использоваться для прямых вычислений соответствующих термодинамических функций с очень низкими вычислительными затратами. Конечная СС была использована для получения универсального уравнения состояния (УРС) водорода в широком диапазоне параметров. Получено УРС, которое адекватно описывает состояние водорода во всем диапазоне плотностей и температур, включая холодную кривую. Показано, что новый УРС хорошо согласуется с имеющимися измерениями и расчетами, выполненными с использованием самых современных вариантов теории функций плотности (DFT) и квантовых методов Монте-Карло. Это означает, что новый подход представляет собой жизнеспособную недорогую альтернативу вышеупомянутым традиционным методам, вычислительные затраты которых во многих случаях непомерно высоки. Поскольку сходящаяся СС и соответствующие термодинамические функции были выведены в аналитической форме, полученные формулы могут использоваться при моделировании множества процессов и систем, играющих важную роль в физике плазмы и астрофизике, включая ICF и WDM.

Ключевые слова: статистическая сумма, неидеальная водородная плазма, теплая плотная материя, инерциальный термоядерный синтез.

1. Введение

Уравнение состояния (УРС) и термодинамические свойства различных изотопов водорода в широком диапазоне температур и давлений критически важны для физики плазмы, астрофизики, термоядерного синтеза с инерционным удержанием (ICF) и теплой плотной материи (WDM) [1–12]. Например, для изучения ICF необходимы уравнение состояния и термодинамические свойства водорода при экстремальных температурах и давлениях [1–5]. В случае воспламенения ICF дейтерий-тритиевая капсула сжимается до высоких плотностей и температур либо непосред-

венно мощным лазерным импульсом, либо косвенно путем генерации рентгеновских лучей в замкнутом объеме (hohlraum). Во время воспламенения ICF этот дейтерий должен быть сжат до плотности в несколько 100 г/см^3 и нагрет до нескольких кэВ. УРС водорода также необходим для изучения условий внутри планет-гигантов, таких как Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун, которые состоят в основном из водорода [6–8]. В то время как плотность внутри этих планет высока из-за гравитационного сжатия, температуры внутри них намного ниже, чем во время термоядерного синтеза. Получение точного широкодиапазонного уравнения состояния водорода необходимо для полу-

чения глубокого и ясного понимания этих астрофизических объектов, потому что размер и распределение массы планет очень чувствительны к уравнению состояния водорода в широком диапазоне параметров температуры и давления.

Неидеальная плазма, в которой сильно влияние электрон-ионного взаимодействия на свойства плазмы, характеризуемое параметром $\Gamma > 1$, называется теплой плотной материей (WDM) [6–12]. В WDM электронные возбуждения и частичная ионизация сильно влияют на его свойства. Получение достоверной информации об УРС WDM и электропроводности WDM в широком диапазоне параметров является совершенно необходимым [6–12]. Однако эксперименты по WDM чрезвычайно сложны, очень редки и, таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, которые обычно получают при использовании импульсного электрического разряда для получения плазмы и измерения электрического тока, скудны [6, 7]. Теория МВД разработана лучше, и перечень вычислительных методов, используемых в настоящее время для изучения МВД, включает квантовую молекулярную динамику QMD [8], модель среднего атома (AAM) [9], модель плазмообразования (PF) [10] и химическую модель (CM) [11, 12]. Однако вышеупомянутые методы довольно требовательны к вычислительным ресурсам, что делает затраты на вычисления, связанные с их использованием, очень большой проблемой.

Ясно, что получение глубокого и ясного понимания свойств водорода в широком диапазоне температур и давлений является критически важным. Однако в настоящее время это связано с рядом трудностей и большой неопределенностью как в теории, так и в экспериментах. В частности, эксперименты с водородом при высоких и экстремальных температурах и давлениях очень сложны и связаны с большой неопределенностью, расчеты же требуют больших вычислительных мощностей и больших вычислительных затрат, которые во многих случаях непомерно высоки.

Хорошо известно, что основная проблема при расчете термодинамических свойств водородной плазмы состоит в том, что ее статистическая сумма (СС) с уровнями энергии свободных атомов водорода, когда пространство, занимаемое одним атомом водорода, считается бесконечным, расходится. Основная проблема здесь заключается в том, что СС для свободных атомов H не учитывает влияние соседних атомов, что важно в случае, когда плотность водорода высока, а размер элементарной ячейки, содержащей один атом H, конечен.

Здесь мы показываем, что статистическая сумма атомов водорода с уровнями энергии, учитывающими конечный размер атомной ячейки, сходится, и таким образом, может быть использована для прямых расчетов соответствующих термодинамических функций. Чтобы преодолеть проблему расходимости СС для водорода, мы используем подход [14], в котором энергетические уровни водорода были скорректированы с учетом конечного объема, приходящегося на атом водорода.

В этом случае размер элементарной ячейки, содержащей один атом H, определяется исключительно удельным объемом/плотностью плазмы. Статистическая сумма водорода при этом конечна при любых температуре и давлении. Она явно зависит от плотности и температуры и, таким образом, может использоваться для расчетов термодинамических свойств. Поскольку сходящиеся СС и соответствующие им термодинамические функции могут быть получены в аналитическом виде, их можно использовать при моделировании различных процессов и систем, играющих важную роль в физике плазмы и астрофизике, ICF и WDM при малых вычислительных затратах с типичным расчетом, занимающим от нескольких секунд до нескольких минут на персональном офисном компьютере. Мы также показали, что нелинейное поведение термодинамических функций при малых плотностях связано с электронными возбуждениями, которые приводят к переходу от уравнения состояния идеального газа, определяемого одной нейтральной частицей, к уравнению состояния, определяемому независимым движением ядра и электронов, и что нелинейность при высоких плотностях контролируется нелинейным поведением потенциала взаимодействия или упругого/холодного давления. Тщательная оценка результатов этой работы путем сравнения их с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими предсказаниями, полученными с использованием различных методов, показывает хорошее совпадение и указывает на то, что предлагаемый подход является жизнеспособной недорогой альтернативой традиционным методам, широко используемым в этой области, таким как [8–12].

2. Электронная статистическая сумма атомарного водорода

Статистическая сумма Z водородной плазмы записывается следующим известным уравнением [15]:

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right), \quad (1)$$

где n – главное квантовое число, E_n – энергия состояния с данным n , k – постоянная Больцмана, $\Theta = kT$ выражается в тех же единицах, что и E_n , T – температура. СС рассчитывается для одной атомной ячейки объемом V_0 и ее значение для N атомов, занимающих объем $V = N V_0$, равно Z^N .

В случае свободного атома энергия в атомных единицах $\frac{e^2}{a_0}$ равна:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}. \quad (2)$$

Хорошо известно, что в случае, когда используются энергетические уровни свободного атома водорода (2), СС расходится из-за того, что его члены растут как $Z_n \sim n^2$ при больших n . В этом случае СС нельзя использовать для прямых расчетов термодинамических свойств и уравнения состояния. Причина наблюдаемой расходимости ясна, поскольку в случае плазмы, в которой объем, приходящийся на один атом водорода, конечен и зависит от плотности плазмы, взаимодействие с соседними атомами изменяет энергию электронов в элементарных атомных ячейках и, таким образом, использование энергетических уровней для свободных атомов водорода явно неоправданно. Для устранения расходимости СС водорода применяются искусственные приемы, не имеющие физического смысла. Обычно расходимость СС устраняется за счет введения весовых множителей w_n таких, что $w_n \Rightarrow 0$ при $n \Rightarrow \infty$ [15–20].

Ключевой недостаток традиционного подхода, такой как независимость энергетических уровней сжатого водорода и СС водородной плазмы от плотности, был исправлен в работе [14], в которой явно объясняется влиянием сжатия атома как на энергетические уровни, так и на возникающие СС. Вместо деления частиц в плазме на атомы, ионы и электроны модель [14] рассматривает электрически нейтральные атомные ячейки, содержащие возбужденные электроны и ядра. Электроны всегда остаются внутри атомной ячейки; однако радиус орбиты электрона r уменьшается с увеличением плотности водорода. Уровни энергии сжатых атомов водорода [21–23] явно учитывают конечный размер элементарной атомной ячейки и определяются следующим уравнением (в атомных единицах):

$$E_n(x) = \frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}, \quad (3)$$

где x – параметр однопараметрической водородоподобной пробной волновой функции [24]

$$R_{nl} = -\left(\frac{(n-l-1)!}{(n-l)!^3 2n}\right)^{1/2} \left(\frac{2n}{x}\right)^{3/2} e^{-nr/x} \times \left(\frac{2nr}{x}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2nr}{x}\right), \quad (4)$$

а $L_k^m(t) = \frac{d^m L_k(t)}{(dt)^m}$ – обобщенные полиномы Лагерра, $L_k(t) = e^t \frac{d^k e^{-t} t^k}{(dt)^k}$.

Выражение (3) может быть получено как из вариационного решения уравнения Шредингера с однопараметрическими водородоподобными пробными волновыми функциями [24], так и из боровского квантования орбитального момента $mvr = n\hbar$, где m – масса электрона, v – скорость электрона. В случае, когда радиус r_{WS} сферической ячейки Вигнера–Зейтца, содержащей один атом водорода, конечен и зависит от плотности водорода $x_n = r_{WZ}/a_0$, он определяется с помощью смешанного граничного условия на границе ячейки

$$\left.\frac{\partial(rR_{n-1})}{\partial r}\right|_{r=r_{WZ}} = 0,$$

где R_{n-1} – радиальная волновая функция для состояния с наибольшим при данном n значением орбитального квантового числа (и $j = n - 1/2$). Это условие сводится к выражению

$$\left.\frac{\partial\left(r^n e^{-\frac{nr}{x}}\right)}{\partial r}\right|_{r=r_{WZ}} = nr^{n-1} e^{-\frac{nr}{x}} - \frac{n}{x} r^n e^{-\frac{nr}{x}} \Big|_{r=r_{WZ}} = 0,$$

которое дает $x = r_{WZ}/a_0$, где a_0 – радиус Бора (первой боровской орбиты водорода).

В случае использования теории Бора x_n для сжатых атомов водорода также определяется радиусом ячейки Вигнера–Зейтца. Когда электрон находится внутри сжатой ячейки, радиус его орбиты r при сохранении орбитального момента уменьшается по мере роста плотности водорода и,

таким образом, ячейка Вигнера–Зейтца сжимается. В случае свободного атома $x_n = n^2$ определяется из условия минимума энергии $\partial E / \partial x = 0$ и дает классические энергетические уровни $E_n = -1/2n^2$ (в атомных единицах).

Уравнение (3) при $x = \text{const}$ дает энергию одного атома в твердом теле [21]:

$$E(x) = 2E_0 \left(\frac{x_n^2}{2x^2} - \frac{x_n}{x} \right) = 2E_0 \left(\frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3} \right), \quad (5)$$

где x_n и E_0 относятся к состоянию равновесия при $P = 0$, $\sigma = \frac{\rho}{\rho_0}$, ρ_0 – плотность при $P = 0$.

В равновесии энергия атома минимальна. Статическое сжатие приводит к увеличению энергии атома, в результате чего возникает упругое (холодное) давление, выражаемое формулой:

$$P(\sigma) = 3B_0 \left(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3} \right), \quad (6)$$

которая хорошо согласуется с экспериментом [21–23]. Здесь $B_0 = \frac{2E_0 N_A \rho_0}{9A}$ – объемный модуль,

N_A – число Авогадро и A – атомная масса.

При $r/a_0 > n^2$, как и в [19], используются уровни энергии свободного атома, а при $r/a_0 < n^2$ расчет энергии атома осуществляется с использованием сжатой ячейки Вигнера–Зейтца (3). Статистическая сумма (1) с уровнями энергии (3) выражается как

$$Z = \sum_1^{\sqrt{x}} 2n^2 \exp\left(\frac{1}{2n^2 \Theta}\right) + \sum_{\sqrt{x+1}}^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{1}{\Theta} \left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x} \right)\right). \quad (7)$$

Здесь $\Theta = kT$ выражено в атомных единицах.

Первый член в правой части уравнения (7) относится к уровням энергии свободных атомов, а второй – к уровням энергии сжатых атомов, описываемым уравнением (5). Статистическая сумма (7) является функцией как температуры, так и объема, что позволяет проводить прямые расчеты термодинамических свойств водородной плазмы и сходится при любых параметрах плазмы. Для состояний с $n > \sqrt{2x}$ уравнение (3) при $x = \text{const}$ дает

$E_n > 0$, следовательно, при больших n члены статистической суммы Z_n экспоненциально убывают.

В случае, когда нижние связанные состояния мало заселены и в то же время общее число энергетических уровней велико, суммирование в уравнении (7) можно заменить интегрированием. В результате получаем:

$$Z = \int_0^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) dn = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(2x^2 \Theta\right)^{3/2} \exp\left(\frac{1}{x\Theta}\right). \quad (8)$$

Конечная статистическая сумма Z , выраженная уравнением (7), позволяет проводить прямые расчеты различных свойств водородной плазмы, широко используемых в физике плазмы, астрофизике, термоядерном синтезе с инерционным удержанием (ICF) и теплой плотной материи (WDM), таких как свободная энергия Гельмгольца F , давление P , энтропия S , свободная энергия Гиббса G и многие другие.

Зависимость членов статистической суммы Z_n от главного квантового числа n показана на рис. 1. При $n \leq \sqrt{x}$ Z_n являются членами СС свободного атома. Они растут при $n > 2$ с ростом главного квантового числа (штриховая кривая). При переходе к уровням энергии сжатого атома ($n > \sqrt{x}$) Z_n сначала продолжают расти, достигают максимума, а затем быстро уменьшаются.

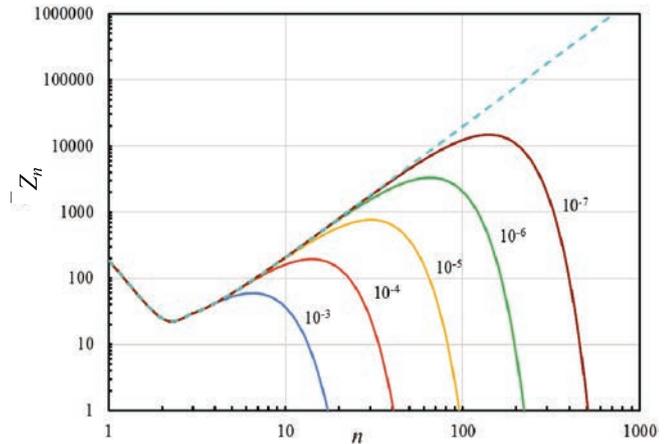


Рис. 1. Зависимость от n членов статистической суммы Z_n при температуре 3 эВ и различных плотностях (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} г·см $^{-3}$). Сплошные и штриховые линии относятся к сжатым и свободным атомам соответственно

3. Расчет электронной теплоемкости

Средняя энергия электронов в плазме равна:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 E_n \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right). \quad (9)$$

Для электронной теплоемкости при постоянном объеме получается выражение:

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = k \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\Theta^2}, \quad (10)$$

где $\langle E \rangle$ – среднее значение энергии электрона в условиях термодинамического равновесия, $\langle E^2 \rangle$ – среднее значение квадрата энергии электрона. Изобарная теплоемкость определяется выражением:

$$c_p = c_v + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Расчитанная таким способом изохорная теплоемкость водорода показана на рис. 2 и 3. На рис. 2 показаны зависимости изохорных электронных теплоемкостей атомарного водорода от плотности при различных значениях температуры. При низкой плотности электронная теплоемкость стремится к $3k/2$, как в идеальном газе, что связано с возбуждением электронов в этих условиях. С увеличением плотности кривые $c_v(\rho)$ имеют максимум, величина которого тем больше, чем меньше плотность плазмы. После точки максимума с увеличением плотности значение электронной теплоемкости уменьшается, приближаясь к нулю. Сильное изменение теплоемкости является причиной нелинейного поведения давления в неидеальной плазме.

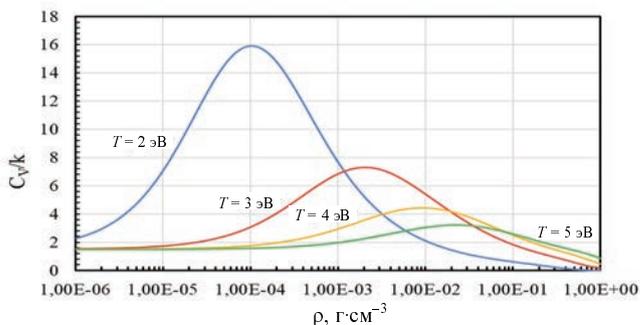


Рис. 2. Зависимость электронной теплоемкости атомарного водорода от плотности при различных значениях температуры (2, 3, 4, 5 эВ)

Согласно расчетам при плотности 10^{-4} г·см⁻³ и температуре 2 эВ внутренняя энергия электро-

нов водородной плазмы примерно в 10 раз превышает значение $3kT/2$.

На рис. 3 показаны зависимости изохорных электронных теплоемкостей атомарного водорода от температуры при различных значениях плотности. При низких значениях температуры электронная теплоемкость стремится к нулю, при высоких – к $3k/2$.

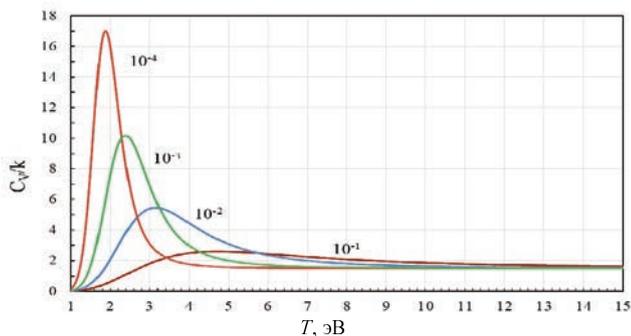


Рис. 3. Зависимость электронной теплоемкости от температуры при разных значениях плотности (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} г/см³)

Максимум в теплоемкости газов при высокой температуре обычно получают в химической модели тепловой ионизации (уравнение Саха), когда рассматривается химическое равновесие нейтральных атомов, свободных электронов и ядер. Эта модель дает результаты, близкие с нашими результатами, хотя имеются некоторые различия по величине и ширине максимума. Понятие свободных не взаимодействующих с ядром электронов является явным упрощением процессов в плазме, так как электроны находятся всегда на расстоянии от ядра, не меньшем радиуса электрически нейтральной ячейки Вигнера–Зейтца, и всегда взаимодействуют с ядром.

В пределе большого числа заселяемых уровней можно перейти при вычислении физических величин от суммирования к интегрированию. В результате получаем:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \Theta - \frac{1}{x}. \quad (11)$$

В этом предельном случае теплоемкость электронов, распределенных по большому числу дискретных состояний, совпадает с теплоемкостью классического идеального газа. В разреженной плазме, когда энергия электростатического взаимодействия мала по сравнению с тепловой энергией, электронная составляющая давления также описывается уравнением состояния классического идеального газа. Этот результат можно считать

подтверждением принципа соответствия Бора, согласно которому квантовая теория приближается к классической, когда разность энергий стационарных состояний становится малой.

3.3. Расчет давления

После диссоциации молекулы водорода статистическая сумма равна произведению электронной статсуммы и статсуммы поступательного движения ядра (в твердом теле колебательного движения). Величины давления и энтропии определяются через производные свободной энергии $F = -N\Theta \ln Z$. Для давления получаем:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N\Theta}{V} \left[1 + \frac{1}{3\Theta Z} \sum_{x=1}^{\infty} 2n^2 \left(\frac{n^2}{x^2} - \frac{1}{x} \right) \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) \right]. \quad (12)$$

Первый член в (12) связан с движением ядра (в тяжелых атомах – атомного остатка), второй – с заселенностью электроном возбужденных состояний атома.

Расчитанные по формуле (12) зависимости давления от температуры при различной плотности водорода (1, 2, 3, ..., 10, 11, 12, 13, 14)·10⁻³ г·см⁻³ показаны на рис. 4. В качестве примера на верхней кривой маркерами показаны расчетные точки. Расчет сотен точек занимает несколько минут персонального компьютера. На рис. 4 ясно виден переход от сжатия идеального газа нейтральных атомов при низких температурах к сжатию идеального газа с удвоенным количеством частиц (ядер и электронов) после полной ионизации атомов. Переходная нелинейная область неидеальной плазмы занимает достаточно узкий интервал температур.

На рис 5 показаны зависимости давления от температуры при плотности водорода 10⁻² г·см⁻³. Прямые линии – асимптоты при низких и высоких температурах.

Нелинейное поведение давления при низких плотностях связано с электронными возбуждениями, которые дают переход от уравнения состояния, определяемого движением в атомной ячейке одной нейтральной частицы к уравнению состояния, определяемого независимым движением ядра и электрона. При высоких плотностях нелинейность определяется нелинейным поведением потенциала взаимодействия.

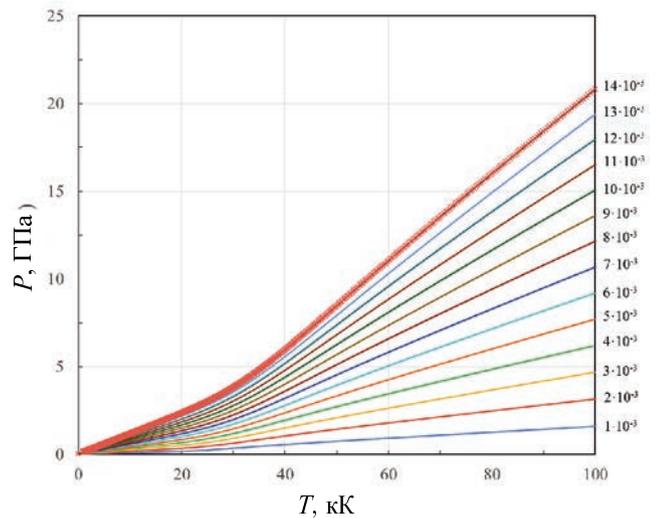


Рис. 4. Зависимость давления от температуры при плотности водорода (1, 2, 3, ..., 10, 11, 12, 13, 14)·10⁻³ г·см⁻³. В качестве примера на верхней кривой маркерами показаны расчетные точки. Для всех кривых точки рассчитываются при одних и тех же значениях температур

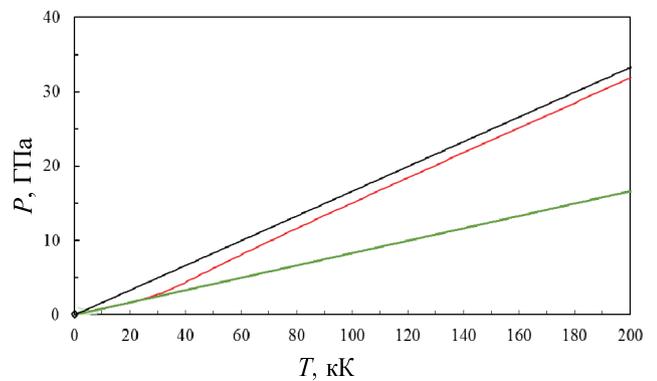


Рис. 5. Зависимость давления от температуры при плотности водорода 10⁻² г·см⁻³. Прямые линии – асимптоты при низких и высоких температурах

На рис. 6 показаны зависимости от температуры производных $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, т. е. вдоль изохор.

Кривые на рис. 6 приведены для тех же плотностей, что и на рис. 4. Рис. 6 показывает, что нелинейная область перехода от уравнения состояния идеального газа слабо возбужденных нейтральных атомов к уравнению состояния идеального газа с удвоенным числом независимо движущихся частиц, атомного остатка (ядра) и электрона, достаточно узкая (15–30 кК при плотности 10⁻³ г·см⁻³, 20–40 кК при 10⁻² г·см⁻³). Перед выходом на уравнение состояния полностью ионизованного газа производные $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ имеют слабо выраженный максимум.

На рис. 7 показаны зависимости давления от плотности при различных значениях температуры. При низких плотностях обычно достигается полная ионизация. При высоких плотностях число свободных электронов уменьшается, приближаясь к нулю. Поэтому наклон $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ при малых плотностях в два раза выше, чем асимптотически при больших плотностях.

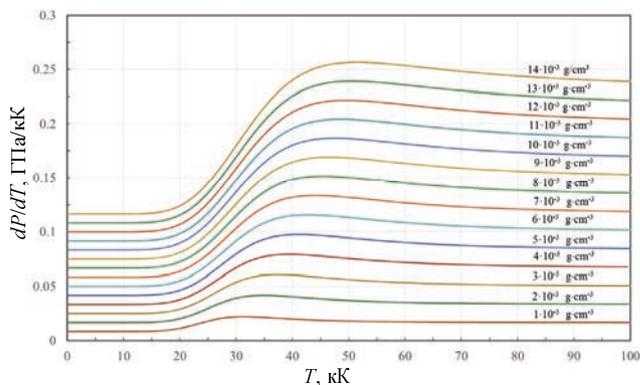


Рис. 6. Зависимость производных $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ от температуры при плотности водорода $(1, 2, 3, \dots, 10, 11, 12, 13, 14) \times 10^{-3} \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$

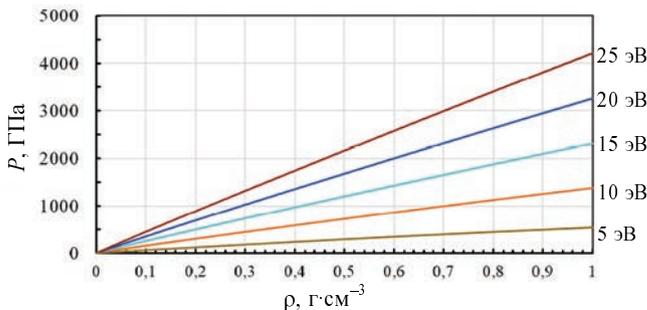


Рис. 7. Зависимость давления от плотности при разных температурах водорода (5, 10, 15, 20, 25 эВ)

3.4. Сравнение расчетного давления с экспериментами в парах металлов

Расчетные кривые давления на рис. 4, 7 можно перестроить в зависимости от температуры при разных значениях молярного объема или числа атомов в единице объема. В этом случае экспериментальные данные [6] по давлению в парах различных металлов (В, Al, Si, Fe, Cu, W, Au) при одинаковом молярном объеме и температуре близки к результатам наших расчетов для водородной плазмы. Это можно объяснить тем, что в

условиях термодинамического равновесия между электронами и излучением при высоких температурах основной вклад в статистическую сумму дают возбужденные состояния с большим значением главного квантового числа n . Эти состояния с возбуждением одного электрона для всех элементов являются водородоподобными [19]. Отличие уровней энергии состояния с малыми n от уровней энергии водорода легко может быть учтено на основании экспериментальных данных [27, 28].

Сравнение результатов расчетов уравнения состояния (5) паров металлов со значением ρ/A в интервале $0,0017 - 0,011 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ показывает, что результаты близки к экспериментальным данным [6]. Преимуществом нашего метода является его ясность и чрезвычайная дешевизна и доступность расчетов. Расчет при постоянной плотности 1000 точек по температуре занимает минуты персонального компьютера. В [6] приведены отдельные точки (числом от 6 до 9), рассчитанные в рамках квантовой молекулярной динамики (QMD). Они выше данных эксперимента [6] и результатов наших расчетов, как правило, на 10–20%. При сравнении следует учитывать, что ошибки эксперимента не менее 15%, как и ошибки QMD. Точки QMD рассчитаны в [6] в узком интервале температур (до 30–40 кК). Экспериментальные точки [6] находятся в еще более узкой области (13–30 кК). В этой области точки описываются либо уравнением состояния идеального газа слабо возбужденных нейтральных атомов, либо они расположены на начальном нелинейном участке перехода к высоким возбуждениям или к ионизации атома. В пределе больших возбуждений происходит переход к уравнению состояния идеального газа с удвоенным числом независимо движущихся частиц, атомного остатка (ядра) и электрона. Наши расчеты более явно фиксируют этот переход по сравнению с расчетами QMD, по-видимому, и из-за малого числа точек QMD [6].

Результаты сравнения расчетов давления в парах металлов при высокой температуре по уравнению (12) с экспериментом [6] показаны на рис. 8. На рис. 8 сплошной линией показаны результаты наших расчетов, квадратами показаны точки QMD [6], штриховой линией – результаты расчетов методом среднего атома (ААМ) [29]. Уравнение (12) наиболее близко описывает эксперимент [6] для В, Ti, Ni, Ag. Данные QMD [6], как правило, выше на 10–20%. Результаты расчетов ААМ [29] еще выше, особенно в области низких температур. В наших расчетах для Au начало нелинейного участка зави-

симости $P(T)$ сдвинуто в сторону больших температур примерно на 3000 К. Экспериментальные данные для Al, Si и Cu рис. 9 располагаются ниже линии одноатомного идеального газа и, соответственно, ниже наших расчетов, расчетов QMD и, тем

более, ААМ [29]. В принципе это можно было бы объяснить влиянием связывания атомов в димерные молекулы или в кластеры, содержащие большее число атомов. Однако вблизи начала ионизации процессы диссоциации обычно заканчиваются.

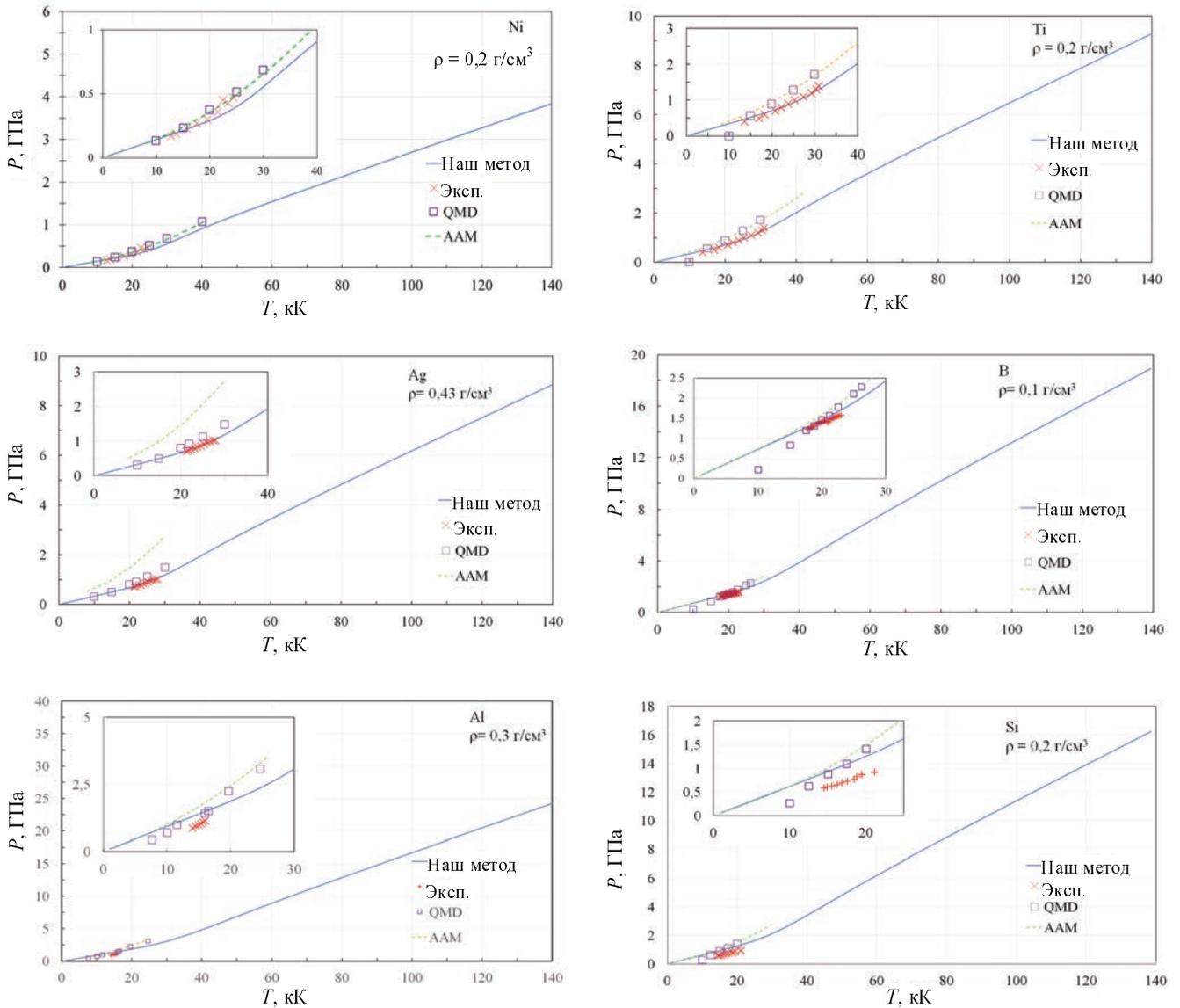


Рис. 8. Результаты сравнения расчетов давления в парах Ni (0,2), Ti (0,2), Ag (0,43), B (0,1), Al (0,3), Si (0,2) при высокой температуре по уравнению (12) с экспериментом [6]. В скобках за знаком элемента приведена плотность в г/см^3

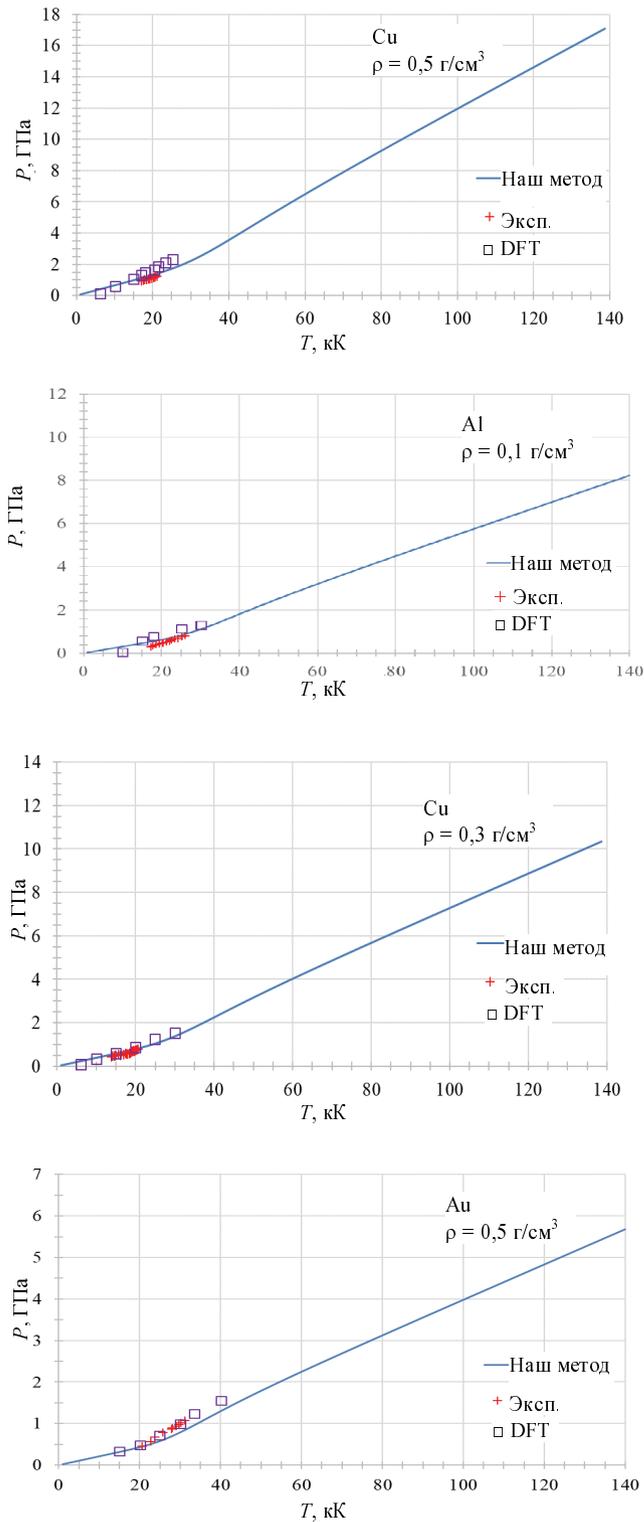


Рис. 9. Результаты сравнения расчетов давления в парах Cu (0,5), Al (0,1), Cu (0,3), Au (0,5) при высокой температуре по уравнению (12) с экспериментом [6]. В скобках за знаком элемента приведена плотность в г/см^3

3.5. Расчет энтропии

Энтропия электронов определяется через величину СС выражением:

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln Z + \frac{NT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = Nk \ln Z + N \frac{\langle E \rangle}{T}.$$

В случае, когда $\frac{1}{x\Theta} \ll 1$ (Θ и $\frac{1}{x}$ в атомных единицах) имеем:

$$\ln Z = \ln \sqrt{2\pi} + \ln(x^2\Theta)^{3/2} + \frac{1}{x\Theta};$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}\Theta - \frac{1}{x} = \Theta \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{x\Theta} \right);$$

$$N \frac{\langle E \rangle}{T} = \frac{3}{2} Nk - \frac{Nk}{x\Theta};$$

$$S = Nk \ln(x^3\Theta^{3/2}\sqrt{2\pi}) + \frac{Nk}{x\Theta} + \frac{3}{2}Nk - \frac{Nk}{x\Theta};$$

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln(x^3\Theta^{3/2}\sqrt{2\pi}) + \frac{3}{2} \right) = \\ &= Nk \ln(x^3\Theta^{3/2}e^{3/2}\sqrt{2\pi}) = \\ &= Nk \ln \left(\frac{4\pi r^3 N \Theta^{3/2} e^{3/2} \sqrt{2\pi}}{4\pi a_0^3 N} \right) = Nk \ln \left(\frac{3e^{3/2}\Theta^{3/2}V}{2\sqrt{2\pi}a_0^3 N} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, при условии $\frac{1}{x\Theta} \ll 1$ энтропия выражается следующим образом:

$$S = Nk \ln \left(\frac{3e^{3/2}\Theta^{3/2}V}{2\sqrt{2\pi}a_0^3 N} \right),$$

где $e = 2,718$ – основание натуральных логарифмов. Это выражение такое же, как для энтропии идеального газа.

При низких температурах возможна такая ситуация, что будет заселено только основное состояние, а вероятность возбуждения будет малой. В этом случае для свободной энергии получаем выражение:

$$F = -NT \ln \left(\exp \left(-\frac{E_1}{T} \right) \right) = NE_1,$$

которое не зависит от температуры, и, следовательно, $S = 0$. В разреженном газе E_1 не зависит также от объема и электроны не дают вклада в давление. В плотном веществе $P_1 = -N \frac{\partial E_1}{\partial V}$ определяет упругую составляющую давления при нулевой температуре согласно уравнению (6).

3.6. Расчет ионизации

Данный метод расчета характеристик плазмы позволяет с иных позиций подойти к вопросу ионизации. В данном методе все энергетические состояния атома в плазме (и с отрицательной, и с положительной энергией) являются дискретными. Состояния электронов с отрицательной энергией – это связанные состояния, и требуется затрата энергии $-E_n$, чтобы оторвать электроны от ядра. Электроны с положительной энергией под действием внешней силы, очевидно, могут перемещаться из ячейки в соседнюю ячейку при сохранении в среднем электрической нейтральности плазмы. При рассмотрении электропроводности такие электроны можно считать свободными. Тогда степень ионизации плазмы можно определить соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{Z} \sum_{n=n^*}^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right),$$

где $n^* = \sqrt{2x}$ отвечает условию $E_n = 0$. В отличие от теории ионизационного равновесия в данном случае все атомы рассматриваются как частицы одного сорта, которые в условиях термодинамического равновесия могут находиться в различных возбужденных состояниях. Численный расчет на основе выражения (12) показывает, что зависимость $\alpha(\rho)$ имеет скачки в точках, соответствующих $x = n^2/2$, когда за счет сжатия в область $E_n > 0$ переходят состояния с данным значением n . Отметим, что другие величины (давление, энтропия)

при этом сохраняют непрерывность. В табл. 1 приведены значения главного квантового числа n в точках скачка и соответствующие этим скачкам значения плотности ρ и концентрации частиц N . В скобках у числа указана степень десяти.

Эти скачки в степени ионизации являются отражением явления, аналогичного переходу Мотта [30], когда электроны из основного состояния при сжатии переходят в состояние с энергией больше нуля. В данном случае $E_n > 0$ достигается для возбужденных состояний, которые заселяются в условиях термодинамического равновесия. При ионизации основного состояния при сжатии получается $\alpha = 1$. Ионизация возбужденных состояний не дает значение $\alpha = 1$, величина скачка зависит от температуры и тем больше, чем меньше n .

На рис. 10 показана зависимость степени ионизации от плотности при различных значениях температуры. На этом рисунке видны скачки в α , соответствующие ионизации возбужденных состояний при сжатии. При различных температурах скачки α происходят при одних и тех же плотностях. Гладкие кривые отвечают расчету по уравнению Саха. Такого же рода скачки в степени ионизации можно получить в расчетах плазмы щелочных металлов и плазме других элементов.

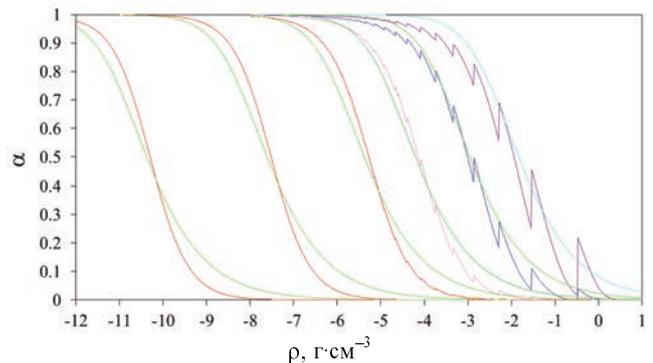


Рис. 10. Зависимость доли свободных электронов от плотности при значениях температуры 0,7, 1, 2, 3, 4, 5 эВ

Таблица 1

Значения плотности ρ и концентрации частиц N атомов водорода в точках, в которых степень ионизации претерпевает скачок

n	2	3	4	5	6	7	8
$\rho, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0,336	0,0295	5,24(-3)	1,37(-3)	4,6(-4)	1,8(-4)	8,2(-5)
$N, 1/\text{см}^3$	2,0(23)	1,8(22)	3,1(21)	8,2(20)	2,75(20)	1,1(20)	4,9(19)

На рис. 11 показана зависимость степени ионизации от температуры при различных значениях плотности. Число свободных электронов при одинаковой температуре уменьшается с увеличением плотности. Для получения α , близкого к единице, с увеличением плотности требуются все большие и большие температуры. Малое число свободных электронов (например, $\alpha = 0,1$) при высоких плотностях достигается также при более высоких температурах.

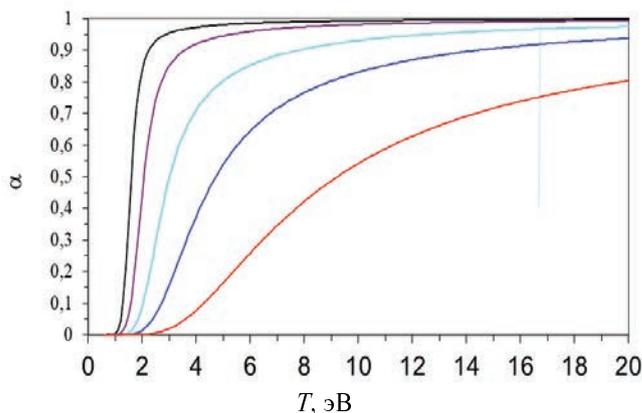


Рис. 11. Зависимость доли свободных электронов от температуры при значениях плотности 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-2} , 10^{-1} г/см³

3.7. Распределение электронов по кинетической энергии

Исходя из СС, можно определить распределение электронов по кинетической энергии. Вероятность электрону иметь кинетическую энергию $n^2/2x^2$ равна:

$$\varphi_n = 2n^2 \exp\left(-\left(\frac{n^2}{2x^2} - 1/x\right)/\Theta\right)/Z.$$

Определим плотность вероятности $f_n = \varphi_n \Theta / \Delta E_n$ в виде отношения φ_n к безразмерному интервалу изменения кинетической энергии $\Delta E_n = n/x^2$ при изменении n на единицу. При большом числе уровней, когда $n \gg \Delta n = 1$ дискретное распределение (гистограмма) заменяется на непрерывное $f(n) = \varphi(n)x^2\Theta/n$. В этом случае статистическая сумма равна выражению (4) и функция распределения равна:

$$f(n) = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}x\sqrt{\Theta}} \exp\left(-\frac{n^2}{2x^2\Theta}\right).$$

Если ввести для безразмерной кинетической энергии обозначение $\xi = \frac{n^2}{2x^2T}$, то получаем выражение $f(\xi) = \frac{2\sqrt{\xi}}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi}$, которое совпадает с распределением Максвелла для идеального газа. Такое распределение реализуется в плазме при температуре $1/x \ll T$.

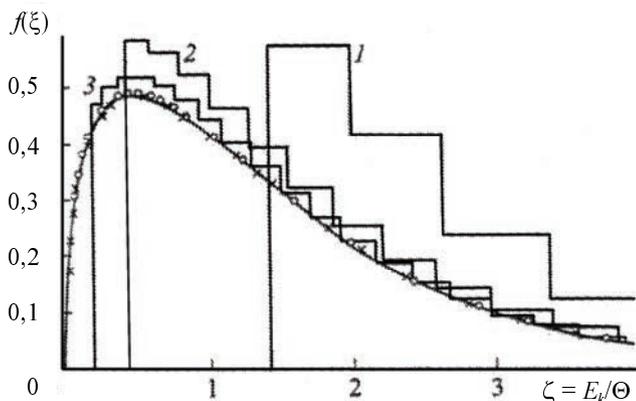


Рис. 12. Функция распределения электронов водородной плазмы по кинетической энергии: $\rho = 10^{-3}$ г/см³. Гладкая кривая – распределения Максвелла. $T = 16$ (1), 5 (2), 10 эВ (3). Точки: $\circ - T = 30$ эВ, $\times - T = 100$ эВ

На рис. 12 представлены результаты численных расчетов функции распределения $f(\xi)$ для плазмы с плотностью 10^{-3} г·см⁻³ при различных температурах (1,6; 5; 10; 30; 100 эВ). Сплошной гладкой кривой показано распределение Максвелла. Гистограммы 1, 2, 3 соответствуют температурам плазмы 1,6; 5; 10 эВ, для которых параметры неидеальности равны соответственно 1,2; 0,4; 0,2. Во всех трех случаях имеется заметное отклонение от распределения Максвелла тем большее, чем больше параметр неидеальности. Анализ рис. 12 показывает, что функция распределения электронов по кинетической энергии может служить для количественной оценки степени неидеальности плазмы.

3.8. Уравнение состояния холодного водорода (дейтерия)

При низких температурах возможна такая ситуация, что будет заселено только основное состояние атома, а вероятность возбуждения будет малой.

В таком плотном веществе $P_x = -\left(\frac{\partial NE_1}{\partial V}\right)_{T=0} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T=0}$ определяет упругую составляющую давления при нулевой температуре.

При нагреве плотного вещества тепловая энергия является энергией колебаний атомов (ядер) относительно положения равновесия. При высоких амплитудах колебаний согласно молекулярно-кинетической теории энергия колебаний, приходящаяся на одну частицу, равна $E_T = 3kT$, где k – постоянная Больцмана, T – температура. Удельная энергия (на один грамм вещества) равна $E_T = \frac{3kTN_A}{A} = \frac{3RT}{A}$, где A – атомная масса, $R = kN_A$ – газовая постоянная. В соответствии с теорией Ми-Грюнайзена отношение $\Gamma = \frac{P_T}{\rho E_T}$

является постоянным, не зависящим от температуры. При отверждении при низкой температуре (11 К) водород образует молекулярные кристаллы, в узлах решетки которых расположены двухатомные молекулы H_2 . Уравнение состояния водорода при низких температурах уже в течение почти столетия привлекает интерес исследователей. В 1935 году Е. Вигнер и Х.Б. Хантингтон [31] предсказали возможность перехода молекулярного водорода в атомарную фазу по их расчетам при 25 ГПа. В последующие годы было выполнено большое число как экспериментальных, так и теоретических [32–45] работ. Однако четкого доказательства превращения водорода в атомарную фазу до сих пор нет [45–48].

Нулевая изотерма (холодная кривая) молекулярного водорода в настоящее время может быть построена на основании экспериментальных данных по статическому сжатию до давления 254 ГПа [32–38]. При температуре 4 К в работе [32] определена плотность водорода до давления 2 ГПа. Данные [33] до 2,5 ГПа подтверждают эти результаты. Методом алмазных наковален экспериментальные данные были получены сначала до давлений 27–30 ГПа [34–36], затем в работе [8] до 110 ГПа. В дальнейшем в работе [37] кривая сжимаемости водорода была определена до 180 ГПа и недавно [38] до 254 ГПа. Эти данные позволяют получить энергию молекулярной фазы прямо из эксперимента. Экспериментальные точки на изотермах для молекулярного водорода приведены на рис. 13.

Наше расчетное описание представлено тремя кривыми с различными параметрами уравнения состояния (6). Такое описание эксперимента показывает резкое изменение наклона кривых $P(\rho)$ при давлениях 2,5 и 100 ГПа, что можно объяснить изменением электронной структуры молекулярного водорода при сжатии. В работе [44] отмечается, что при давлении 5–150 ГПа водород имеет кристаллическую гпу структуру, в узлах решетки которой расположены свободно вращающиеся молекулы водорода. При давлении выше 150 ГПа обнаружена ориентационная упорядоченность молекул водорода при сохранении гпу структуры. Как видно из рис. 13, $P(\rho)$ при давлении выше 150 ГПа монотонно зависит от плотности и хорошо описывается уравнением состояния (6) с параметрами $B_0 = 62$ ГПа и $\rho_0 = 0,39$ г·см⁻³. Это означает, что ориентация молекул мало влияет на зависимость $P(\rho)$.

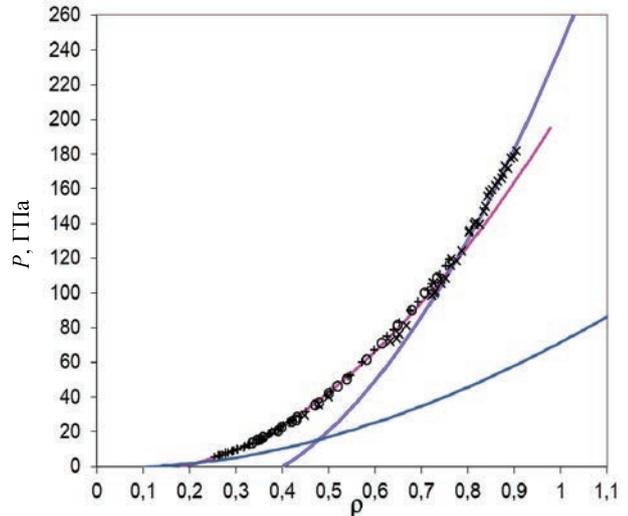


Рис. 13. Упругое давление в молекулярном водороде в зависимости от плотности. Экспериментальные точки из [32–38]

Рост изотерм $P(\rho)/\rho$ в зависимости от плотности при высоких плотностях связан с вкладом упругого (холодного) давления. Упругое давление экспериментально измерено до 250 ГПа [32–38]. Предполагается, что это — давление в разных фазах молекулярного водорода. Несмотря на многочисленные попытки, экспериментально переход в атомарную фазу до сих пор не определен и отсутствуют данные измерений ее уравнения состояния.

В табл. 2 приведены параметры уравнения состояния в форме (6) атомарной фазы водорода, которые интерполируют результаты различных теоретических моделей, и параметры молекулярной фазы, которые хорошо описывают экспериментальные данные.

Отличие экстраполированных в область высоких давлений теоретических результатов [41] для водорода от экстраполированных экспериментальных данных для молекулярной фазы [37] находится в пределах от – 6 % при $3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ до 4 % при $400 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Отличие данных А. И. Абрикосова [39] и Ю. Кагана [42] составляет –9,5 и 7 % и 0 и 17 % при $3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и $400 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ соответственно.

Таблица 2

Параметры уравнения состояния Li, Na и водорода

Элемент	$\rho_n, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	$B_n, \text{ ГПа}$	$E_n, \text{ ГПа}$
Li	0,548	13,7	8,07
Li	0,415	6,5	3,84
Na	1,00	7,8	8,4
Na	1,18	15,7	14,3
H ₂ (мол.)	0,112	1,2	1
H ₂ (мол.)	0,19	9,7	4,75
H ₂ (мол.)	0,39	62	14,8
H (ат.) [31]	0,59	185	14,6
H (ат.) [39]	0,586	145	11,5
H (ат.) [41]	0,54	112	9,7
H (ат.) [42]	0,612	143	10,9

В этих условиях с учетом близости экстраполированной нулевой экспериментальной изотермы к ряду теоретических изотерм атомарной фазы (см. табл. 2) в расчетах широкодиапазонного уравнения состояния взята экспериментальная изотерма молекулярной фазы. Использование чисто кулоновского потенциала дает рост давления при плотности водорода $2,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. В молекулярной фазе этот рост начинается при плотности гораздо меньшей.

Некоторое уточнение уравнения состояния атомарной фазы возможно путем сравнения с экспериментальными данными по ICF. Однако важно отметить, что экспериментальные результаты (выход нейтронов, максимальная плотность) зависят, помимо уравнения состояния, от целого ряда параметров, таких как степень симметрии сжатия, перемешивания и других, которые, как правило, не могут быть измерены.

3.9. Широкодиапазонное уравнение состояния водорода (дейтерия). Сравнение с данными FPEOS и DFT

С помощью нашего метода было разработано широкодиапазонное уравнение состояния водорода и дейтерия, которое может применяться для решения задач инерциального термоядерного синтеза (ICF) и астрофизических проблем в областях плотностей водорода до $800 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и температур до 6 кэВ.

На рис. 14 показаны графики функций $P(\rho)/\rho$ при разных значениях температуры. Сплошными кривыми показаны результаты расчетов представленным здесь методом, которые сравниваются с опубликованными результатами исследований, выполненных по разным методам. В работе [49] с использованием моделирования методом Монте-Карло интегралов по траекториям (PIMC) было получено уравнение состояния из первых принципов (FPEOS), которое можно применять при исследованиях ICF. В работе [50] было представлено широкодиапазонное уравнение состояния, которое построено комбинацией двух вариантов молекулярно-динамического моделирования, основанного на теории функционала плотности FPMD и OFMD.

При не слишком высокой плотности и высокой температуре уравнение состояния водорода близко к уравнению состояния идеального газа, имеющего одну (нейтральный атом) или две (протон и электрон) независимо движущиеся частицы на атом водорода. Нелинейная зависимость давления от плотности атомарного водорода в этом случае связана электронными возбуждениями в процессе перехода от идеального газа с двумя и одной частицей на атом водорода. Когда тепловое давление равно или ниже упругого (холодного) давления, увеличение функции $P(\rho)/\rho$ в нашем расчете связано с вкладом упругого давления. Из-за слишком большого времени расчетов методом Монте-Карло при высокой плотности методом FPEOS [49] получено всего по 5 точек на изотерму. Время расчета одной изотермы (1000 точек) нашим методом занимает на персональном компьютере меньше 1 минуты.

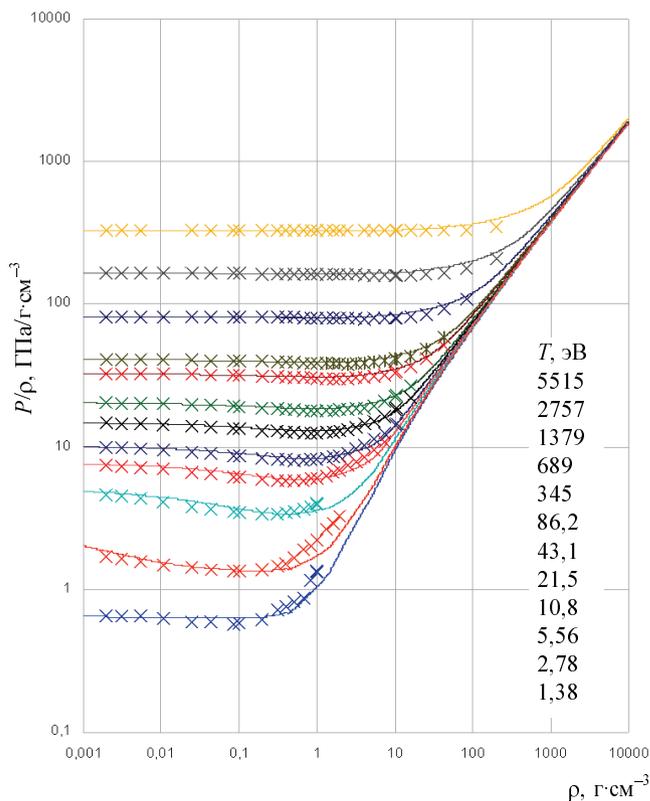


Рис. 14. Графики функций $P(\rho)/\rho$ при разных значениях температуры. Сплошными кривыми показаны результаты расчетов представленным здесь методом. Маркерами показаны результаты работы [49] методом PIMC и результаты двух вариантов молекулярно-динамического моделирования, основанного на теории функционала плотности, FPMD и OFMD

Выводы

В работе представлен универсальный метод расчета свойств водорода с учетом неидеальности, обусловленной сжатием и нагревом. Универсальность, принципиальное отличие представленного метода от существующих и его очевидные конкурентные преимущества связаны с тем, что расчеты выполняются на основе сходящейся статистической суммы, выраженной в аналитической форме, что позволяет учесть влияние сжатия и нагрева на термодинамические свойства водородной плазмы в широких, практически неограниченных, диапазонах плотностей и температур. Необходимо подчеркнуть, что вычислительные ресурсы являются главным ограничением при использовании существующих расчетных методов, таких как PIMC и DFT, которые вследствие этого позволяют получать ограниченное количество расчетных данных в ограниченном диапазоне температур и плотностей. Вычислительные затраты при использовании

нашего метода настолько ничтожны, что позволяют получить множество (сотни, тысячи, десятки тысяч) наборов термодинамических свойств в широких диапазонах температуры и плотности в течение всего нескольких минут расчетов на самом обычном персональном компьютере. Уравнение для статистической суммы, которая, как показано, является сходящейся при любых значениях плотности и температуры, получено из решения уравнения Шредингера с граничными условиями смешанного типа на границе ячейки Вигнера–Зейца, содержащей один атом водорода, размер которой изменяется при сжатии, меняя вследствие этого уровни энергии в атоме водорода. Показано, что классическая проблема физики плазмы – расходимость статистической суммы водородной плазмы – связана с недопустимо грубой аппроксимацией уровней энергии сжатого атома водорода уровнями свободного, находящегося в бесконечном объеме атома, и что при учете конечного объема, приходящегося на один атом, она становится сходящейся.

Показано, что в области теплой плотной материи (WDM), близкой к первой ионизации, происходит переход от сжатия идеального газа нейтральных атомов к сжатию идеального газа с удвоенным количеством частиц (ядер и электронов) после полной ионизации атомов. Метод демонстрирует описание теплоемкости, связанной с возбуждением состояний и числа свободных (с энергией, большей нуля) электронов.

Применимость метода показана на примере расчета давления в парах металлов. При высоких возбуждениях (больших значениях главного квантового числа n) уровни энергии всех элементов совпадают с уровнями энергии атома водорода.

Сравнение результатов расчетов уравнения состояния (12) для паров металлов со значением ρ/A в интервале $0,0017 - 0,011 \text{ г·см}^{-3}$ показывает, что результаты близки к экспериментальным данным [6]. Преимуществом нашего метода является его ясность и чрезвычайная дешевизна и доступность расчетов. Расчет при постоянной плотности 1000 точек по температуре занимает минуты персонального компьютера. В [6] приведены отдельные точки (числом от 6 до 9), рассчитанные в рамках квантовой молекулярной динамики (QMD). Они выше данных эксперимента [6] и результатов наших расчетов, как правило, на 10–20 %. При сравнении следует учитывать, что ошибки эксперимента не менее 15 %, как и ошибки QMD. Точки QMD рассчитаны в [6] в узком интервале тем-

ператур (до 30–40 кК). Экспериментальные точки [6] находятся в еще более узкой области (13–30 кК). В этой области точки описываются либо уравнением состояния идеального газа слабо возбужденных нейтральных атомов, либо они расположены на начальном нелинейном участке перехода к высоким возбуждениям или к ионизации атома. В пределе больших возбуждений происходит переход к уравнению состояния идеального газа с удвоенным числом независимо движущихся частиц, атомного остатка (ядра) и электрона. Наши расчеты более явно фиксируют этот переход по сравнению с расчетами QMD, по-видимому, и из-за малого числа точек QMD [6].

Данный метод расчета характеристик плазмы позволяет с иных позиций подойти к вопросу ионизации. В данном методе все энергетические состояния атома в плазме (и с отрицательной и с положительной энергией) являются дискретными. Состояния электронов с отрицательной энергией – это связанные состояния, и требуется затрата энергии $-E_n$, чтобы оторвать электроны от ядра. Электроны с положительной энергией под действием внешней силы, очевидно, могут перемещаться из ячейки в соседнюю ячейку при сохранении в среднем электрической нейтральности плазмы. При рассмотрении электропроводимости такие электроны можно считать свободными.

Список литературы

1. Nuckolls, J., Wood, L., Thiessen, A., & Zimmerman, G. (1972). Laser compression of matter to super-high densities: Thermonuclear (CTR) applications. *Nature*, 239(5368), 139-142.
2. *Physics of Inertial Fusion: Beam Plasma Interaction, Hydrodynamics, Hot Dense Matter*, Stefano Atzeni and Jürgen Meyer-ter-Vehn, Clarendon Press, 2004, 458 pages, ISBN: 0198562640.
3. Clark, D. S., Haan, S. W., Hammel, B. A., Salmonson, J. D., Callahan, D. A., & Town, R. P. (2010). Plastic ablator ignition capsule design for the National Ignition Facility. *Physics of Plasmas*, 17(5), 052703.
4. Militzer, B., & Hubbard, W. B. (2009). Comparison of Jupiter interior models derived from first-principles simulations. *Astrophysics and Space Science*, 322(1-4), 129-133.
5. Militzer, B., & Hubbard, W. B. (2013). Ab initio equation of state for hydrogen-helium mixtures with recalibration of the giant-planet mass-radius relation. *The Astrophysical Journal*, 774(2), 148.
6. Clérouin, J., Noiret, P., Blottiau, P., Recoules, V., Siberchicot, B., Renaudin, P., ... & Starrett, C. E. (2012). A database for equations of state and resistivities measurements in the warm dense matter regime. *Physics of Plasmas*, 19(8), 082702.
7. Faussurier, G., Blancard, C., Combis, P., & Videau, L. (2014). Electrical and thermal conductivities in dense plasmas. *Physics of Plasmas*, 21(9), 092706.
8. Caillabet, L., Mazevet, S., & Loubeyre, P. (2011). Multiphase equation of state of hydrogen from ab initio calculations in the range 0.2 to 5 g/cc up to 10 eV. *Physical Review B*, 83(9), 094101.
9. Faussurier, G., Blancard, C., & Cossé, P. (2014). Coupling of an average-atom model with a collisional-radiative equilibrium model. *Physics of Plasmas*, 21(11), 112707.
10. Redmer, R. (1999). Electrical conductivity of dense metal plasmas. *Physical Review E*, 59(1), 1073.
11. Kerley, G. I. (1972) Equation of State and Phase Diagram of Dense Hydrogen, *Phys. Earth Planet. Inter.* 6, 78.
12. G. I. Kerley, Sandia National Laboratory, Technical Report No. SAND2003-3613, 2003 (unpublished).
13. Harbour, L., Dharma-Wardana, M. W. C., Klug, D. D., & Lewis, L. J. (2017). Equation of state, phonons, and lattice stability of ultrafast warm dense matter. *Physical Review E*, 95(4), 043201.
14. Nadykto, B. A. (1997). On statistic sum and equation of state of hydrogen plasma. In *DOKLADY AKADEMII NAUK* (Vol. 355, No. 6, pp. 754-757).
15. Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (2013). *Statistical Physics: Volume 5* (Vol. 5). Elsevier.
16. M. Planck, Zur Quantenstatistik des Bohrschen Atommodells, *Ann. Phys.* (4) 75, 673–684 (1924).
17. Brillouin, L. (1930). *Les statistiques quantiques. Presses universitaires, Paris.*
18. A. I. Larkin (1960). Thermodynamic functions of a low-temperature plasma, *Soviet Physics JETP* 11 (6), 1363
19. Zeldovich, I. B., & Raizer, I. P. (1968). *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena* (Vol. 2). Academic Press.
20. Ebeling, W., & Kremp, D. (1976). *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids* (Vol. 5). Akademie-Verlag.
21. Б. А. Надыкто - ДАН, Т 316, № 6, с. 1389 (1991).
22. Nadykto, B. A. (1993). A semiempirical model for calculation of the energies of states of multielectron ions. *Physica-Uspekhi*, 36(9), 794.

23. Надыкто, Б. А. (2005). Влияние высокого статического давления на кристаллическую и электронную структуру переходных металлов, лантаноидов и актиноидов. *Материаловедение*, (5), 2-6.
24. Надыкто, Б. А. (1994). О приближенных радиальных волновых функциях для многоэлектронных ионов, *Вопр. атомной науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика*, 1.
25. Надыкто, Б. А. Электронные фазы твердых тел. 2001. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2001, т. XLV, № 5-6, 7-15
26. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th ed., edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun (Dover, New York, 1972)
27. Ch. E. Moore *ATOMIC ENERGY LEVELS*. 34, 16, 1949.
28. Bashkin S., J.O. Stoner *ATOMIC ENERGY LEVEL and GROTRIAN DIAGRAMS*. New York, NHPC, 1975.
29. Faussurier, G., & Blancard, C. (2019). Pressure in warm and hot dense matter using the average-atom model. *Physical Review E*, 99(5), 053201.
30. Mott, Nevill Francis. "Metal-insulator transitions." (1974).
31. Wigner, E., & Huntington, H. Á. (1935). On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 3(12), 764-770.
32. Steward, J.W. (1956) *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 146 [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(56\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(56)90022-1).
33. Anderson, M. S., & Swenson, C. A. (1974). Experimental compressions for normal hydrogen and normal deuterium to 25 kbar at 4.2 K. *Physical Review B*, 10(12), 5184.
34. van Straaten, J., & Silvera, I. F. (1988). Equation of state of solid molecular H₂ and D₂ at 5 K. *Physical Review B*, 37(4), 1989.
35. Zha, C. S., Duffy, T. S., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (1993). Elasticity of hydrogen to 24 GPa from single-crystal Brillouin scattering and synchrotron x-ray diffraction. *Physical Review B*, 48(13), 9246.
36. Loubeyre, P., LeToullec, R., Hausermann, D., Hanfland, M., Hemley, R. J., Mao, H. K., & Finger, L. W. (1996). X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. *Nature*, 383(6602), 702-704.
37. Akahama, Y., Nishimura, M., Kawamura, H., Hirao, N., Ohishi, Y., & Takemura, K. (2010). Evidence from x-ray diffraction of orientational ordering in phase III of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa. *Physical Review B*, 82(6), 060101.
38. Ji, C., Li, B., Liu, W., Smith, J. S., Majumdar, A., Luo, W., ... & Meng, Y. (2019). Ultrahigh-pressure isostructural electronic transitions in hydrogen. *Nature*, 573(7775), 558-562.
39. Abrikosov, A. A. (1954). *Astron. Zh.* XXXI, 112.
40. Neece, G. A., Rogers, F. J., & Hoover, W. G. (1971). Thermodynamic properties of compressed solid hydrogen. *Journal of Computational Physics*, 7(3), 621-636.
41. Ross, M. (1974). A theoretical analysis of the shock compression experiments of the liquid hydrogen isotopes and a prediction of their metallic transition. *The Journal of Chemical Physics*, 60(9), 3634-3644.
42. Kagan, I., Pushkarev, V. V., & Kholas, A. (1977). Equation of state for the metallic phase of hydrogen. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 73, 967-987..
43. Mao, H. K., Chen, X. J., Ding, Y., Li, B., & Wang, L. (2018). Solids, liquids, and gases under high pressure. *Reviews of Modern Physics*, 90(1), 015007.
44. Loubeyre, P., Occelli, F., & Dumas, P. (2020). Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen. *Nature*, 577(7792), 631-635.
45. Ji, C., Li, B., Liu, W., Smith, J. S., Björling, A., Majumdar, A., ... & Sinogeikin, S. (2020). Crystallography of low Z material at ultrahigh pressure: Case study on solid hydrogen. *Matter and Radiation at Extremes*, 5(3), 038401.
46. Silvera, I. F., & Dias, R. (2018). Metallic hydrogen. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(25), 254003.
47. Silvera, I. F., & Dias, R. (2019). Comment on: Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 GPa. *arXiv preprint arXiv:1907.03198*.
48. Desjarlais, M. P., Knudson, M. D., & Redmer, R. (2019). Comment on "Insulator-metal transition in dense fluid deuterium". *Science*, 363(6433).
49. Hu, S. X., Militzer, B., Goncharov, V. N., & Skupsky, S. (2011). First-principles equation-of-state table of deuterium for inertial confinement fusion applications. *Physical Review B*, 84(22), 224109.
50. Wang, C., & Zhang, P. (2013). Wide range equation of state for fluid hydrogen from density functional theory. *Physics of Plasmas*, 20(9), 092703.
51. Mihaylov DI, Karasiev VV, Hu SX, Rygg JR, Goncharov VN, Collins GW. Improved first-principles equation-of-state table of deuterium for high-energy-density applications. *Physical Review B*. 2021 Oct 12;104(14):144104.
52. He Z, Zhang Q, Liu H, Jia G, Huang X, Fang Z, Xie Z, Ye J, Shu H, Dong J, Zhang F. High-

precision equation of state benchmark for cryogenic liquid deuterium at ultrahigh pressure. Physical Review B. 2021 Apr 12;103(13):134107.

53. W. B. Hubbard and B. Militzer, A preliminary Jupiter model, Astrophys. J. 820, 80 (2016).

54. Fratanduono DE, Millot M, Fernandez Pañella A, Sterne PA, Collins GW, Hicks DG, Eggert JH, Boehly TR, Celliers PM. Measurement of the

sound speed in dense fluid deuterium along the cryogenic liquid Hugoniot. Physics of Plasmas. 2019 Jan 23;26(1):012710.

55. Abramowitz, M., & Stegun, I. A. (Eds.). (1964). Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables (Vol. 55). US Government printing office.

Приложение

Электронная статистическая сумма равна:

$$Z = \sum_1^{\sqrt{x}} 2n^2 \exp\left(\frac{1}{2n^2\Theta}\right) + \sum_{\sqrt{x+1}}^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{1}{\Theta}\left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right)\right). \quad (\text{П1})$$

Свободная энергия равна $F = -N\Theta \ln Z$. Давление, связанное с возбуждением электронов, равно:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N\Theta}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = \frac{N\Theta a_0^3}{4\pi r^2 N Z a_0^3} \left(\frac{\partial Z}{\partial r}\right)_T = \frac{N\Theta}{4\pi x^2 N Z a_0^3} \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_T =$$

$$= \frac{N\Theta}{4\pi x^2 N Z a_0^3} \sum_{\sqrt{x+1}}^{\infty} \frac{2n^2}{\Theta} \left(\frac{n^2}{x^3} - \frac{1}{x^2}\right) \exp\left(-\frac{1}{\Theta}\left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right)\right) = \frac{N\Theta}{3VZ} \sum_{\sqrt{x+1}}^{\infty} \frac{2n^2}{\Theta} \left(\frac{n^2}{x^2} - \frac{1}{x}\right) \exp\left(-\frac{1}{\Theta}\left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right)\right).$$

В случае, когда заселенность нижних связанных состояний мала, а полное число уровней энергии велико, суммирование в (П1) можно заменить интегрированием. В результате получаем:

$$Z = \int_0^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) dn = \int_0^{\infty} n \exp\left(-\frac{n^2}{2x^2\Theta}\right) \exp\left(\frac{1}{x\Theta}\right) dn^2. \quad (\text{П2})$$

Введя новую переменную $t = \frac{n^2}{2x^2\Theta}$, получим:

$$Z = \int_0^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) dn = (2x^2\Theta)^{3/2} \exp\left(\frac{1}{x\Theta}\right) \int_0^{\infty} \sqrt{t} e^{-t} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2x^2\Theta)^{3/2} \exp\left(\frac{1}{x\Theta}\right).$$

В этом пределе $\ln Z = \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{1}{2} \ln 2 + 3 \ln x + \frac{3}{2} \ln \Theta + \frac{1}{x\Theta}$.

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = N\Theta \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = N\Theta \frac{\partial \ln Z}{4\pi r^2 \partial r} = \frac{N\Theta}{4\pi x^2 a_0^3} \frac{\partial (3 \ln x + 1/x\Theta)}{\partial x} = \frac{N\Theta}{4\pi x^2 a_0^3} \left(\frac{3}{x} - \frac{1}{x^2\Theta}\right) = \frac{N\Theta}{V} \left(1 - \frac{1}{3x\Theta}\right).$$

Для электронной теплоемкости получается выражение:

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = k \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\Theta^2},$$

где $\langle E \rangle$ – среднее значение энергии электрона в условиях термодинамического равновесия, $\langle E^2 \rangle$ – среднее значение квадрата энергии электрона. Приводим вывод.

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_1^{\infty} 2n^2 E_n \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) \\ c_v &= \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{Z} \sum_1^{\infty} 2n^2 E_n \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) \left(\frac{E_n}{\Theta^2} k\right) - \frac{1}{Z^2} \sum_1^{\infty} 2n^2 E_n \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) \frac{\partial Z}{\partial \Theta} k = \\ &= \frac{k}{\Theta^2} \frac{1}{Z} \sum_1^{\infty} 2n^2 E_n^2 \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) - \frac{1}{Z^2} \sum_1^{\infty} 2n^2 E_n \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) \sum_1^{\infty} 2n^2 \exp\left(-\frac{E_n}{\Theta}\right) \frac{E_n}{\Theta^2} k = k \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\Theta^2}.\end{aligned}$$

В случае, когда заселенность нижних связанных состояний мала, а полное число уровней энергии велико, средняя внутренняя энергия равна:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{3}{2} \Theta - \frac{1}{x} \\ \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} \left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right) 2n^2 \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) dn = \frac{1}{Z} \left(I \exp\left(\frac{1}{x\Theta}\right) - \frac{Z}{x} \right). \\ I &= \int_0^{\infty} \frac{n^2}{2x^2} 2n^2 \exp\left(-\frac{n^2}{2x^2\Theta}\right) dn.\end{aligned}$$

Вводя новую переменную $t = \frac{n^2}{2x^2\Theta}$, имеем $n^2 = 2x^2\Theta t$, и для I получаем значение:

$$\begin{aligned}I &= \Theta \int_0^{\infty} \frac{n^2}{2x^2\Theta} n \exp\left(-\frac{n^2}{2x^2\Theta}\right) dn^2 = \Theta (2x^2\Theta)^{3/2} \int_0^{\infty} t^{3/2} \exp(-t) dt \\ &= \int_0^{\infty} t^{3/2} \exp(-t) dt = -t^{3/2} \exp(-t) \Big|_0^{\infty} + \frac{3}{2} \int_0^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt.\end{aligned}$$

Первый член равен нулю. Интеграл во втором члене согласно [55] равен $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

В результате, учитывая выражение (П2) для СС Z , получаем среднюю внутреннюю энергию:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \left(I \exp(1/x\Theta) - \frac{Z}{x} \right) = \left(\frac{2\Theta (2x^2\Theta)^{3/2} 3\sqrt{\pi} \exp(1/x\Theta)}{\sqrt{\pi} (2x^2\Theta)^{3/2} 4 \exp(1/x\Theta)} - \frac{1}{x} \right) = \frac{3}{2} \Theta - \frac{1}{x}.$$

Следовательно,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \Theta - \frac{1}{x}.$$

Для производной давления по температуре при постоянном давлении получаем:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{Nk}{V} + \frac{N}{3VZ} \sum_{x+1}^{\infty} 2n^2 \left(\frac{n^2}{x^2} - \frac{1}{x}\right) \left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right) \frac{k}{\Theta^2} \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) - \\ &- \frac{N}{3VZ^2} \sum_{x+1}^{\infty} 2n^2 \left(\frac{n^2}{x^2} - \frac{1}{x}\right) \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right) \sum_{x+1}^{\infty} 2n^2 \left(\frac{n^2}{x^2} - \frac{1}{x}\right) \left(\frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}\right) \frac{k}{\Theta^2} \exp\left(-\frac{n^2/2x^2 - 1/x}{\Theta}\right).\end{aligned}$$