Российский Федеральный Ядерный Центр —
Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Технической Физики

Развитие химической модели плазмы многоэлектронных ионов для уточнения уравнений состояния и непрозрачностей плотного ионизованного вещества

П.А. Лобода, В.В. Попова, А.А. Шадрин

Основные проблемы при описании термодинамики плотной равновесной плазмы из «первых принципов»

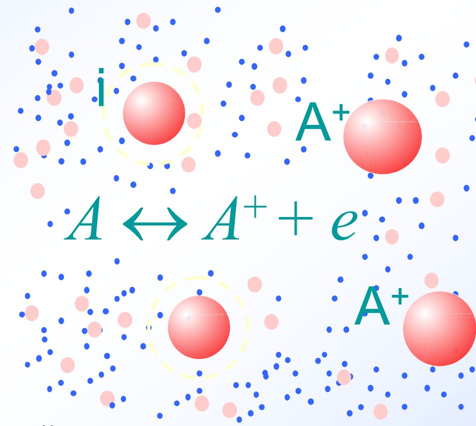
- Отсутствие прямых экспериментальных данных для $P(\rho,T)$, $E(\rho,T)$ — отдельные данные по ударной сжимаемости.
- Плазма представлена многоэлектронными ионами с незаполненными оболочками $\Rightarrow$ явный учёт спектра всех возможных возбуждённых состояний ионов (с учётом его обрезания) затруднителен, либо в случае тяжёлых веществ практически нереален.
- Сложность построения моделей для адекватного описания эффектов неидеальности в плотной плазме в широкой области (ρ,T).

Химическая модель плотной равновесной плазмы многозарядных ионов

В «химической» модели плазма рассматривается как термодинамически равновесная смесь ионов разных сортов, обладающих внутренними степенями свободы (возбуждёнными состояниями), и свободных электронов.

Свободная энергия Гельмгольца

$$\boxed{F(\rho,T,\boldsymbol{N}) = \sum_{Q=0}^{Z}\left[F_Q^{(id)} + F_Q^{(bound)}\right] + F_e^{(id)} + \Delta F}$$



$$\begin{cases} A^{(0)} \rightleftarrows A^{(+1)} + e^-, \\ A^{(+1)} \rightleftarrows A^{(+2)} + e^-, \\ \cdots \\ A^{(+(Z-1))} \rightleftarrows A^{(+Z)} + e^-. \end{cases}$$

$$\boldsymbol{N} = \left\{\left\{N_Q\right\}, N_e\right\}, \quad \beta = 1/k_B T$$

$$F_Q^{(id)} = k_B T N_Q\left[\ln\left(\lambda^3 \rho N_Q\right) - 1\right]$$ — идеально-газовый вклад ионов;

В.К. Грязнов, И.Л. Иосилевский. PNP-13, Черноголовка (2009)

$$F_Q^{(bound)} = -k_B T N_Q \ln \widetilde{U}_Q$$ — вклад связанных состояний иона с Q связанными электронами;

($\widetilde{U}_Q$ — статистическая сумма по связанным состояниям Q-иона);

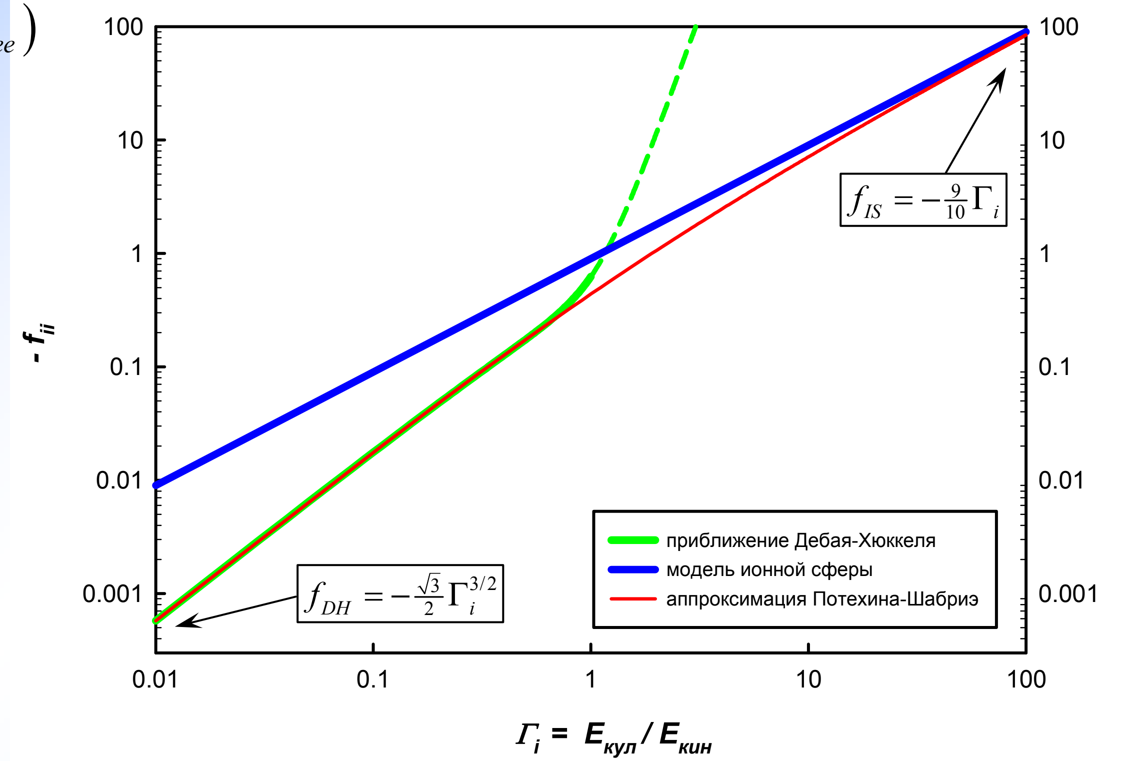
$$F_e^{(id)} = \frac{4}{\sqrt{\pi}\rho\lambda_e^3}\left(\mu_e I_{1/2}(\beta\mu_e) - \frac{2}{3}k_B T I_{3/2}(\beta\mu_e)\right)$$ — идеально-газовый вклад свободных (частично) вырожденных электронов;

$\Delta F \equiv \Delta F(\rho, T, N)$ — вклад межчастичного взаимодействия;

Кулоновское взаимодействие заряженных частиц (обобщение результатов расчётов, полученных для полностью ионизованной однокомпонентной плазмы ионов с зарядом Z на случай частично-ионизованной плазмы с <Z> = Z)

$$\Delta F_c\left(\rho,T,\mathbf{N}\right)=Nk_BT\left(f_{ii}+f_{ie}+f_{ee}\right)$$

Интерполяция между пределом Дебая-Хюккеля и результатами расчётов ОКП методом Монте-Карло



Учёт эффектов собственных (исключённых) объёмов ионов (однокомпонентная модель твердых сфер, обобщённая на случай смеси через параметр упаковки):

$$\Delta F_{HS}\left(\rho,T,\mathbf{N}\right)=Nk_BT\cdot\frac{4\eta-3\eta^2}{\left(1-\eta\right)^2},\quad \eta=\frac{V_{ионов}}{V_{плазмы}}\ -\ \text{параметр упаковки.}$$

G. Chabrier, A. Potekhin, Phys. Rev. E, **58**, 4941 (1998); G. Chabrier, A. Potekhin, Phys. Rev. E, **62**, 8554 (2000).
N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys., **51**, 635 (1969).

Суперконфигурационный (SC) подход для расчёта статсумм ионов:

- В SC-модели множество всех детальных конфигураций представляется множеством т.н. суперконфигураций Ξ, каждая из которых объединяет совокупность атомных конфигураций с близкими средними значениями энергии. В результате число суперконфигураций Ξ может быть существенно меньшим числа исходных конфигураций *C*.

$$U_Q(T) = \sum_C U_C \quad \Longrightarrow \quad U_Q(T) = \sum_\Xi U_\Xi .$$

Пример разбиения атомных оболочек на супероболочки σ*:*

$$\Xi = (1s)^{Q_{\sigma_1}}(2s2p)^{Q_{\sigma_2}}(3s3p3d)^{Q_{\sigma_3}}\ldots(8s\ldots8k)^{Q_{\sigma_8}}$$

суперконфигурация Ξ

супероболочки

Суммарные числа заполнения супероболочек

- Число суперконфигураций **=** числу возможных комбинаций чисел заполнения $\{Q_\sigma\}$ супероболочек, удовлетворяющих (<u>*для данного примера*</u>):

$$\sum_\sigma Q_\sigma = Q \ \text{при условии} \ \{Q_\sigma\} \le 2n^2 .$$

A. Bar-Shalom, et al., Phys. Rev. A, **40**, 3183 (1989); J. Oreg, A. Bar-Shalom, M. Klapisch, Phys. Rev. E, **55**, 5874 (1997).

Рекурсивные формулы для неявного расчета статсумм ионов в рамках SC подхода:

$$E_C \approx E_C^{(0)} + \overline{\Delta E_\Xi}, \quad где \quad E_C^{(0)} = \sum_{s \in C} q_s \varepsilon_s, \quad \overline{\Delta E_\Xi} = \overline{\left(E_C - E_C^{(0)}\right)_\Xi}$$

$$U_Q(T) = \sum\nolimits_\Xi U_\Xi, \; U_\Xi = e^{-\beta \overline{\Delta E_\Xi}} \cdot U_\Xi^{(0)},$$

$$где \;\; U_\Xi^{(0)} = \prod_{\sigma \in \Xi} U_\sigma = \sum_{\sum_s q_s = Q_\sigma} \prod_{s \in \sigma} \binom{g_s}{q_s} \cdot X_s^{q_s}, \; X_s = e^{-\beta \varepsilon_s}.$$

A. Bar-Shalom, et al., Phys. Rev. A., **40**, 3183 (1989); J. Oreg, et al., Phys. Rev. E, **55**, 5874 (1997).

$$Q_\sigma U_{Q_\sigma} = \sum_{i=0}^{Q_\sigma - 1} U_i \, \chi_{Q_\sigma - i}, \quad \chi_k = \sum_s \left(-g_s \left(-X_s\right)^k\right), \quad i < Q_\sigma, \quad U_0 = 1.$$

F. Gilleron, J.C. Pain. *Stable method for the calculation of partition functions in the superconfiguration approach.* Phys. Rev. E, **69**, 056117 (2004).

$$U_{Q_\sigma} = \widehat{U}_{Q_\sigma} e^{-\beta[\Omega(\{q_s^*\}) + Q_\sigma \lambda_{Q_\sigma}]},$$

$$где \quad \widehat{U}_{t;s} = \sum_{q_s=0}^{\min(t, g_s)} U_{t-q_s; s-1} \, e^{-\beta \Delta\Omega_s(q_s)}, \quad при \;\; 0 \le t \le Q_\sigma, \;\; s \in \sigma, \;\; U_{0;0} = 1.$$

R.D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. UC. Press, Berkeley, Los Angeles, London (1981).

Модифицированные статсуммы ионов на основе SC подхода:

- учёт возмущения спектра связанных состояний ионов плазменным микрополем на основе формализма вероятностей заселения (Хаммер, Михалас (1988))

$$\widetilde{U}_Q(\rho, T, \mathbf{N}) = \sum_{\Xi} \widetilde{U}_\Xi,$$

$$где \quad \widetilde{U}_\Xi = \prod_{\sigma \in \Xi} \widetilde{U}_\sigma = \sum_{\sum_s q_s = Q_\sigma} \prod_{s \in \sigma} \binom{g_s}{q_s} \cdot \widetilde{X}_s^{q_s}, \quad \widetilde{X}_s = w_s(\rho, T, \mathbf{N}) e^{-\beta \varepsilon_s}.$$

$$w_s(\rho, T, \mathbf{N}) = \int_0^{\mathcal{F}_s^{(cr)}} P(\Gamma, \mathcal{F}) \, d\mathcal{F}$$ – вероятность существования одноэлектронного состояния иона при учете возмущения плазменным микрополем, определяемая как вероятность того, что напряжённость плазменного микрополя *F* не превзойдет критической величины F_{cr};

$P(\Gamma, \mathcal{F})$ – функция распределения напряжённости ионных микрополей, зависящая от параметра неидеальности плазмы.

D.G. Hummer, D. Mihalas. Ap. J., **331**, 794 (1988);
A. Nayfonov, W. Dappen, D. Hummer, D. Mihalas, Ap. J., **526**, 451 (1999).

Уравнения ионизационного равновесия:

Равновесный состав плазмы $\boldsymbol{N} \equiv [\{N_Q\}, N_e]$, соответствующий $\min[F(\rho, T, \boldsymbol{N})]$, находится из решения системы нелинейных уравнений ионизационного равновесия (совместно с условиями электронейтральности и сохранением числа ядер в системе), соответствующих процессам ионизации/рекомбинации:

$$\boxed{\begin{cases} \dfrac{c_Q}{c_{Q-1}} = \dfrac{\tilde{U}_Q}{\tilde{U}_{Q-1}} \cdot \exp\left[\beta\left(\mu_e - \Delta\mu_Q\right)\right], \\ \left\langle Z \right\rangle = \dfrac{4}{\sqrt{\pi}\rho N \lambda_e^3} I_{1/2}\left(\beta\mu_e\right), \\ \displaystyle\sum_Q (Z-Q)c_Q = \langle Z \rangle, \quad \sum_Q c_Q = 1. \end{cases}}$$

$$\begin{cases} A^{(0)} \rightleftarrows A^{(+1)} + e^-, \\ A^{(+1)} \rightleftarrows A^{(+2)} + e^-, \\ \qquad \ldots \\ A^{(+(Z-1))} \rightleftarrows A^{(+Z)} + e^-. \end{cases}$$

$$\Delta\mu_Q = \left(\frac{\partial}{\partial N_Q} - \frac{\partial}{\partial N_{Q-1}} - \frac{\partial}{\partial N_e}\right)\Delta F -$$

$$- k_B T \sum_{Q'} \left(\frac{\partial}{\partial N_Q} - \frac{\partial}{\partial N_{Q-1}} - \frac{\partial}{\partial N_e}\right) \ln \tilde{U}_{Q'},$$

$$\Delta F\left(\rho, T, \boldsymbol{N}\right) = \Delta F_c + \Delta F_{HS}.$$

Уравнения состояния неидеальной плазмы:

$$P(\rho,T,\boldsymbol{N}) \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\,\boldsymbol{N}} = P_i^{(id)} + P_e^{(id)} + P_b + \Delta P,$$

$$E(\rho,T,\boldsymbol{N}) \equiv -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,\,\boldsymbol{N}} = E_i^{(id)} + E_e^{(id)} + E_{ioniz} + E_b + \Delta E.$$

- **Идеально-газовые вклады ионов и свободных электронов:**

$$P_i^{(id)} = \rho N k_B T, \quad P_e^{(id)} = k_B T \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{I_{3/2}(\beta\mu_e)}{\lambda_e^3}, \qquad E_i^{(id)} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad E_e^{(id)} = k_B T \frac{4}{\sqrt{\pi}\rho} \frac{I_{3/2}(\beta\mu_e)}{\lambda_e^3}.$$

- **Энергозатраты на ионизацию ионов:**

$$E_{ioniz} = \sum_Q N_Q (1-\delta_{Q,Z}) \sum_{k=0,\,Q<Z-1}^{Z-Q-1} I_k.$$

(относительно системы изолированных атомов при T=0)

- **Вклад связанных электронов:**

$$P_b = k_B T \sum_Q N_Q \frac{\partial \ln \widetilde{U}_Q}{\partial V}, \quad E_b = k_B T^2 \cdot \sum_Q N_Q \frac{\partial \ln \widetilde{U}_Q}{\partial T}.$$

- **Учёт кулоновского взаимодействия и эффектов собственных объёмов ионов:**

$$\Delta P_c = \frac{\Delta E_c}{3V}, \quad \Delta E_c = N k_B T \sum_Q c_Q \varepsilon_{OCP}(\Gamma_z), \quad где \quad \varepsilon_{OCP}(\Gamma) = \Gamma^{3/2}\left[\frac{A_1}{\sqrt{\Gamma + A_2}} + \frac{A_3}{\Gamma+1}\right] + \frac{B_1\Gamma^2}{\Gamma + B_2} + \frac{B_3\Gamma^2}{\Gamma^2 + B_4},$$

$$\Delta P_{HS} = \rho N k_B T \eta \cdot \left(\frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3}\right), \quad \Delta E_{HS} = -N k_B T^2 \cdot \left(\frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3}\right) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial T}.$$

Исследовательский численный алгоритм

$\rho,\ T$

$Z,\ A,\ \{\varepsilon_s\}$

- *модель неидеальности*
- *параметры SC-модели*

Генерация списка суперконфигураций всех ионов
(учёт всех оболочек от 1s до 8k)

Расчёт равновесного ионного состава
с учётом межчастичного взаимодействия,
эффектов вырождения и возбуждённых состояний

- расчёт статсумм ионов $\widetilde{U}_Q(\rho,T,\boldsymbol{N})$
- расчёт поправок на неидеальность $\Delta\mu_Q(\rho,T,\boldsymbol{N})$

- модифицированные уравнения Саха

$\boldsymbol{N} = \left[\{N_Q\}, N_e\right]$

$\langle Z\rangle(\rho,T,\boldsymbol{N})$

$\widetilde{U}_Q(\rho,T,\boldsymbol{N})$

$\langle q_{s,Q}\rangle(\rho,T,\boldsymbol{N})$

$w_{s,Q}(\rho,T,\boldsymbol{N})$

$R_Q(\rho,T,\boldsymbol{N})$

$\mu_e(\rho,T,\boldsymbol{N})$

цикл по ρ,T

Расчёт термодинамических функций

$P(\rho,T,\boldsymbol{N})$ $\Gamma(\rho,T,\boldsymbol{N})$ *Ударные адиабаты*

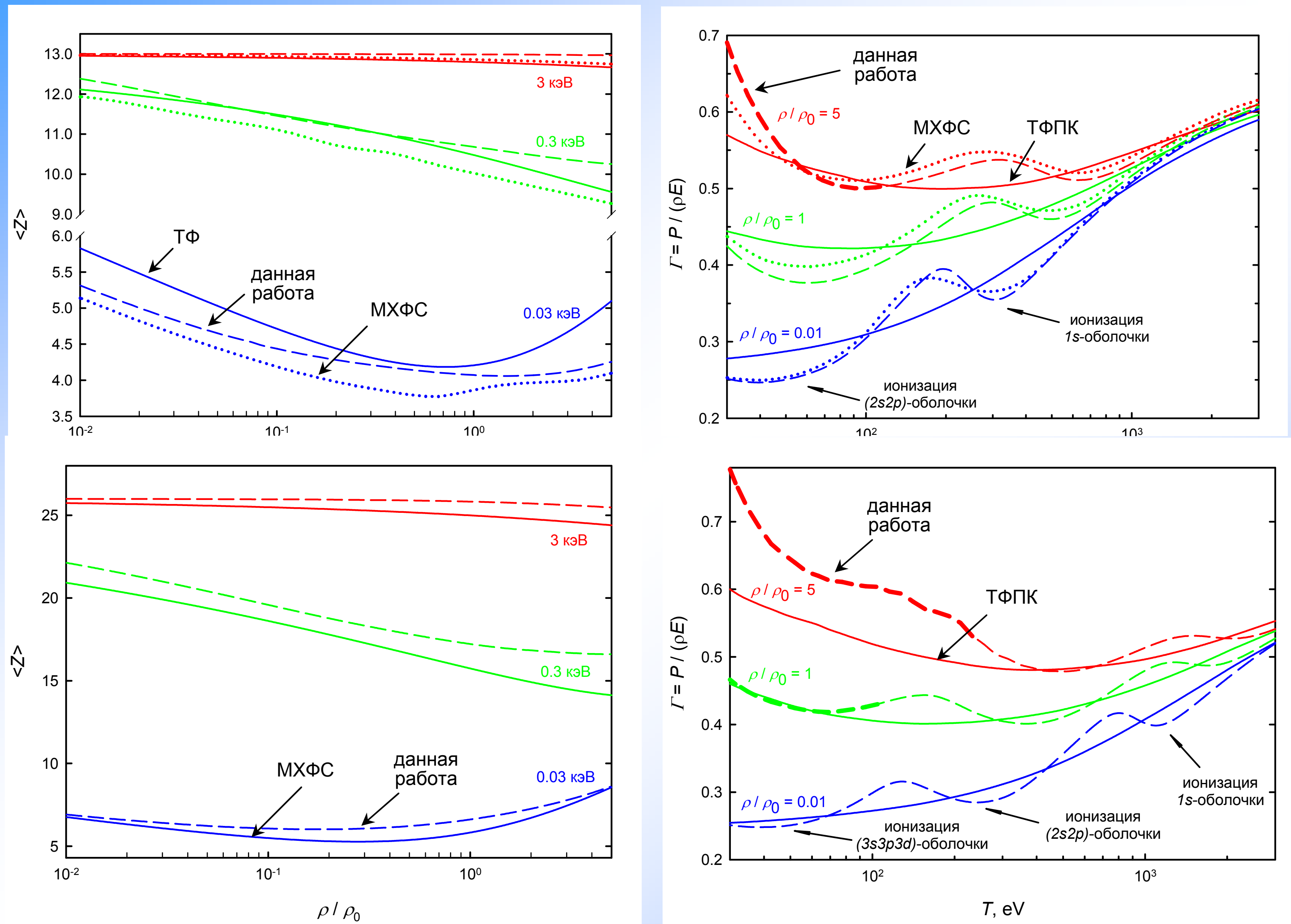
$E(\rho,T,\boldsymbol{N})$ $C_v(\rho,T,\boldsymbol{N})$

- изохоры
- изотермы
- ударные адиабаты

Результаты: степень ионизации <Z> и параметр Грюнайзена *Γ*

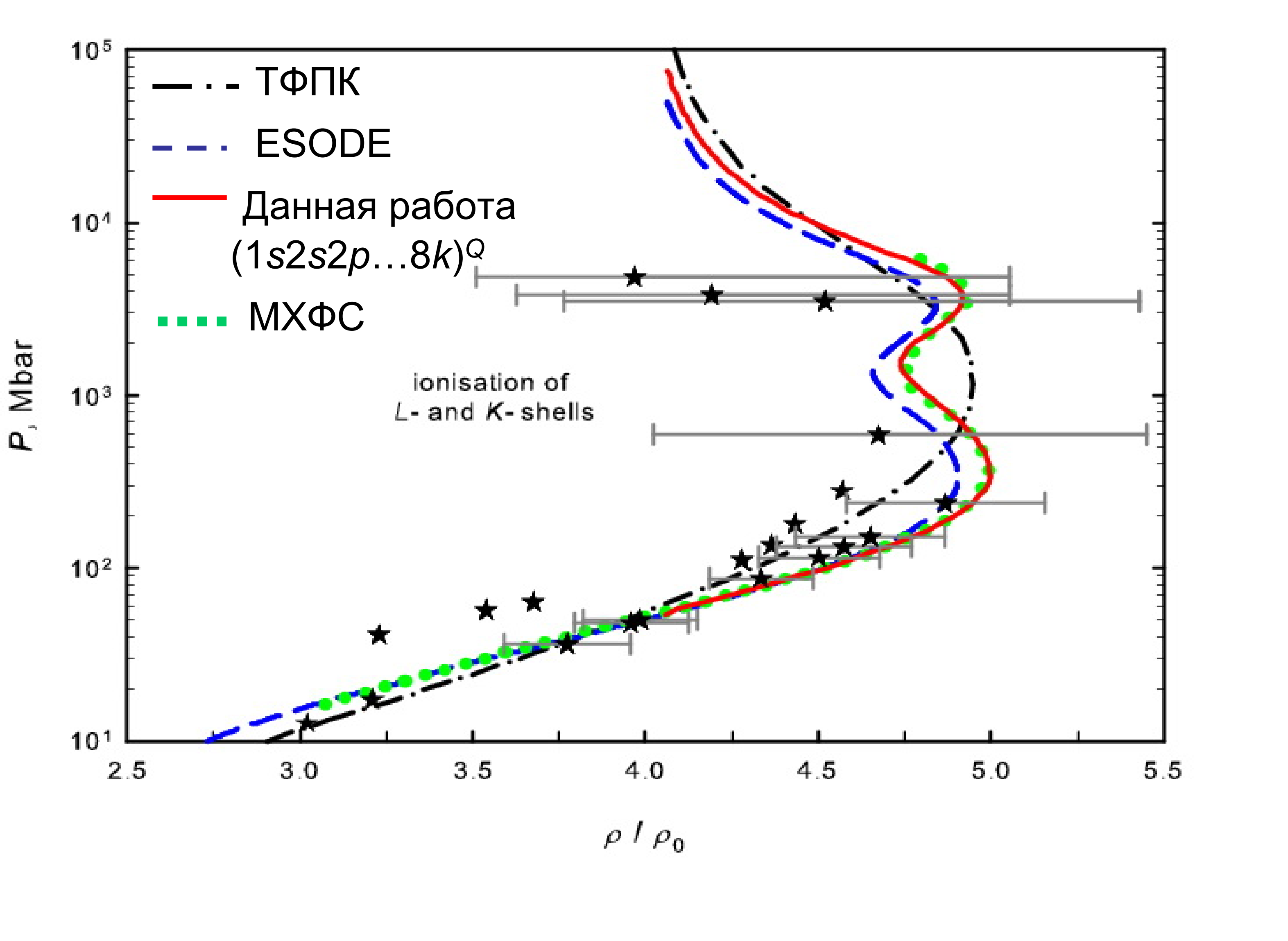
Al

Fe



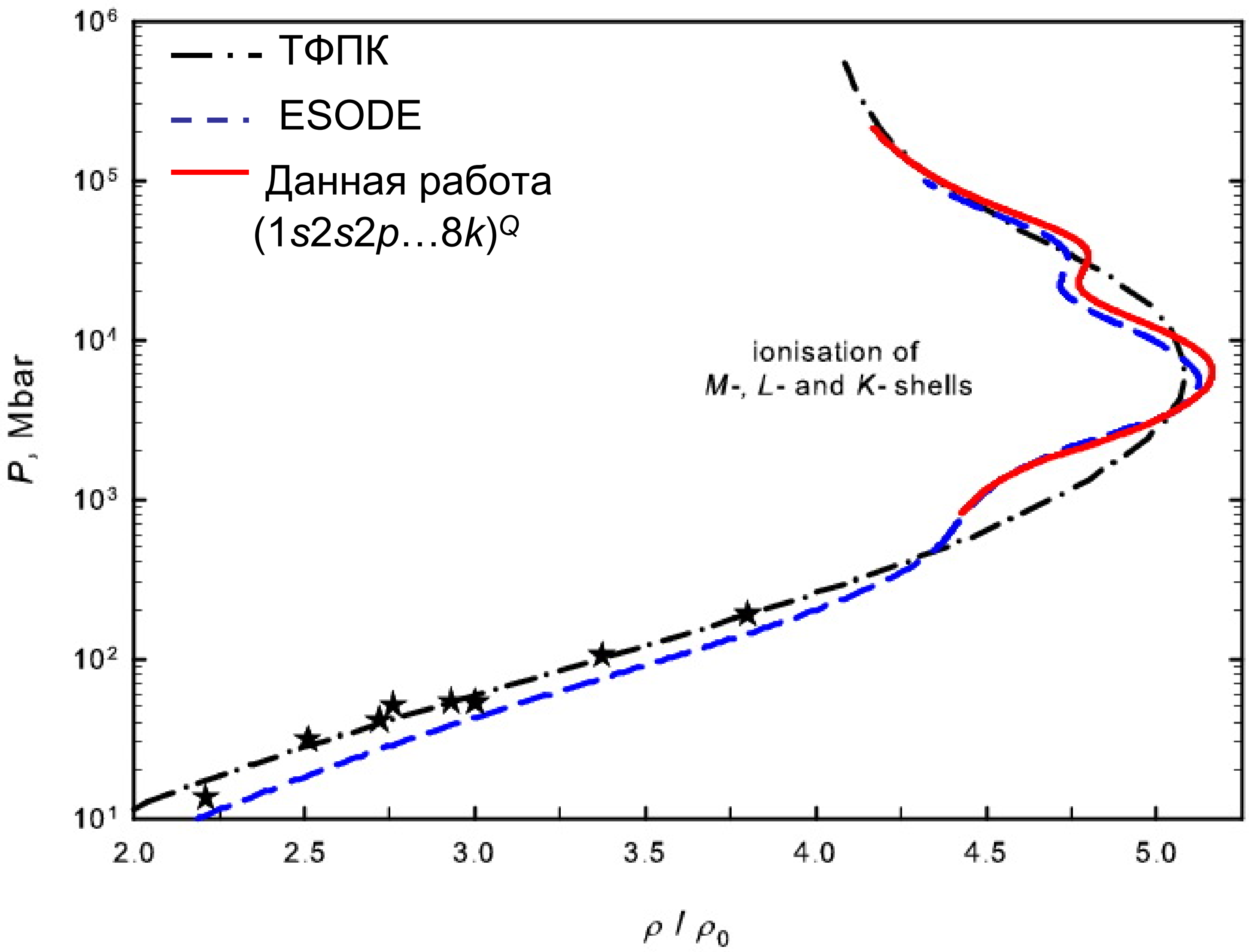
P.A. Loboda, V.V. Popova, and A.A. Shadrin. *Chemical-Picture-Based Modeling of Thermodynamic Properties of Dense Multicharged-Ion Plasmas Using the Superconfiguration Approach*. PNP 13 Intl. Conf. September 13—18, 2009, Chernogolovka; Contrib. Plasma Phys. **49**, No. 10, 738–747 (2009).

Результаты: ударная адиабата сплошного Al



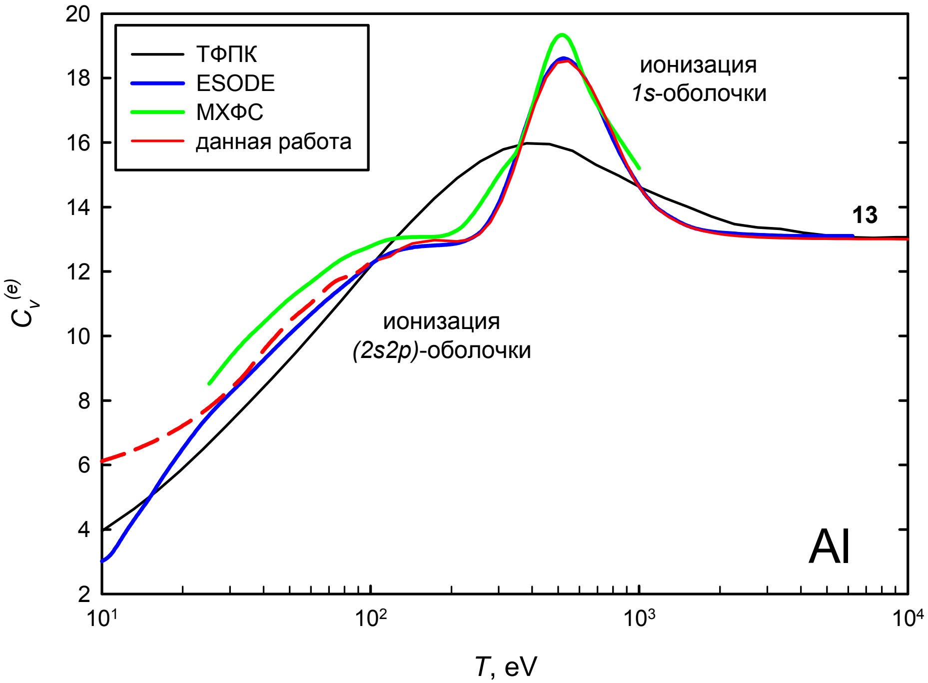
Н.Н. Калиткин, Л.В. Кузьмина. Препринт ИПМ № 35 (1975); В.П. Копышев. ЧМСС, **8**, 54 (1977).
А.Ф. Никифоров, В.Г. Новиков, С.К. Труханов, В.Б. Уваров, ВАНТ, сер. Методики и программы …, **3**, 62 (1990).
J.C. Pain. Contrib. Plasma Phys., **47**, 6, 421 (2007).
A.A. Shadrin, P.A. Loboda, V.V. Popova. 30th ECLIM Conf., August 31 – September 5, 2008, Darmstadt, Germany.

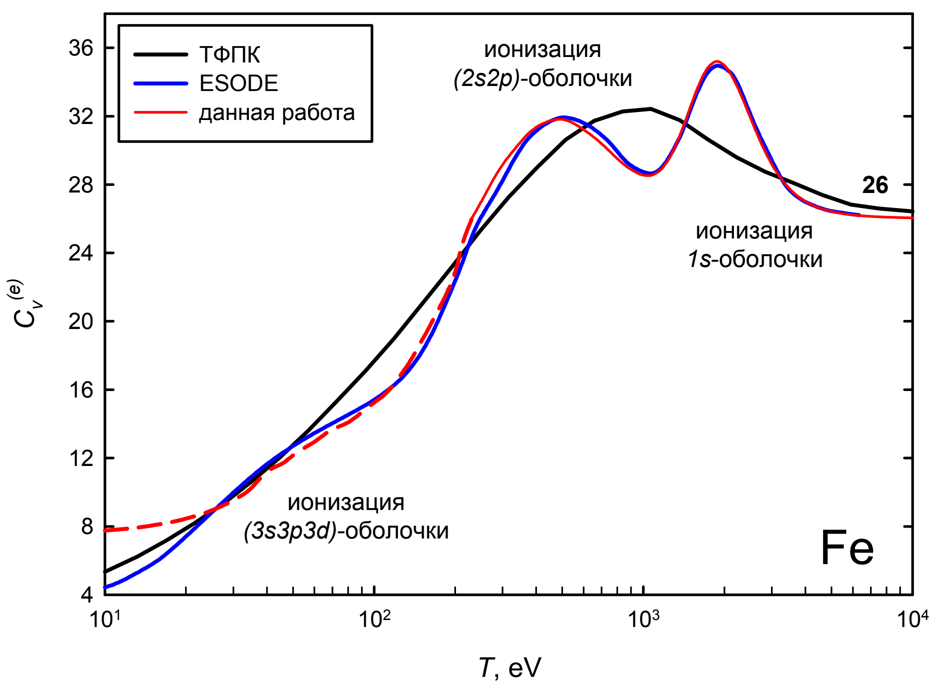
Результаты: ударная адиабата сплошного Fe



P.A. Loboda, V.V. Popova, and A.A. Shadrin. *Chemical-Picture-Based Modeling of Thermodynamic Properties of Dense Multicharged-Ion Plasmas Using the Superconfiguration Approach*. PNP 13 Intl. Conf. September 13—18, 2009, Chernogolovka; Contrib. Plasma Phys. **49**, No. 10, 738–747 (2009).

Результаты: электронная теплоемкость вдоль ударных адиабат сплошных Al и Fe





$$C_v^{(e)} = \frac{1}{3Nk_B/2}\frac{\partial\left[E(\rho,T)-E_i(\rho,T)\right]}{\partial T}$$

P.A. Loboda, V.V. Popova, and A.A. Shadrin. *Chemical-Picture-Based Modeling of Thermodynamic Properties of Dense Multicharged-Ion Plasmas Using the Superconfiguration Approach*. PNP 13 Intl. Conf. September 13—18, 2009, Chernogolovka; Contrib. Plasma Phys. **49**, No. 10, 738–747 (2009).

Дальнейшее развитие модели

Модель межчастичного взаимодействия

- Моделирование кулоновской взаимодействия на основе гиперцепного приближения, реализующего формализм корреляционных функций и межчастичных псевдопотенциалов, через которые выражаются поправки на кулоновское взаимодействие (K. Wünsch, et al. *Structure of strongly coupled multicomponent plasmas*. Phys. Rev. E, **77**, 056404 (2008)).
- Моделирование эффектов собственных объёмов ионов непосредственно по многокомпонентной модели «твердых» сфер (G.A. Mansoori, *et al*., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523 (1971)).

Суперконфигурационная модель

- Уточнение модели расчёта вероятностей заселения одноэлектронных состояний.
- Учёт поправок 1-го порядка к энергиям конфигураций (межэлектронное взаимодействие) при расчёте статсумм по SC-модели.
- Реализация гибкого разбиения атомных оболочек на супероболочки по температурному критерию.

Численная методика

- Реализация устойчивого «гибридного» численного алгоритма расчёта равновесного ионного состава с применением т.н. генетического алгоритма.

  D.E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning.* Addison-Wesley, ISBN 0-201-15767-5 (1989).