

Трехкомпонентная химическая модель неидеальной плазмы: учет поправок на взаимодействие при наличии химических реакций

А. Л. Хомкин и А. С. Шумихин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: shum_ac@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13 мая 2019 г.

Аннотация. Выполнен критический анализ основных проблем учета межчастичных взаимодействий в химически реагирующей атомарной плазме. Главное внимание уделено кулоновской неидеальности, вокруг которой идут дискуссии до сих пор. Сделан вывод о весьма ограниченной области применимости дебаевской теории в физике низкотемпературной плазмы, что делает ее практически не нужной для учета эффектов кулоновской неидеальности. В качестве альтернативы этому приближению предлагается использовать приближение ближайшего соседа. Предложен достаточно обоснованный вариант химической модели неидеальной атомарной плазмы, подтвержденный расчетами и сравнением с экспериментальными данными. <https://doi.org/10.33849/2019104>

1. ВВЕДЕНИЕ

Прошло уже более 50 лет, как у нас в стране, так и за рубежом были развернуты исследования различных свойств неидеальной плазмы в широком диапазоне параметров [1]. Интерес к физике неидеальной плазмы определялся как реализацией ряда перспективных энергетических проектов, среди которых отметим работы по созданию газофазного ядерного реактора [2], МГД генераторов, так и поиском необычных плазменных состояний, стимулированным гипотезой Нормана, Старостина о плазменном фазовом переходе [3]. Одним из главных методов расчёта уравнения состояния, равновесного состава и, на их основе, кинетических коэффициентов стал метод смеси и построенные на его основе химические, многокомпонентные газо-плазменные модели. Разнообразие моделей и их достаточная сложность были обусловлены тем, что авторы стремились создать модели широкодиапазонные, охватывающие максимально большой диапазон плотностей (от твердотельных до газовых) и температур (от тысяч до миллионов градусов). Особенно высокая потребность в таких моделях возникала в астрофизике для описания внутреннего состояния звезд и планет, а также в физике высоких плотностей энергии для описания превращений вещества при ударном сжатии. Естественным образом возникала необходимость учета эффектов неидеальности при отсутствии малых параметров, что приводило к построению сложных интерполяционных соотношений. В результате был предложен ряд химических моделей, с которыми можно ознакомиться в [4–10]. Надо сказать, что определенные проблемы возникали и в связи с теоретическим предсказанием возможности существования плазменного фазового перехода в плотной плазме, высказанным в [3]. Авторы моделей, которые верили в его существование, включали возможность его существования в разрабатываемую модель и, наоборот. В результате некоторые из них содержат плазменный фазовый переход, а некоторые не содержат. Для нас важно подчеркнуть, что моделей много, они разные и главное, что все упомянутые модели являются сугубо «авторскими». Их использование в экспресс-расчетах, не прибегая к услугам авторов, практически невозможно. Из всего разнообразия плазменных состояний мы рассмотрим неидеальную плазму, которая представляет

собой смесь электронов, ионов (однократно ионизованных атомов) и атомов — атомарную плазму. Электронную компоненту будем считать невырожденной, классической. Такая плазма охватывает достаточно большую область фазовой диаграммы вещества: по температуре — от нескольких тысяч до десятков тысяч градусов (начинается вторая ионизация), по плотности — от разреженной и вплоть до критических плотностей, где возникает дефицит малых параметров. Сознательно упрощая номенклатуру частиц (три), мы сосредоточим наше внимание на проблемах учета эффектов неидеальности в химически реагирующей плазме, по которым, несмотря на 50 лет исследований, ясности нет до сих пор, даже для плазмы атомарной. Целью настоящей работы является построение достаточно надежного и простого варианта химической модели атомарной неидеальной плазмы, состоящей из электронов, ионов и атомов для газо-плазменной области. Наша уверенность в ее надежности обусловлена накопленным опытом работы и тем, что для учета эффектов неидеальности используются теоретически обоснованные, проверенные экспериментом соотношения. Формальными, но легко устранимыми ограничениями области применимости предлагаемой модели, являются процессы многократной ионизации ионов, появление молекул и эффекты вырождения электронного газа. Учет этих эффектов для различных химических плазменных моделей несложен и достаточно единообразен. Подчеркнем, что соображения и оценки, высказанные в работе, также следует считать «авторскими», допускающими и иные точки зрения. Мы приглашаем заинтересованных лиц к дискуссии по поставленным вопросам на страницах «Вестника ОИВТ РАН», считая, что эта дискуссия будет полезна его читателям.

2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

В многочисленных химических моделях, предложенных к настоящему времени, учитываются десятки, а иногда и сотни компонент. В качестве примера приведем уникальный математический код «SANA-S», созданный для учета тонких плазменных эффектов, протекающих на Солнце с учетом многочисленных примесных добавок, в котором учтены около сотни компонент [11]. Это, конечно, штучный, авторский продукт, для повторения которого нужны уникальный опыт и

много времени. Большинство различий между моделями обусловлены выбором межчастичных потенциалов и способом расчета поправок на взаимодействие “свободных частиц”, как нейтральных, так и заряженных в газо–плазменной смеси с реакциями. Отсутствие единого мнения в этом вопросе до настоящего времени обусловлено, по сути, недостаточной теоретической обоснованностью самого метода смеси для систем с реакциями. В настоящей работе мы ограничимся небольшим числом компонент, чтобы порекомендовать наиболее надежные, с точки зрения авторов, способы расчета поправок на неидеальность.

Рассмотрим неидеальную смесь атомов N_a , ионов N_i и электронов N_e . Система занимает объем V и находится при температуре $k_B T = 1/\beta$. Свободную энергию смеси F можно представить в виде идеально–газового слагаемого F^0 и добавки ΔF , описывающей эффекты взаимодействия между частицами.

$$F = F^0 + \Delta F, \quad (1)$$

$$F^0 = -k_B T \sum_l N_l \ln \left(\frac{e^V Q_l}{N_l \lambda_l^3} \right), \quad l = a, i, e \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta F_{\text{ch–ch}} + \Delta F_{\text{ch–a}} + \Delta F_{\text{a–a}}. \quad (3)$$

В (2) e — основание натурального логарифма, k_B — постоянная Больцмана, $\lambda_l = \sqrt{(2\pi\hbar^2\beta)/m_l}$ — тепловая длина волны Де-Бройля частицы сорта l , Q_l — внутренняя статистическая сумма частицы сорта l . Слагаемые в правой части (3) соответствуют поправкам на неидеальность за счет взаимодействий заряд–заряд, заряд–атом и атом–атом. В общем виде статистическую сумму частицы сорта l можно представить:

$$Q_l = g_l \exp(\beta E_l), \quad (4)$$

где g_l , E_l — статистический вес и энергия связи частицы сорта l . Подробное описание методики расчета этих величин можно найти во многих монографиях, посвященных физике низкотемпературной плазмы [1, 12].

Для удобства в таблице 1 представлены расчетные формулы для нашей модели, где g_{ik} — статистические веса ионов (если есть низколежащие уровни), ΔE_1 — энергия возбуждения первого ионного уровня (для ионов инертных газов, см., например, [13]); g_{ak} , E_{ak} — статистические веса и энергия связи электрона в атоме, соответственно. Необходимые для расчета константы можно найти в общедоступных справочниках. Проблеме ограничения формально расходящейся статистической суммы атома посвящены десятки и даже сотни работ. Практика показала, что для расчетов можно использовать практически любой сходящийся вариант: от статсуммы в приближении Планка–Ларкина до статсуммы в приближении ближайшего соседа (ПБС). Не годится к использованию единственная статистическая сумма из ранее предлагавшихся — это статистическая сумма по уровням, рассчитанная в дебаевском потенциале. Заметим сразу, что главным источником неустойчивостей в термодинамике является не статсумма, а снижение потенциала ионизации, вызванное кулоновским взаимодействием свободных зарядов, и поправка к давлению.

В дальнейшем нам понадобятся химические потенциалы частиц $\beta\mu_l = \partial\beta F/\partial N_l$.

Таблица 1. Значения статистических весов g_l и энергии связи E_l для соответствующих компонент.

—	g_l	E_l
Электрон, e	$g_e = 2$	$E_e = 0$
Ион, i	$g_i = g_{i01} + g_{i02} \exp(-\beta\Delta E_1)$	$E_i = 0$
Атом, a	$g_a = \exp(-\beta I) \sum_{k=0}^{\infty} g_{ak} \exp(\beta E_{ak})$	$E_a = I$

У нас имеется три неизвестные величины N_a , N_i , N_e , для определения которых мы имеем три уравнения:

1. Уравнение для полного числа ядер

$$N = N_a + N_i. \quad (5)$$

2. Уравнение электронейтральности

$$N_e = N_i. \quad (6)$$

3. Уравнение ионизационного равновесия

$$\beta\mu_a = \beta\mu_e + \beta\mu_i. \quad (7)$$

Для химического потенциала в температурных единицах имеем

$$\beta\mu_l = -\beta E_l - \ln \left(\frac{V g_l}{N_l \lambda_l^3} \right) + \frac{\partial\beta\Delta F}{\partial N_l}. \quad (8)$$

Подставляя химические потенциалы (8) в уравнение реакции ионизации (7) и, вводя степень ионизации $\alpha = N_e/N$, получим уравнение ионизационного равновесия — формулу Саха:

$$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{g_a}{2g_i} n \lambda_e^3 \exp \left(\beta I + \frac{\partial\beta\Delta F}{\partial N_e} + \frac{\partial\beta\Delta F}{\partial N_i} - \frac{\partial\beta\Delta F}{\partial N_a} \right). \quad (9)$$

Решением нелинейного уравнения (9) будет функция $\alpha(\beta, n)$, через которую можно вычислить состав плазмы и уравнение состояния. Здесь и в дальнейшем $n_l = N_l/V$ — соответствующие плотности частиц.

3. ВИРИАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Первая поправка к свободной энергии, вызванная взаимодействием частиц с потенциалом $V(r)$, определяется вторым вириальным коэффициентом $B_{i,j}(T)$. Для различных частиц имеем:

$$\beta\Delta F = -\frac{N_i N_j}{V} B_{i,j}(T), \quad (10)$$

а для одинаковых добавляется множитель $1/2$. Для расчета второго вириального коэффициента существуют два соотношения: классическое

$$B_{i,j}^{\text{cl}} = \int (\exp(-\beta V(r)) - 1) dr, \quad (11)$$

и квантовое (формула Бета-Уленбека)

$$B_{i,j}^{qw} = \sum_k g_k \exp(-\beta \epsilon_k) + \frac{\lambda_e^3}{\pi} \int_0^\infty \sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m_e}\right) dp. \quad (12)$$

В (12) g_k , ϵ_k , δ_l — статистические веса, энергии связи и фазы рассеяния парных состояний. Судьба этих соотношений сложилась по-разному, особенно применительно к моделям смеси. Сразу отметим, что формулы (11) и (12) весьма различные. Формула (11) содержит интегрирование по всем расстояниям пары взаимодействующих частиц, без разделения состояний на связанные и свободные. Формула (12), наоборот, не содержит интегрирования по расстояниям и состоит из двух слагаемых: первое слагаемое соответствует вкладу связанных состояний, а второе — вкладу свободных, или состояниям рассеяния. Казалось бы, именно соотношение (12) следовало бы использовать в системе с реакциями образования парных связанных состояний. Но здесь нас подстерегают проблемы. Первое слагаемое в (12), как правило, значительно больше второго и использование непосредственно выражения (12) ведет к абсурду (в каноническом ансамбле). Успешным оказалось его использование в большом каноническом ансамбле (БКА). Для атомарной плазмы в [14] рассчитан квантовый второй вириальный коэффициент и получено уравнение состояния в этом приближении. В работе А.М. Семенова [15] предложен метод исходных атомов и получены уравнения состояния высокой точности для атомарно-молекулярных паров щелочных металлов на основе квантового второго вириального коэффициента (12). Применительно к газоплазменным моделям с одновременным учетом молекул и заметной ионизацией строгих результатов не существует. Видимо, по этой причине химические модели неидеальных, химически реагирующих смесей столь разнообразны. Большинство исследователей, но не все, приняло такую точку зрения: первое слагаемое в (12) необходимо учитывать в виде вклада отдельной компоненты, а второе — как поправку на взаимодействие в непрерывном спектре. Мы будем исходить из этой концепции.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯД-ЗАРЯД

Это слагаемое породило интенсивную, многолетнюю дискуссию, которая не окончилась и поныне. Обстоятельный обзор основных достижений теории к концу 60-х и формулировка нерешенных проблем даны в известном обзоре Нормана, Старостина [3]. С последними достижениями можно ознакомиться в [1]. Остановимся на тех из них, которые сохранили свою актуальность в расчетных моделях и в настоящее время. Прежде всего это классическая теория Дебая для электролитов, которая позволила вычислить добавку к свободной энергии в системе заряженных шаров с диаметром D :

$$\Delta F_D = \begin{cases} -(N_e + N_i) \frac{q^2}{3} / (R_D + D) & \text{— электролиты} \\ -(N_e + N_i) \frac{q^2}{3} / (R_D) & \text{— плазма,} \end{cases} \quad (13)$$

где q — заряд шара, а $R_D = 1/\sqrt{4\pi\beta q^2(n_e + n_i)}$ — дебаевский радиус. Для плазменных моделей было принято $D = 0$, при этом молчаливо обходился вопрос о сходимости других членов вириального ряда. Для заряженных шаров они конечны, а для точечных зарядов они все расходятся, кроме последовательности кольцевых диаграмм. Именно она и приводит к конечному результату (13) с $D = 0$. Химические модели с его использованием в дальнейшем мы будем называть дебаевской моделью. Естественно, эти результаты справедливы там, где применимо представление о коллективном самосогласованном характере экранирования заряда (существование функциональной связи плотности частиц и плотности заряда в уравнении Пуассона-Больцмана — приближение сплошной среды). Это требование подразумевает выполнение очевидного неравенства

$$R_D \geq R_i, \quad (14)$$

где R_i — радиус ионной ячейки Вигнера-Зейца (ВЗ):

$$R_i = \left(\frac{3}{4\pi n_i}\right)^{1/3}. \quad (15)$$

Как правило, неравенство (14) игнорируется, и выражение (13) с $D = 0$ используется в расчетах далеко за границами его применимости. Из неравенства (14) следует, что в сфере с радиусом R_D должно находиться много (больше единицы) частиц. Введем дебаевский параметр кулоновской неидеальности Γ :

$$\Gamma = \frac{\beta e^2}{R_D} = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(n_e + n_i)}, \quad (16)$$

В литературе также используется параметр неидеальности, иногда называемый маделунговским γ :

$$\gamma = \frac{\beta e^2}{R_i} = \beta e^2 \left(\frac{4\pi n_i}{3}\right)^{1/3}. \quad (17)$$

Неравенство (14) будет выглядеть как $\Gamma \leq \gamma$. Используя связь между параметрами $6\gamma^3 = \Gamma^2$ приходим к весьма важному неравенству, определяющему границы применимости дебаевской теории, связанным с коллективным характером экранировки (приближение сплошной среды):

$$\Gamma \leq \frac{1}{6}. \quad (18)$$

Неравенство (18) очень жесткое и ведет к неожиданному выводу: для учета эффектов неидеальности в низкотемпературной плазме дебаевская теория вообще не нужна, поскольку в области ее применимости (18) эффекты неидеальности ($\sim \Gamma \leq 1/6$) малы и, следовательно, их можно не учитывать.

Сторонники плазменного фазового перехода, как правило, игнорируют это неравенство. Во всех теориях, его предсказывающих, используется в том или ином виде дебаевский результат ((13), с $D = 0$), при этом получаемые критические точки перехода лежат в области $\Gamma \sim 2 \div 4$, т.е. вне границ применимости дебаевского приближения (18). Это обстоятельство, на наш взгляд, и разделило исследователей на две группы.

Многочисленные эксперименты подтвердили весьма ограниченную область применимости дебаевской теории в низкотемпературной плазме. Использование дебаевской поправки в чистом виде давало наихудшее согласие с экспериментальными данными и не обнаруживало существование плазменного фазового перехода в области ранних предсказаний [3]. Сторонниками плазменного фазового перехода были предложены различного рода интерполяционные соотношения, среди которых наиболее известна Раде-аппроксимация [16, 17], в которой используется дебаевский результат (13) в комбинации с результатами Маделунга и Гелл-Мана-Бракнера [18]. Соотношения, предложенные в [16], достаточно сложны, но веские основания для их применения нет. Мы рекомендуем для этой поправки простейшее соотношение, основанное на приближении ближайшего соседа. Это приближение использует своего рода представление о максимальной величине энергии кулоновского притяжения в ионизованной компоненте плазмы. В плазме низкотемпературной, в отличие от высокотемпературной, свободный электрон всегда находится рядом с ионом и экранирует его (срабатывает больцмановская экспонента). Энергия их взаимодействия и является основным вкладом в полную энергию взаимодействия электрона с плазмой:

$$\Delta F_{\text{ch-ch}} = \frac{N_e + N_i}{2} c \frac{e^2}{R_i}. \quad (19)$$

Регулярный вывод соотношения (19) для плазмы отсутствует, поэтому свободу выбора константы c мы оставляем авторам химических моделей. Очевидно, что ее величина близка к 1, у Маделунга $c = 0.895$. Наш выбор [19] $c = 3/4$, что приводит к простейшему выражению для снижения потенциала ионизации. Возможен и иной выбор. Выражением (19) формально можно пользоваться и в разреженной плазме, поскольку обе поправки (13) и (19) там малы. Главное, что при $\Gamma > 1/6$ выражение (19) дает значительно меньшую энергию нежели e^2/R_D . В таблице 2 приведены соответствующие поправки к давлению, внутренней энергии и снижению потенциала ионизации на основе (13) и (19).

В [20, 21] предпринята попытка учесть эффект ограничения фазового пространства для “свободных частиц”, взаимодействующих с кулоновским потенциалом. Показано, что вклад взаимодействия свободных заряженных частиц в термодинамические функции плазмы еще меньше, чем (19).

И, наконец, отметим завоевавшее популярность приближение Ликальтера [22] или дебаевское приближение в Большом каноническом ансамбле, иногда называемое “Большой Дебай”. Это приближение изложено в оригинальной статье [22], и в монографиях [1, 23]. Приближение Ликальтера возникло как альтернатива дебаевскому приближению и в дальнейшем широко использовалось и используется в плазменных моделях. Это приближение дает результаты близкие к ПБС и тоже может быть рекомендовано для экспресс-расчетов как весьма удачная экстраполяция, хотя теоретически оно слабо обосновано. Коротко изложим основные соотношения этого приближения.

Введем понятие активности $z_{e,i}$ — эффективной плотности электронов и ионов, по которым идет раз-

Таблица 2. Расчетные формулы для поправок на взаимодействие свободных зарядов к термодинамическим функциям.

—	Дебай	ПБС
$\beta\Delta F/V$	$-(n_e + n_i)\frac{\Gamma}{3}$	$-(n_e + n_i)c\frac{\gamma}{2}$
$\beta\Delta P$	$-(n_e + n_i)\frac{\Gamma}{6}$	$-(n_e + n_i)c\frac{\gamma}{6}$
$\beta\Delta E/V$	$-(n_e + n_i)\frac{\Gamma}{2}$	$-(n_e + n_i)c\frac{\gamma}{2}$
$\beta\Delta I$	$-\Gamma$	$-\frac{4}{3}c\gamma$

ложение в БКА. Возникает плазменный параметр $\alpha = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(z_e + z_i)}$, который связан с параметром Γ уравнением Ликальтера:

$$\Gamma^2 = \alpha^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right). \quad (20)$$

Решением этого уравнения является функция $\alpha(\Gamma)$, которая позволяет рассчитать все поправки на кулоновскую неидеальность. Например, поправку к давлению и снижение потенциала ионизации:

$$\beta\Delta P = -(n_e + n_i) \left(\frac{\alpha/6}{1+\alpha/2}\right), \quad (21)$$

$$\beta\Delta I = -2\ln\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right). \quad (22)$$

Приближение Ликальтера завоевало заметную популярность своей простотой, связью, пусть и формальной, с дебаевским приближением, в условиях отсутствия строгих результатов. Плазменного фазового перехода приближение Ликальтера не содержит.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОН-АТОМ

В химических моделях для учёта этого вида взаимодействия используется как классический вириальный коэффициент (11), так и квантовый (12) [24]. Для взаимодействия электрон-атом в случае, если существует стабильный отрицательный ион, мы рекомендуем использовать второе слагаемое (12).

Для расчета фазы рассеяния с нулевым моментом можно, не конкретизируя вид потенциала взаимодействия электрон-атом, воспользоваться приближением Вигнера для описания резонансного рассеяния электронов с импульсом p на атомной системе, с которой он образует слабосвязанное состояние с энергией связи E_A [25]:

$$\cot \delta_0 = \frac{\sqrt{2m_e E_A}}{p}. \quad (23)$$

После несложных преобразований, получим:

$$B_{\text{ea}}^{\text{H}}(T) = \frac{\lambda_e^3}{2} (1 - \Phi(\sqrt{\beta E_A}) \exp(\beta E_A)). \quad (24)$$

В (24) $\Phi(x)$ — функция ошибок. При низких температурах ($\beta E_A \gg 1$) формула (24) переходит в известное выражение для вириального коэффициента $B_{\text{ea}}^{\text{H}}(T) = \lambda_e^2 L$ через длину рассеяния, которая в нашем случае опреде-

Таблица 3. Константы для расчета поправок на взаимодействие ион-атом и атом-атом.

Атом-Атом	
$\epsilon = \beta D_{aa}$	
$n = 12, m = 6$	$\sigma = a_0 \left(\frac{C_{VdW} Ry}{2D_{aa}} \right)^{1/6}$
Ион-Атом	
$\epsilon = \beta D_{ia}$	
$n = 12, m = 4$	$\sigma = a_0 \left(\frac{2\alpha_D Ry}{3\sqrt{3}D_{ia}} \right)$

ляется соотношением: $L = a_0 \sqrt{Ry/E_A}$. В результате:

$$B_{ea}^H(T) = 4\pi a_0^3 \beta Ry \sqrt{\frac{Ry}{E_A}}. \quad (25)$$

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОН-АТОМ И АТОМ-АТОМ

Вклад состояний непрерывного спектра в квантовый второй вириальный коэффициент подробно рассмотрен Хиллом в монографии [26]. Им показано, что для взаимодействия тяжелых частиц следует использовать его квазиклассическое представление, которое для двух частиц, взаимодействующих с потенциалом $V(r)$ имеет вид (индекс “Н” означает по Хиллу [26]):

$$B^H(T) = 4\pi \int_0^\sigma [\exp(-\beta V(r)) - 1] r^2 dr + 4\pi \int_\sigma^\infty \left[\exp(-\beta V(r)) \frac{\Gamma(3/2, \beta V(r))}{\Gamma(3/2)} - 1 \right] r^2 dr, \quad (26)$$

где $\Gamma(3/2, x)$ — неполная гамма-функция. Кажущаяся сложность выражения (26) сделало его мало популярным в практических химических моделях. Их разработчики часто обращались к более простому, классическому выражению (11), но используя при этом для расчета тот или иной псевдопотенциал или пользуясь разного рода процедурами обрезания [8]. Использование же исходного потенциала, например, для учета взаимодействия между свободными атомами в смеси с молекулами приводит к абсурду.

В работе [27] подробно рассмотрены вириальные коэффициенты для атом-атомных и ион-атомных взаимодействий с использованием квазиклассического второго вириального коэффициента (12) для потенциалов Леннард-Джонса. Отсылаем заинтересованных читателей к оригинальной работе, а здесь приведем весьма точные приближенные формулы для расчета вторых вириальных коэффициентов.

Определим параметры потенциала Леннард-Джонса, описывающие взаимодействие ион-атом и атом-атом:

$$V_{n,m}(D, \sigma, r) = \frac{D(n/m)^{(m/(n-m))}}{1 - m/n} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]. \quad (27)$$

В таблице 3 приведены необходимые для конкретных расчетов константы.

В таблице 3 C_{VdW} и α_D — константа Ван дер Ваальса и поляризуемость атома в атомных единицах (a_0 —

боровский радиус). Для водорода, например, они равны 6.5 и 4.5, соответственно. Вводя безразмерную переменную $x = r/\sigma$, получим:

$$B^H(\sigma, \epsilon) = \frac{4\pi\sigma^3}{3} F^H(\epsilon), \quad (28)$$

$$F^H(\epsilon) = 3 \int_0^1 [\exp(-\beta V(x)) - 1] x^2 dx + 3 \int_1^\infty \left[\exp(-\beta V(x)) \frac{\Gamma(3/2, \beta V(x))}{\Gamma(3/2)} - 1 \right] x^2 dx. \quad (29)$$

Соответственно, для функций $F^H(\epsilon)$ И.А. Муленко [28] были предложены весьма точные аппроксимации, которые для а-а (12–6) и i-а (12–4) взаимодействий имеют вид:

$$F_{aa}^H(\epsilon) = 1.2\epsilon(1.0 - 0.01\epsilon), \quad (30)$$

$$F_{ia}^H(\epsilon) = 4.29\epsilon(1.0 - 0.0063\epsilon). \quad (31)$$

Окончательные выражения для квазиклассических вириальных поправок неожиданно оказываются существенно проще, чем соответствующие выражения даже для расчета по классическим формулам (11). Для полноты они внесены в таблицу 3. Итоговая поправка к свободной энергии за счет эффектов неидеальности в рамках нашего подхода имеет вид:

$$\frac{\beta \Delta F}{V} = -(n_e + n_i) c \frac{\gamma}{2} - n_e n_a B_{ea}^H(T) - n_i n_a B_{ia}^H(\epsilon) - \frac{n_a n_a}{2} B_{aa}^H(\epsilon). \quad (32)$$

7. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, обсудим некоторые особенности учета кулоновской неидеальности — самой дискутируемой в литературе по неидеальной плазме. Конечно, это будет авторская позиция, тем более что дискуссия по данному вопросу продолжается.

Прежде всего, рассмотрим относительное поведение поправок на кулоновскую неидеальность, рассчитанных в различных приближениях. В качестве переменной выберем параметр Γ (16), определяемый через исходные плотности заряженных частиц. На рисунке 1 представлены графики зависимостей “параметров неидеальности”, рассчитанных в различных приближениях.

Область применимости дебаевской теории ($\Gamma \leq 1/6$) в выбранном масштабе даже не просматривается. Видна область и величина завышенных значений энергии, даваемых дебаевской теорией по сравнению с ПБС и даже с приближением Ликальтера.

Обращаем внимание на то, что в дебаевском приближении (верхняя кривая) плазменный фазовый переход существует, а уже в приближении Ликальтера и, тем более, в ПБС его нет, а ведь разница между ними невелика. Причина, на наш взгляд, очевидна — завышенное притяжение, даваемое дебаевской теорией.

На рисунках 2–8 мы проведем сравнительный анализ двух приближений: дебаевского и ПБС. Сразу подчеркнем, что мы не ставим цель провести очередное сравнение с экспериментом. Это сравнение, причем с использованием десятка химических моделей уже выполнено и вошло в монографию по физике неидеальной плазмы [1, 2].

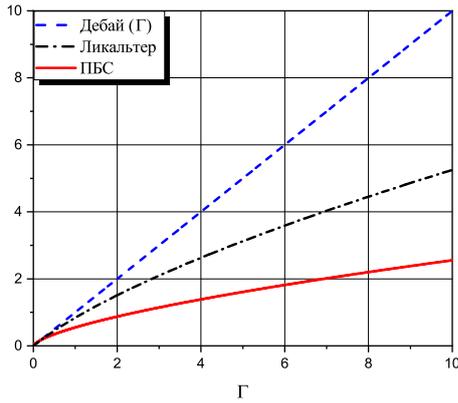


Рисунок 1. “Параметры неидеальности” в различных моделях: штриховая кривая — Дебаевская модель Γ ; штрихпунктирная кривая — модель Ликальтера $\alpha(\Gamma)$; сплошная кривая — приближение ближайшего соседа $\gamma(\Gamma)$.

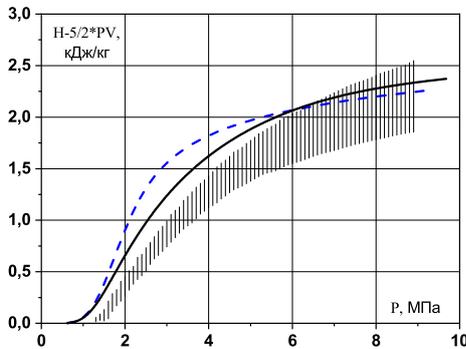


Рисунок 2. Изохора цезия $V = 200 \text{ см}^3/\text{г}$. Полоса данных эксперимента заштрихована. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение; сплошная кривая — ПБС.

На рисунке 2 нанесены уникальные экспериментальные данные [29], полученные на подогреваемой ударной трубе, обработанные специальной методикой для выделения экспериментальной полосы соответствующей изохоре паров цезия с удельным объемом $V = 200 \text{ см}^3/\text{г}$. Там же нанесены теоретические расчеты с использованием дебаевской теории и ПБС. Мы вновь видим расхождение этих расчетов и близость к эксперименту расчетов с использованием ПБС.

На последующих рисунках приведены графики зависимостей давления от удельного объема на ударных адиабатах Гюгонио и данные ранних экспериментов [30, 31]. На рисунках 3, 4, 5 представлены адиабаты аргона, отличающиеся начальным давлением. Хорошо видно появление эффектов неидеальности. Рисунок 4 иллюстрирует высказанное утверждение о завышенном притяжении в дебаевской модели. На рисунке 5 при больших сжатиях (малый удельный объем $V < 4$) дебаевская модель приводит к потере устойчивости, что является предвестником плазменного фазового перехода. Параметр Γ в этих экспериментах достигает величин $2 \div 4$.

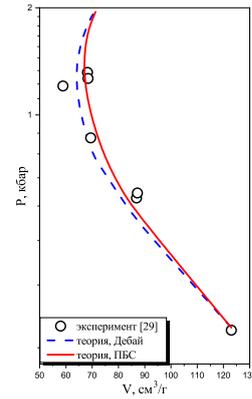


Рисунок 3. Адиабата Гюгонио для аргона ($p_0 = 1 \text{ атм}$). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [30]. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение, сплошная кривая — ПБС.

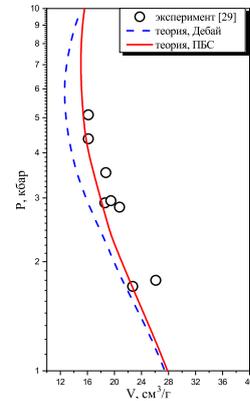


Рисунок 4. Адиабата Гюгонио для аргона ($p_0 = 5 \text{ атм}$). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [30]. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение, сплошная кривая — ПБС.

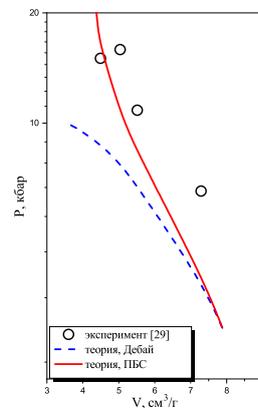


Рисунок 5. Адиабата Гюгонио для аргона ($p_0 = 20 \text{ атм}$). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [30]. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение, сплошная кривая — ПБС.

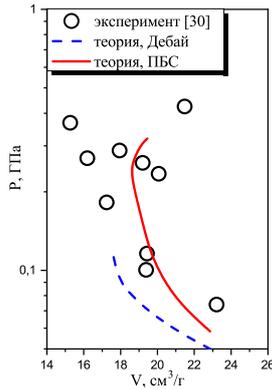


Рисунок 6. Адиабата Гюгонио для ксенона ($p_0 = 1$ атм). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [31]. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение, сплошная кривая — ПБС.

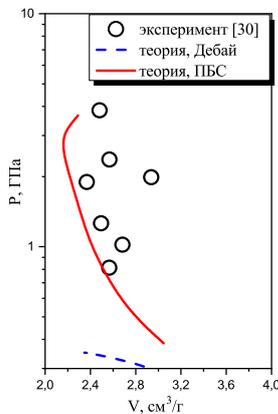


Рисунок 7. Адиабата Гюгонио для ксенона ($p_0 = 10$ атм). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [31]. Теория: штриховая кривая — дебаевское приближение, сплошная кривая — ПБС.

На рисунках 6, 7, 8 нанесены аналогичные данные для ксенона. Общая картина приблизительно та же, но достигнутый уровень параметров неидеальности выше и достигает 5. На рисунке 8 все расчеты в области рассмотренных удельных объемов (по дебаевской модели) не приводят к разумным результатам и дают отрицательные значения давления. Расчеты с использованием ПБС дают стабильные, устойчивые результаты, близкие к эксперименту во всей области.

Подводя итоги сравнительному анализу двух приближений можно сделать вывод о разумности ПБС и его пригодности для массовых расчетов. Мы рекомендуем ПБС для учета взаимодействия свободных зарядов в плазме. Этот вывод отнюдь не означает, что не возможны и иные приближения.

Рекомендованные нами формулы для учета электрон-атомного, ион-атомного и атом-атомного взаимодействий широко использовались нами ранее в серии химических моделей для плазмы паров металлов [32] и отдельно рассмотрены в [27]. Заинтересованных читателей мы отсылаем к этим работам.

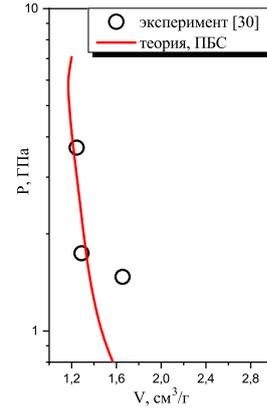


Рисунок 8. Адиабата Гюгонио для ксенона ($p_0 = 20$ атм). Открытые кружки соответствуют экспериментальным данным [31]. Теория: сплошная кривая — ПБС.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены некоторые проблемы учета взаимодействий в химически реагирующей плазме, состоящей из электронов, ионов и атомов — атомарной плазме. Главное внимание уделено кулоновской неидеальности, породившей самые многочисленные дискуссии. Обращено внимание на важность фундаментального предположения дебаевской теории — приближение сплошной среды (18). Сделан вывод о весьма ограниченной области применимости дебаевской теории в физике низкотемпературной плазмы, что делает ее практически не нужной для учета эффектов кулоновской неидеальности. В качестве альтернативы этому приближению предлагается использовать приближение ближайшего соседа. В результате предложен достаточно обоснованный вариант химической модели неидеальной атомарной плазмы. Сделанные выводы подтверждаются расчетами и сравнением с данными экспериментов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортон В Е, Храпак А Г и Якубов И Т 2010 *Физика неидеальной плазмы* (Москва: Физматлит)
2. Грязнов В К, Иосилевский И Л, Красников Ю Г, Кузнецова Н И, Кучеренко В И, Лаппо Г Б, Ломакин Б Н, Павлов Г А, Сон Э Е и Фортон В Е 1980 *Термофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора* (Москва: Атомиздат)
3. Норман Г Э и Старостин А Н 1970 *ТВТ* **8** 413–38
4. Saumon D and Chabrier G 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5122
5. Saumon D and Chabrier G 1992 *Phys. Rev. A* **46** 2084
6. Potekhin A Y 1996 *Phys. Plasmas* **3** 4156
7. Juranek H and Redmer R 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3780
8. Redmer R 1999 *Phys. Rev. E* **59** 1073
9. Грязнов В К, Иосилевский И Л и Фортон В Е 2004 Термодинамика ударно-сжатой плазмы в квазихимическом представлении *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. III-1 ред. Фортон В Е и др (Москва: Наука) с. 111–39

10. Фортов В Е, Терновой В Я, Жерноклетов М В, Мочалов М А, Михайлов А Л, Филимонов А С, Пяллинг А А, Минцев В Б, Грязнов В К и Иосилевский И Л 2003 *ЖЭТФ* **124** 288
11. Gryaznov V K, Ayukov S V, Baturin V A, Iosilevskiy I L, Starostin A N and Fortov V E 2006 *J. Phys. A: Math. Gen.* **39** 4459–64
12. Полак Л С 1971 *Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы* (Москва: Наука)
13. Хомкин А Л 1978 *ТВТ* **16** 37
14. Веденов А А и Ларкин А И 1959 *ЖЭТФ* **36** 1139
15. Семенов А М 1984 *ДАН СССР* **278** 866
16. Ebeling W, Richert W, Kraeft W D and Stolzman W 1981 *Phys. Stat. Sol.* **104** 193
17. Ebeling W and Richert W 1985 *Phys. Letters* **108**(A) 80
18. Geil-Mann M and Brueckner K A 1957 *Phys. Rev.* **106** 364
19. Хомкин А Л и Шумихин А С 2017 *ЖЭТФ* **151** 1169
20. Хомкин А Л и Муленко И А 2003 *ТВТ* **41** 327
21. Муленко И А, Хомкин А Л и Шумихин А С 2004 *ТВТ* **42** 835–42
22. Ликальтер А А 1969 *ЖЭТФ* **56** 240
23. Грязнов В К 2000 Термодинамика низкотемпературной плазмы в квазихимическом представлении *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. Вводный том I ред. Фортов В Е и др (Москва: Наука) с. 299–313
24. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 1976 *Статистическая физика* (Москва: Наука)
25. Ландау Л Д и Лифшиц Е М 1974 *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (Москва: Наука)
26. Хилл Т 1960 *Статистическая механика* (Москва: Изд-во иностр. лит.)
27. Хомкин А Л и Шумихин А С 2019 *ТВТ* **57** 4–10
28. Муленко И А, Соловей В Б, Хомкин А Л и Цуркин В Н 1999 *ТВТ* **37** 518
29. Бушман А В, Ломакин Б А, Сеченов А В, Фортов В Е, Щекотов О Е и Шарипджанов И И 1975 *ЖЭТФ* **69** 1624–33
30. Фортов В Е, Леонтьев А А, Дремин А Н и Грязнов В К 1976 *ЖЭТФ* **71** 225–36
31. Грязнов В К, Жерноклетов М В, Зубарев В Н, Иосилевский И Л и Фортов В Е 1980 *ЖЭТФ* **78** 573–85
32. Хомкин А Л и Шумихин А С 2014 *ТВТ* **52** 335