

Дебаевская энергия заряда в плазме и снижение потенциала ионизации атома

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 20 мая 2022 г.

Аннотация. Последовательно рассмотрена правомерность использования результатов дебаевской теории в химической модели плазмы. Показано, что прямое использование дебаевских результатов приводит к двойному учету вклада возбужденных состояний в термодинамические функции и снижение потенциала ионизации. Полученные результаты подтверждают обнаруженный в эксперименте эффект “идеального” поведения неидеальной плазмы.
<https://doi.org/10.33849/2022101>

1. ВВЕДЕНИЕ

Заряд, помещенный в плазму, поляризует ее, отталкивая одноименные заряды и притягивая разноименные. В результате возникает эффект притяжения пробного заряда к плазме. Энергия, которую приобретает заряд, помещенный в плазму за счет ее поляризации будем называть дебаевской. Впервые эта энергия была рассчитана Дебаем и Хюккелем [1] применительно к растворам сильных (с большой диэлектрической проницаемостью) электролитов. Именно вклад этой энергии в уравнение состояния плазмы и снижение потенциала ионизации атома традиционно считался главным проявлением взаимодействия между зарядами, говорят о проявлении эффектов неидеальности в плазме [2].

С конца 60-х годов у нас в стране и за рубежом ведутся исследования разнообразных свойств неидеальной или плотной плазмы. Результаты этих исследований отражены в многочисленных статьях и монографиях. Мы позволим себе сослаться на монографию “Физика неидеальной плазмы” [3], в которой отражены все важные для дальнейшего обсуждения результаты (экспериментальные и теоретические), полученные как у нас в стране, так и за рубежом.

Одним из наиболее интересных результатов пионерских экспериментов по измерению уравнения состояния неидеальной плазмы было ее “идеально-газовое” поведение. Этот эффект был обнаружен в плазме инертных газов [4] и в плазме паров цезия [5, 6]. При обработке результатов экспериментов было сразу замечено, что расчеты по уравнению состояния идеальной плазмы неплохо описывают данные эксперимента по сравнению с уравнением состояния, учитывающим дебаевскую поправку к уравнению состояния и уравнению ионизационного равновесия. Получалось, что достаточно убрать эту поправку из уравнения состояния и из формулы Саха, чтобы результаты расчетов практически совпали с данными экспериментов. При этом мало кто решался посягнуть на авторитет теории Дебая, поэтому для объяснения обнаруженного эффекта были предложены модели, которые вносили дополнительное отталкивание в расчеты и, тем самым, компенсировали роль поправки Дебая, носящей характер притяжения. Среди таких моделей отметим наиболее успешную модель “ограниченного атома”, предложенную в [7]. В этой модели предлагалось при решении уравнения Шредингера для нахождения спектра связанных состояний вместо традицион-

ного граничного условия — обращения волновой функции в ноль на бесконечности, использовать иное — обращение волновой функции в ноль на некотором конечном расстоянии. Такое граничное условие соответствует наличию потенциала твердой стенки на этом расстоянии. Граничное условие в виде твердой стенки при решении приводило к деформации связанных состояний (говорят об их выдавливании) и, тем самым, давало достаточно большой эффект отталкивания в расчетах, что приводило к неплохому их согласию с экспериментом, при совместном их учете вместе с дебаевской поправкой. Да, взаимодействие электронов с атомами инертных газов носит характер отталкивания, поэтому эффект твердой стенки в принципе возможен, но только при достаточно больших плотностях. А вот применительно к парам щелочных металлов, где взаимодействие электронов с атомами носит характер притяжения и приводит к образованию отрицательных ионов, модель “ограниченного атома” совершенно не применима, хотя эффект “идеальности” там также зафиксирован. Не вполне ясной была и судьба состояний непрерывного спектра. В модели “ограниченного атома” он просто отсутствовал. В итоге в большинстве химических моделей закрепилась не модель “ограниченного атома”, а модель ограниченной сжимаемости или ограниченного объема газоплазменной смеси [8, 9]. Правда, этот эффект не имел прямого отношения к модели “ограниченного атома” и не давал достаточную величину отталкивания, необходимую для компенсации дебаевского притяжения. А что же с дебаевской поправкой? Ей нашли альтернативную, более “мягкую” замену в виде БД-теории — “Дебаевской теории в Большом каноническом ансамбле” — которая формально давала меньший эффект притяжения. Ниже мы обсудим это и другие приближения более подробно.

В настоящей работе сделана попытка предложить теоретическое объяснение обнаруженному в эксперименте эффекту — “идеального” поведения неидеальной плазмы. Будет показано, что последовательный учет вклада высоковозбужденных связанных состояний приводит к модификации дебаевского приближения применительно к атомарной плазме любых элементов. Эффект дебаевского притяжения в уравнении состояния и ионизационного равновесия существенно уменьшается и без использования дополнительных факторов отталкивания. Впервые на возможность такого эффекта было обращено внимание в [10–12].

2. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

В каноническом ансамбле рассматривается электронейтральная система N_e электронов и N_i однозарядных ионов с концентрациями n_e , n_i , находящихся в объеме V , при температуре $k_B T = 1/\beta$.

Заряды, главная компонента плазменного состояния вещества, находящиеся на расстоянии R друг от друга, взаимодействуют по закону Кулона. Одноименные — отталкиваются, разноименные — притягиваются:

$$V(R) = \pm \frac{e^2}{R}. \quad (1)$$

Первый фундаментальный результат для системы зарядов противоположного знака был получен Дебаем и Хюккелем [1] именно в каноническом ансамбле. Отдавая дань уважения авторам этой теории, приведем краткий вывод основных ее соотношений. Рассмотрим однозарядную, электронейтральную систему точечных кулоновских частиц с концентрациями $n_e = n_i = n_0$, при температуре $k_B T = 1/\beta$. Не будем пока строго рассматривать влияние твердого кора. Это важный аспект, но не главный.

Первым и весьма важным предположением дебаевской теории является предположение о существовании самосогласованного поля $\varphi(R)$ пробного заряда q на расстоянии R от него. Это поле образовано полями всех окружающих зарядов. Фактически рассматривается приближение сплошной среды. Это первое и весьма важное предположение дебаевской теории.

Для нахождения самосогласованного поля решается уравнение Пуассона–Больцмана для потенциала $\varphi(R)$, созданного пробным зарядом и всеми зарядами плазмы:

$$\Delta\varphi(R) = -4\pi q\delta(R) - 4\pi e(n_+(R) - n_-(R)), \quad (2)$$

где

$$n_{\pm}(R) = n_0 \exp(\mp\beta e\phi(R)), \quad (3)$$

$$n_0 = n_{\pm}(R \rightarrow \infty). \quad (4)$$

Подставляя (3), (4) в (2) и линеаризуя правую часть, что требует выполнения неравенства:

$$\beta e\varphi(R) < 1, \quad (5)$$

получим

$$\Delta\varphi(R) - \kappa^2\varphi(R) = -4\pi q\delta(R), \quad (6)$$

$$\kappa^2 = 8\pi\beta e^2 n_0. \quad (7)$$

Решение уравнения (6) хорошо известно и определяет дебаевский потенциал пробного заряда q :

$$\varphi(R) = \frac{q}{R} e^{-\kappa R} = \frac{q}{R} e^{-R/R_D}, \quad (8)$$

где

$$R_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi\beta e^2 n_0}} \quad (9)$$

— радиус Дебая.

При выводе основного соотношения дебаевской теории (8) был сделан ряд предположений. Первое, и наш взгляд основное, это предположение о существовании

самосогласованного поля, которое появляется в (3). Оно предполагает, что взаимодействием пробного заряда с ЛЮБОЙ конкретной частицей можно пренебречь и считать, что основным будет взаимодействие пробного заряда с коллективом всех остальных, которое легко определяется из (8):

$$E_D = \left(e\varphi(R) - \frac{e^2}{R} \right)_{R \rightarrow 0} = -e^2 \kappa = -\frac{e^2}{R_D}. \quad (10)$$

А как же быть с взаимодействием иона с ближайшими зарядами:

$$E_{NNA} = \pm \frac{e^2}{R_i}. \quad (11)$$

где

$$R_i = \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} \quad (12)$$

— радиус ячейки Вигнера–Зейтца? Эта энергия в плазме всегда больше дебаевской (10), поскольку приближение самосогласованного поля требует выполнения неравенства:

$$R_D > R_i \rightarrow E_{NNA} > E_D. \quad (13)$$

Ответ таков. Все дело в том, что при линеаризации (2) мы сделали еще одно важное предположение $\beta e\varphi(R) < 1$ (8), что привело к компенсации линейных слагаемых по плотности в (2). Это означает, что в слабо неидеальной плазме взаимодействие пробного заряда с ближайшими электронами и ионами, окружающими пробный заряд, в первом приближении компенсируют друг друга. В результате энергия пробного заряда эффективно определяется его взаимодействием с виртуальным зарядом, находящимся от пробного на расстоянии дебаевского радиуса. Подчеркнем, что это утверждение справедливо для плазмы слабонеидеальной, в которой роль больцмановской экспоненты невелика. С ростом плотности R_D уменьшается и приближается к R_i . На первый план выступает отброшенная нами энергия взаимодействия электрона с ближайшим к нему ионом, дающая главный вклад в энергию плазмы, да и в энергию Маделунга ионной решетки тоже. В низкотемпературной плазме за счет больцмановской экспоненты происходит поляризация ближайших электрона и иона и электрон всегда находится ближе к иону, чем ион. На этих соображениях основано приближение ближайшего соседа (ПБС) [11] — приближения, приходящего на смену дебаевскому.

Для анализа упрощающих предположений введем параметры неидеальности:

$$\Gamma = \frac{\beta e^2}{R_D}, \quad (14)$$

$$\Gamma_i = \frac{\beta e^2}{R_i}. \quad (15)$$

Между ними есть связь:

$$\Gamma^2 = 6\Gamma_i^3. \quad (16)$$

Приближение сплошной среды и условие существования самосогласованного поля в системе зарядов требует выполнения неравенства $R_D > R_i$, из которого с учетом

(16) следует важнейшее неравенство, которое как правило игнорируется:

$$\Gamma < \frac{1}{6}. \quad (17)$$

При его выполнении условие малости кулоновского взаимодействия (8) выполняется автоматически.

Отметим весьма важное для дальнейшего рассмотрения обстоятельство. В каноническом ансамбле трудно, да практически невозможно учесть еще один важный эффект неидеальности — образование связанных состояний, атомов. Именно поэтому дебаевское приближение не смогло описать вклад классических связанных состояний заряженных шаров (пар Бьеррума) применительно к растворам слабых электролитов.

3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМАРНОЙ ПЛАЗМЫ. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Рассмотрим в каноническом ансамбле смесь, состоящую из N_e электронов, N_i ионов и N_a атомов (в дальнейшем атомарная плазма), находящуюся в объеме V при температуре T . Свободная энергия Гельмгольца F в предположении, что газ атомов является идеальным, а свободные заряды слабо взаимодействуют друг с другом, имеет следующий вид [13]:

$$\begin{aligned} \beta F = & -N_e \ln \left(\frac{2eV}{N_e \lambda_e^3} \right) - N_i \ln \left(\frac{eV}{N_i \lambda_i^3} \right) \\ & - N_a \ln \left(\frac{eV \Sigma_a}{N_a \lambda_a^3} \right) - (N_e + N_i) \Delta f, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\lambda_k = \sqrt{(2\pi\hbar^2\beta/m_k)}$ — тепловая длина волны частицы сорта $k = e, i, a$; Σ_a — внутренняя статистическая сумма атома; e — основание натурального логарифма; Δf — поправка к свободной энергии идеально-газовой смеси в температурных единицах на одну частицу, обусловленная взаимодействием свободных электронов и ионов между собой. Соотношение (18) описывает систему зарядов в достаточно широкой области давлений и температур от идеального газа атомов до полностью ионизированной слабонеидеальной плазмы.

Для поправки Δf на взаимодействие свободных зарядов воспользуемся выражением для дебаевской энергии $\Gamma/2$ и соотношением, связывающим эти поправки:

$$\Delta f = T \int_T^\infty \frac{\Gamma/2}{T^2} dT = \frac{\Gamma}{3}. \quad (19)$$

Здесь и далее $\Gamma = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(n_e + n_i)}$ — плазменный параметр неидеальности, выраженный через концентрации свободных электронов и ионов.

В результате для давления P получим:

$$\beta P = (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \right) + n_a. \quad (20)$$

Концентрации электронов, ионов и атомов связаны между собой формулой Саха, учитывающей снижение потенциала ионизации ΔI и следующей из условия минимума F [2]:

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_a \exp(-\Gamma). \quad (21)$$

Соотношения (20), (21) соответствуют широко распространенной в литературе и учебниках [2] простейшей модели неидеальной плазмы. Как уже упоминалось выше, оказалось, что расчеты с использованием этой модели не описывают результаты экспериментов [4–6], выполненных в области неидеальной плазмы.

В этом разделе мы не обсудили проблему расходимости статистической суммы атома. Исчерпывающее обсуждение этой проблемы можно найти в [2], а мы вернемся к этому вопросу ниже, когда будем обсуждать проблемы самой химической модели.

4. УЧЕТ ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ АТОМОВ В БОЛЬШОМ КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

В Большом каноническом ансамбле рассматривается система электронов и ядер, для которых заданы химические потенциалы μ_e, μ_i или активности $z_e = \exp(\beta\mu_e)/\lambda_e^3, z_i = \exp(\beta\mu_i)/\lambda_i^3$. Иногда говорят о “физической модели” плазмы, в которой предположение о наличии атомов не делается. Атомы и поправки на взаимодействие в непрерывном спектре возникают из квантовых групповых разложений для большого термодинамического потенциала (давления) в большом каноническом ансамбле. Разложение идет по степеням активностей $z_{e,i}$ — эффективных плотностей, которые затем находятся из уравнений материального баланса.

Усилиями многих авторов [14–17] были получены разложения по степеням активностей электронов z_e и ионов z_i для давления P , полной концентрации частиц n и других термодинамических функций. Для классической в непрерывном спектре плазмы с точностью до членов z^2 для P и n имеем:

$$\beta P = (z_e + z_i) \left(1 + \frac{\alpha}{3} \right) + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}, \quad (22)$$

$$n = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}. \quad (23)$$

В (22), (23) $\alpha = \beta e^2 \sqrt{4\pi\beta e^2(z_e + z_i)}$ — плазменный параметр, выраженный через активности $z_{e,i}$ (это важно).

$$\Sigma_{PL} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left(\exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) - 1 - \frac{\beta Ry}{k^2} \right). \quad (24)$$

Возникающая в разложениях статистическая сумма Σ_{PL} — это сходящаяся и хорошо известная величина, которая носит название “статистическая сумма Планка–Ларкина”. Она отличается от действительной статистической суммы атома наличием двух последних слагаемых в скобках. Эти слагаемые нарушают требование о больцмановском характере заселенностей связанных уровней в атомах. Такая структура Σ_{PL} возникла благодаря взаимной компенсации вкладов от электрон-электронных, электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий. Заметим, что в статистических суммах молекул, например, всегда реализуется больцмановской закон заселения уровней. Как будет показано ниже, наличие именно этих двух слагаемых в конечных результатах (22), (23) и приводит к необычному, даже парадоксальному результату для атомарной плазмы.

Соотношения (22), (23) описывают состояния плазмы от полностью ионизированной неидеальной плазмы до атомарного газа, т.е. фактически те же состояния, что и химическая модель (18). В физической модели при рас-

чете уравнения состояния не требуется решать вопрос об ограничении статистической суммы и о снижении потенциала ионизации, поскольку не требуется решать задачу о расчете состава. Следует отметить, что физическая модель описывает только плазму атомарную и учет иных компонент (например, молекул или молекулярных ионов) требует определения атомных и молекулярных связанных состояний и их статистических сумм. Физическая модель активно развивалась Семеновым А.М., но применительно к атомарно-молекулярному газу. Она получила название “метод исходных атомов” [18].

Из разложений (22), (23) и возникло приближение “Дебаевская теория в Большом каноническом ансамбле” или “БД (Большой Дебай) теория”. Скорее его следовало бы назвать приближением Ликальтера, поскольку оно было впервые предложено им в [19]. Во многих современных математических кодах это приближение с успехом заменило линейную теорию Дебая (20), (21) и ее использование давало неплохое согласие с экспериментом.

Приведем основные соотношения приближения Ликальтера. Обратимся к результатам физической модели и совершим переход в химическую модель.

Определим концентрации свободных n_e , n_i зарядов и атомов n_a :

$$n_e = n_i = z_e(1 + \frac{\alpha}{2}), \quad (25)$$

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL}. \quad (26)$$

Так что соотношение (23) в точности выполняется. Определяя из (21) $z_{e,i} = n_{e,i}/(1 + \alpha/2)$ и подставляя это соотношение в (22) и (23), получим:

$$\begin{aligned} \beta P &= (n_e + n_i) \left(\frac{1 + \alpha/3}{1 + \alpha/2} \right) + n_a \\ &= (n_e + n_i)(1 - \Delta p_L) + n_a, \end{aligned} \quad (27)$$

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2(1 + \alpha/2)^2} \Sigma_{PL} = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL} \exp(-\beta \Delta I_L), \quad (28)$$

где

$$\Delta p_L = \frac{\alpha/6}{1 + \alpha/2}, \quad (29)$$

$$\beta \Delta I_L = 2 \ln(1 + \alpha/2). \quad (30)$$

Связь параметров α и Γ определяется из уравнения (25). Сложим эти уравнения для электронных и ионных концентраций и умножим полученную сумму на величину $4\pi(\beta e^2)^3$. В результате, получим уравнение Ликальтера, впервые им предложенное в [19]:

$$\Gamma^2 = \alpha^2(1 + \frac{\alpha}{2}). \quad (31)$$

Уравнение (31) легко решается (но только численно) и подстановка найденной зависимости $\alpha(\Gamma)$ в соотношения (29), (30) дает однозначный ответ для поправок к давлению и снижению потенциала ионизации атома в химической модели. В пределе слабой неидеальности $\alpha, \Gamma \rightarrow 0$ мы получаем, конечно, переход к химической модели (14)–(17):

$$\alpha = \Gamma, \quad (32)$$

$$\Delta p = \frac{\Gamma}{6}, \quad (33)$$

$$\beta \Delta I = \Gamma. \quad (34)$$

Однако экстраполяционные свойства ($\alpha \rightarrow \infty$) приближения Ликальтера совершенно иные:

$$\alpha \rightarrow (2\Gamma^2)^{1/3}, \quad (35)$$

$$\Delta p \rightarrow \frac{1}{3}, \quad (36)$$

$$\beta \Delta I \rightarrow \frac{4}{3} \ln(\Gamma). \quad (37)$$

Такие умеренные (по кулоновской неидеальности) экстраполяционные свойства (уменьшение дебаевских поправок) приближения Ликальтера и обеспечили ему успех в практических расчетах и привели к неплохому согласию с имеющимися экспериментами для умеренно неидеальной плазмы. К сожалению, за этим результатом не стоит какая-либо физическая модель, объясняющая эффект ослабления эффектов неидеальности в термодинамике. Причина здесь чисто математическая, связанная с особенностями разложений по плотности в большом и малом каноническом ансамбле. При переходе из одного ансамбля в другой плотностные ряды перегруппировываются и их обрывание (не асимптотическое) может вести к неоднозначностям.

5. НЕОБЫЧНАЯ РОЛЬ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМА В ПЛАЗМЕ

В литературе [2] обсуждаются десятки вариантов расчета статистической суммы атома, связанных с различными моделями реализации последнего уровня. Отметим характерные: последний уровень в дебаевском потенциале, штарковское слияние уровней; оценки предельных размеров орбит: от длины Ландау до радиуса ячейки Вигнера–Зейтца и т.д. Мы в своих выкладках ограничимся рассмотрением двух из них: статистической суммой Планка–Ларкина, в которой учитывается минимальное количество связанных состояний, и статистической суммой в приближении ближайшего соседа ПБС (NNA), в которой их число предельно возможное:

$$\Sigma_{NNA} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \exp\left(\frac{\beta R y}{k^2}\right) \omega_k(z_{e,i}). \quad (38)$$

В литературе, особенно астрофизической, это выражение для Σ_a весьма популярно [20]. Предполагается, что связанные состояния атома реализуются с вероятностью $\omega_k(z_{e,i})$, т.е. до тех пор, пока размер их орбиты, не превосходит размера ячейки Вигнера–Зейтца для зарядов $R_i = (3/4\pi(z_e + z_i))^{1/3}$.

Формально никто не запрещает нам определить концентрацию атомов, используя (38):

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{NNA}. \quad (39)$$

Из (23) однозначно следует выражение для $n_e = n - n_a$, так, что соотношение (23) выполняется:

$$n_e = n_i = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} + z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{PL} - z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{NNA} \right). \quad (40)$$

В полученном соотношении (40) заложен глубокий физический смысл. Как мы уже видели при выводе (28), слагаемые в скобках определяют снижение потенциала ионизации и другие поправки на неидеальность. Возникшая разность статистических сумм описывает вклад высоковозбужденных состояний. Необходимо вычислить разность двух величин: статистических сумм в приближении Планка–Ларкина и в приближении ближайшего соседа.

Способ расчета этой разницы предложен в [21]. Рассмотрим статистическую сумму атома в приближении ближайшего соседа:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) \omega_k, \quad (41)$$

где

$$\omega_k = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r_k^3 (z_e + z_i)\right). \quad (42)$$

В (42) $r_k = \delta a_0 k^2$ — радиус орбиты связанного электрона с главным квантовым номером k . Величина $\delta = 1, 2$ соответствует квантовому и классическому определению размера орбиты. Экспонента в (42) описывает Пуассоновскую вероятность отсутствия свободных зарядов с концентрациями z_e, z_i внутри орбиты радиуса r_k . Мы не акцентируем внимание на некотором отличии концентраций свободных зарядов и активностей, поскольку для слабонеидеальной плазмы они практически совпадают.

Выполним тождественное преобразование:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left[\left(\exp\left(\frac{\beta Ry}{k^2}\right) - 1 - \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k + \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k \right]. \quad (43)$$

В первом слагаемом действуют два обрезывающих фактора. В скобках он соответствует радиусу орбиты $r \sim \beta e^2$ — длины Ландау, а второй определяется величиной ω_k и соответствует радиусу орбиты $r \sim (z_e + z_i)^{-1/3}$. Поскольку длина Ландау в слабонеидеальной плазме всегда меньше среднего межчастичного расстояния, то первый фактор ($r \sim \beta e^2$) сработает раньше и мы можем положить $\omega_k = 1$. Тем самым, первое слагаемое в (43) превращается в статистическую сумму Планка–Ларкина (24). Во втором слагаемом (43) мы можем выполнить суммирование непосредственно, а можем перейти от суммирования к интегрированию по k , поскольку главный вклад в эту сумму дают высоковозбужденные уровни с большими квантовыми числами k ($dk \sim 1 \ll k$):

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \Sigma_{\text{PL}} + \int_0^{\infty} dk 2k^2 \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k = \Sigma_{\text{PL}} + \Delta \Sigma_{1a}. \quad (44)$$

Второе слагаемое в (44) считается аналитически и результат интегрирования неоднократно приводился в литературе [22]:

$$\Delta \Sigma_{1a} = \frac{1}{\sqrt{3}\delta^3} \left(\frac{1}{4\pi(z_e + z_i)a_0^3} \right)^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\beta Ry}{3\sqrt{\delta}} \left(\frac{1}{4\pi(z_e + z_i)a_0^3} \right)^{1/6} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right), \quad (45)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Подставляя (45) в (40), для снижения потенциала ионизации в приближении ближайшего соседа аналогично (30), получим:

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = 2 \ln \left[1 + \frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{\pi\sqrt{6}}{12\delta^{3/2}} \right) - \frac{\alpha^{5/3}}{2} \frac{\sqrt{2\pi} 3^{1/6}}{24\delta^{1/2}} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) \right]. \quad (46)$$

Самым главным результатом проделанных выкладок является второе слагаемое под знаком логариф-

ма. Мы видим, что у дебаевского снижения потенциала ионизации ($\alpha/2$) появляется численный множитель меньше единицы. Учет высоковозбужденных состояний привел к принципиальному, до численного множителя, изменению дебаевской поправки в снижении потенциала ионизации. Это и есть искомый результат, обнаруженный экспериментально и для него не нужно дополнительное, искусственное отталкивание. Найденный эффект реализуется в плазме любых элементов.

Объяснение этого результата нетривиально. Возбужденный атом, учитываемый в статистической сумме атома, дает вклад в давление как одна частица. Если же отнести его к ионизованной компоненте, то он проявляет себя как две частицы. Сама концентрация этих состояний невелика, но связанный с ней вклад порядка $k_B T$. На величине статистической суммы атома это практически не сказывается, но вклад в снижение потенциала ионизации и добавка к давлению оказываются порядка плазменного параметра, что и приводит к существенному уменьшению дебаевской поправки. Еще один аргумент в пользу необходимости модификации дебаевской поправки. Полученная в каноническом ансамбле, она содержит интегрирование по расстояниям, и, тем самым, содержит вклад от области фазового пространства, соответствующего вкладу высоковозбужденных атомов. Но он также уже учтен в статистической сумме атома, что означает двойной его учет.

Ввиду принципиальной важности полученного результата и в методических целях выполним суммирование в (43) непосредственно:

$$\Sigma_{\text{NNA}} = \Sigma_{\text{PL}} + \Delta \Sigma_a, \quad (47)$$

где

$$\Delta \Sigma_a = \sum_{k=1}^{\infty} 2k^2 \left(1 + \frac{\beta Ry}{k^2} \right) \omega_k. \quad (48)$$

Рассмотрим величину эффективной заселенности:

$$\omega_k = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r_k^3 (z_e + z_i)\right) = \exp\left(-\left(\frac{k}{k^*}\right)^6\right) = \exp(-A k^6). \quad (49)$$

Номер k^* и константа A определяются соотношениями:

$$k^* = \sqrt{\beta Ry} \frac{\sqrt{23}^{1/6}}{\alpha^{1/3}}, \quad A = \frac{1}{24} \alpha^2 \frac{1}{(\beta Ry)^3}. \quad (50)$$

Величина ω_k как функция k , фактически ведет себя как ступенька: $\omega_k = 1$, при $k < k^*$ и $\omega_k = 0$, при $k > k^*$, что позволяет просуммировать ряды в (48). Ограничимся расчетом первого члена. Он играет решающую роль.

$$\Delta \Sigma_{2a} = \sum_{k=1}^{k^*} 2k^2 (1) \approx 2 \frac{(k^*)^3}{3}, \quad (51)$$

$$\Delta \Sigma_{2a} = \frac{2}{3} \left[\sqrt{\beta Ry} \frac{\sqrt{23}^{1/6}}{\alpha^{1/3}} \right]^3 = \frac{4\sqrt{6}}{3\alpha} (\beta Ry)^{3/2}, \quad (52)$$

$$\Delta \Sigma_{1a} = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \exp(-At^2) dt = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} = \frac{2\sqrt{6\pi}}{3\alpha} (\beta Ry)^{3/2}. \quad (53)$$

Выражения (52) и (53) различаются на величину $\sqrt{\pi}/2$, значения интеграла из (53) при $A = 1$.

6. УРАВНЕНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ. ФОРМУЛА САХА

Возвращаясь к (40), получим для концентрации свободных электронов и атомов:

$$n_e = n_i = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right), \quad (54)$$

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}}. \quad (55)$$

Это очень важные формулы, которые приводят к модификации традиционного уравнения ионизационного равновесия (21) и искомому парадоксу химической модели:

$$n_a = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}} \exp(-\Delta I), \quad (56)$$

где $\Delta I = 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right)$. Вычислим величину $z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a$ для двух вариантов расчета $\Delta \Sigma_a$:

$$\begin{aligned} z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{1a} &= z_i \frac{(\beta e^2)^3}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta R y}} \right)^3 \frac{4}{3} (\sqrt{\beta R y})^3 \frac{\sqrt{6}}{\alpha} \\ &= \frac{\alpha^2}{8\pi} \frac{1}{2} \pi \sqrt{\pi} \frac{4\sqrt{6}}{3\alpha} = \alpha \frac{\pi \sqrt{6}}{12}, \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{2a} &= z_i \frac{(\beta e^2)^3}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta R y}} \right)^3 \frac{2}{3} (\sqrt{\beta R y})^3 \frac{\sqrt{6\pi}}{\alpha} \\ &= \frac{\alpha^2}{8\pi} \frac{1}{2} \pi \sqrt{\pi} \frac{2\sqrt{6\pi}}{3\alpha} = \alpha \frac{\pi \sqrt{6}}{24}, \end{aligned} \quad (58)$$

$$z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{2a} = \alpha \frac{\pi \sqrt{6}}{24} = \frac{\alpha}{2} \frac{\pi \sqrt{6}}{12} = \frac{\alpha}{2} 0.641 = \left(\frac{\alpha}{2} 0.227 \right), \quad (59)$$

$$z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_{1a} = \alpha \frac{\sqrt{6\pi}}{12} = \frac{\alpha}{2} \frac{\sqrt{6\pi}}{6} = \frac{\alpha}{2} 0.724 = \left(\frac{\alpha}{2} 0.256 \right). \quad (60)$$

В скобках указаны значения коэффициентов для классического определения размера орбиты ($\delta = 2$). В обоих случаях эффект существенный. Добавим, что учет второго слагаемого в (48) только усиливает эффект уменьшения дебаевской поправки. Мы столь подробно приводим все выкладки, чтобы любой молодой научный сотрудник смог их повторить и убедиться в существовании обсуждаемого эффекта.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получим формулу для снижения потенциала ионизации перейдя от (54) к формуле Саха аналогично (25), (26):

$$n_a = z_e z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}}, \quad (61)$$

$$n_e = n_i = n - n_a = z_e \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right). \quad (62)$$

Выражая активности $z_{e,i}$ через концентрации $n_{e,i}$, получим:

$$z_{e,i} = \frac{n_{e,i}}{1 + \alpha/2 - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a}, \quad (63)$$

$$\begin{aligned} n_a &= n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2(1 + \alpha/2 - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a)^2} \Sigma_{\text{NNA}} \\ &= n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Sigma_{\text{NNA}} \exp(-\beta \Delta I_{\text{NNA}}), \end{aligned} \quad (64)$$

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} - z_{e,i} \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a \right). \quad (65)$$

Подставляя (59), (60) получим, с учетом только первого слагаемого в (48) для двух вариантов расчета $\Delta \Sigma_a$:

$$\beta \Delta I_{\text{NNA}} = \begin{cases} 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} 0.359 \right)^2 \\ 2 \ln \left(1 + \frac{\alpha}{2} 0.276 \right)^2 \end{cases} \rightarrow (\alpha \rightarrow 0) \rightarrow \begin{cases} 0.359\alpha \\ 0.276\alpha \end{cases} \quad (66)$$

Последние формулы и описывают главный ПАРАДОКС химической модели, связанный с формальным переносом результата дебаевской теории, полученного в каноническом ансамбле, в химическую модель атомарной плазмы. Оказалось, что при таком переносе дебаевское снижение потенциала ионизации $\Delta I_D = \alpha$ существенно, почти в три раза, уменьшается.

Авторы [22] высказали мысль о том, что полностью ионизованной и одновременно неидеальной плазмы не бывает, неидеальная плазма всегда частично ионизована, поскольку содержит вклад высоковозбужденных атомов, дающий вклад порядка плазменного параметра, как и вклад дебаевских корреляций. Проиллюстрируем этот вывод небольшими выкладками. Рассмотрим плазму “почти” полностью ионизованную, в которой доля возбужденных атомных состояний n_a^* невелика и описывается вторым слагаемым статистической суммы (47):

$$n_a^* = n_e n_i \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a, \quad (67)$$

Считая $n_a^* \ll n$ и решая уравнение ионизационного равновесия, получим:

$$n_e = n(1 - K), \quad (68)$$

$$n_a^* = nK, \quad (69)$$

где $K = n \frac{\lambda_e^3}{2} \Delta \Sigma_a$. Запишем выражение для давления смеси свободных электронов, ионов и атомов, используя соотношение из [13] для поправки к давлению $\beta \Delta P_a = \frac{\Gamma}{6} - \frac{K}{2}$:

$$\beta P = (n_e + n_i) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} + \frac{K}{2} \right) + n_a. \quad (70)$$

Подставляя (68), (69) в (70), получим в линейном по Γ приближении ($K \sim \Gamma$):

$$\beta P = 2n(1 - K) \left(1 - \frac{\Gamma}{6} + \frac{K}{2} \right) + nK \cong 2n \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \right). \quad (71)$$

Тем самым, оказывается, что результат, полученный Дебаем в каноническом ансамбле, полностью соответствует нашим результатам, полученным для смеси свободных зарядов и возбужденных атомов. Так что, действительно, в полностью ионизованной, неидеальной плазме всегда содержится вклад возбужденных атомов и, следовательно, полностью ионизованной ее считать некорректно.

На рисунке 1 представлены результаты расчета снижения потенциала ионизации в различных приближениях. “Парадоксальным” результатам соответствуют кривые 3 и 4.

Отметим, что учет вклада возбужденных атомов весьма существенно меняет и параметры предсказанного в [23] плазменного фазового перехода (ПФП). Так, критическая температура (для варианта с $\delta = 1$, обозна-

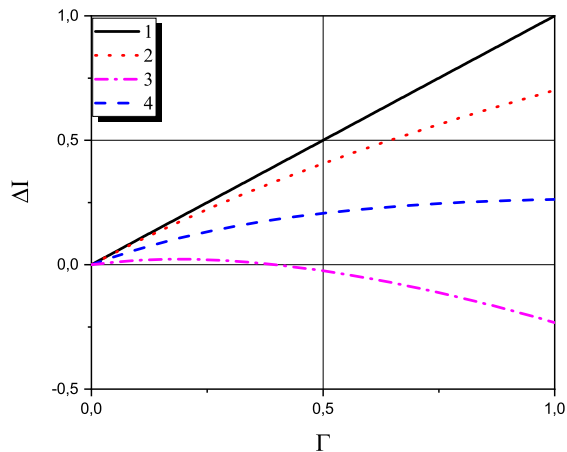


Рисунок 1. Снижение потенциала ионизации в различных химических моделях: 1 — линейный Дебай; 2 — “большой Дебай”; 3 — новый Дебай, $\delta = 1$; 4 — новый Дебай, $\delta = 2$.

ченного кривой 3) оказывается равной 6.18 K (2660 K), при параметре неидеальности в критической точке равным 35.24 (8). Потеря устойчивости дебаевского приближения наступает при параметре неидеальности равным 17.6 (4). В скобках приведены значения параметров, заявленных в [23]. Условия существования ПФП становятся еще более нереальными.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый вариант вывода уравнения ионизационного равновесия для атомарной неидеальной плазмы. Сделан вывод о неправомерности автоматического переноса классического результата дебаевской теории для энергии заряда в полностью ионизованной плазме в плазму частично ионизованную. Показано, что при аккуратном переносе такая величина как снижение потенциала ионизации существенно отличается от общепринятого дебаевского значения. Полу-

ченные результаты описывают [21] результаты экспериментов [4, 5] без привлечения дополнительных факторов отталкивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Debye P and Hückel E 1923 *Phys. Z.* **24** 185
2. Кудрин Л П 1974 *Статистическая физика плазмы* (Москва: Атомиздат)
3. Фортон В Е, Храпак А Г и Якубов И Т 2010 *Физика неидеальной плазмы* (Москва: Физматлит)
4. Иванов В Ю, Минцев В Б, Фортон В Е и Дремин А Н 1976 *ЖЭТФ* **71** 216
5. Бушман А В, Ломакин Б А, Сеченов А В, Фортон В Е, Щекотов О Е и Шарипджанов И И 1975 *ЖЭТФ* **69** 1624–33
6. Диктер И Я и Зейгарник В А 1975 *ТВТ* **13** 483
7. Грязнов В К, Жерноклотов М В, Зубарев В Н, Иосилевский И Л и Фортон В Е 1980 *ЖЭТФ* **78** 573
8. Carnahan N F and Starling K E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 635
9. Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E and Leland T W 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 1523
10. Theimer O and Wright T 1969 *Phys. Rev.* **180** 308–14
11. Воробьев В С и Хомкин А Л 1977 *Физика плазмы* **3** 885
12. Воробьев В С 2000 Асимптотические методы описания термодинамики низкотемпературной плазмы *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. Вводный том I ред. Фортон В Е и др (Москва: Наука) с. 293
13. Хомкин А Л и Муленко И А 2003 *ТВТ* **41** 327
14. Веденов А А и Ларкин А И 1959 *ЖЭТФ* **36** 1139
15. Ebeling W, Kraeft W D and Kremp D 1976 *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids* (Berlin: Akademie-Verlag)
16. Красников Ю Г 1977 *ЖЭТФ* **33** 516
17. Старостин А Н и Рерих В К 2005 *ЖЭТФ* **127** 186
18. Семенов А М 1984 *ДАН СССР* **278** 866
19. Ликальтер А А 1969 *ЖЭТФ* **56** 240
20. Dappen W, Mihalas D, Hummer D G and Mihalas B W 1988 *Astrophys. J.* **332** 261
21. Хомкин А Л, Воробьев В С, Муленко И А и Олейникова Е Н 2001 *Физика плазмы* **27** 369
22. Хомкин А Л, Муленко И А и Шумихин А С 2004 *ТВТ* **42** 835–42
23. Норман Г Э и Старостин А Н 1970 *ТВТ* **8** 413–38