И. А. Муленко, А. Л. Хомкин, Электрон-ионные пары в термодинамике неидеальных кулоновских систем и плазмы, *ТВТ*, 1991, том 29, выпуск 1, 72–78

https://www.mathnet.ru/tvt4023

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Том 29 1991 № 1

УДК 533.95

И. А. Муленко, А. Л. Хомкин

ЭЛЕКТРОН-ИОННЫЕ ПАРЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ КУЛОНОВСКИХ СИСТЕМ И ПЛАЗМЫ

Предложена модель, учитывающая образование электрон-ионных пар с положительной и отрицательной внутренней энергией в классической системе кулоновских частиц и плазме. В рамках предложенного подхода рассчитаны термодинамические функции модельной кулоновской системы, для которой имеются численные данные, полученные методом Монте-Карло. Отклонения от дебаевской теории, зафиксированные в численных расчетах, объяснены образованием электрон-ионных пар. Предложена четырехкомпонентная модель атомарной неидеальной плазмы. К традиционно рассматриваемым электронам, ионам и атомам добавлены электрон-ионные пары. Рассчитаны давление и состав водородной плазмы в условиях существенной кулоновской неидеальности и выполнено сравнение с результатами расчета в большом каноническом ансамбле, наиболее близкими к экспериментальным значениям. Показано наличие эффекта насыщения кулоновской неидеальности.

Главным эффектом взаимодействия в классической системе кулоновских частиц являются дебаевские корреляции, приводящие к экранированию кулоновского потенциала и конечному значению энергии заряда в плазме. С ростом параметра кулоновской неидеальности $\alpha=\beta e^2\varkappa$ ($\beta=1/T$ — обратная температура, e — заряд электрона, $\varkappa=(8\pi\beta e^2 n_e)^{1/2}$ — обратный дебаевский радиус, n_e — плотность электронов) или $\gamma=(2n_e)^{1/3}(\beta e^2)$ появляются отклонения от дебаевской теории [1] как для термодинамических, так и для переносных свойств системы.

Систематическое и наиболее полное исследование термодинамических свойств классической системы кулоновских частиц выполнено в серии работ [2, 3] численными методами Монте-Карло для модели Зеленера, Нормана, Филинова. Применительно к неидеальной плазме эта модель соответствует ионизованной компоненте атомарной плазмы. При малых значениях параметра γ результаты расчетов соответствуют дебаевскому пределу, а при увеличении γ демонстрируют систематическое отклонение от последнего.

В [4] введено представление о квазисвязанных состояниях и столкновительных комплексах, возникающих при электрон-ионном взаимодействии. Была рассмотрена плотность внутренних состояний системы электрон-ион и показана их существенная роль в неидеальной плазме. В частности, наличие таких состояний должно существенно влиять на дебаевские корреляции в неидеальной плазме, приводя к определенной нейтрализации зарядов в дебаевской сфере.

В данной работе применительно к модели [2] построена модель, учитывающая образование электрон-ионных пар. Пары характеризуются внутренней энергией, большей некоторой отрицательной величины εT, и размером, меньшим некоторого r_0, определяемого из условия минимума свободной энергии системы. Наличие уравнения для определения r_0 отличает предложенную модель от близкой по духу теории двойников Бьеррума, используемой в физике электролитов [5]. Предложенный подход использован для расчета термодинамических функций модельной кулоновской системы [2, 3]. Результаты обобщаются на случай реальной атомарной неидеальной плазмы. В традиционное рассмотрение атомарной плазмы как системы, состоящей из трех компонент — электронов, ионов и атомов, вводится представление о ее четвертой компоненте — электрон-ионных парах. С учетом четвертой компоненты рассчитываются давление и состав водородной плазмы в широком диапазоне условий: $n=10^{19}$—10^{21} см$^{-3}$ (n — концентрация тяжелых частиц), $T=(10-30)\cdot 10^3$ К.

1. Модельная кулоновская система. Рассмотрим классическую систему N_e^0 электронов и N_i^0 ионов ($N_e^0=N_i^0=N$) в объеме V при температуре T. Взаимодействие зарядов одного знака — кулоновское и равно e^2/r, а взаимодействие разноименных зарядов описывается потенциалом в модели Зеленера — Нормана — Филинова

$$V(r)=\begin{cases}-\varepsilon T, & r<a \\ -e^2/r, & r>a\end{cases}, \quad \varepsilon=e^2/aT. \tag{1}$$

Именно для такой системы при $\varepsilon=2$ и 4 в [2, 3] выполнены подробные численные расчеты термодинамических функций в широком диапазоне изменения параметра γ вплоть до $\gamma\simeq 1$.

Предположим, что неидеальная кулоновская система, соответствующая модели (1), состоит из свободных электронов и ионов с концентрацией $n_e=n_i$ и электрон-ионных пар с внутренней энергией, большей $-\varepsilon T$, размером, меньшим некоторого r_0, и с концентрацией n_p.

Правомерность такого предположения будет определяться мощностью взаимодействия заряд-пара. Величину этого взаимодействия нетрудно оценить, воспользовавшись для этого взаимодействия дипольным приближением: $V_{\text{ср}}(r)\sim e^2r_0/r^2$. Считая $r\sim r_{\text{ср}}$, получим в температурных единицах $\beta V_{\text{ср}}\sim\gamma r_0/r_{\text{ср}}$. Таким образом, при выполнении условия $r_0<r_{\text{ср}}$ можно считать пары идеальной компонентой.

В рамках этого предположения свободная энергия рассматриваемой системы будет иметь вид

$$F=-TV\left\{n_e\ln\frac{e}{n_e\lambda_e^3}+n_i\ln\frac{e}{n_i\lambda_i^3}+n_p\ln\frac{e\Sigma_p(\varepsilon,r_0)}{n_p\lambda_p^3}\right\}+\Delta F_{\text{кор}}(r_0). \tag{2}$$

Статистическая сумма пар $\Sigma_p(\varepsilon, r_0)$ определяется соотношением

$$\Sigma_p(\varepsilon,r_0)\equiv\frac{A(\varepsilon,r_0)\lambda_i^3}{\lambda_e^3}=\int\limits_{\Omega}\frac{d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}}{(2\pi h)^3}e^{-\beta(p^2/2\mu+V(r))}, \tag{3}$$

где интеграл берется по фазовому объему Ω, соответствующему энергиям: $p^2/2\mu+V(r)\geqslant-\varepsilon T$; $r\leqslant r_0$ (μ — приведенная масса пары).

Термодинамика рассматриваемой системы будет полностью определена соотношениями (2), (3), если их дополнить традиционным уравнением ионизационного равновесия $\partial F/\partial n_e=0$ при условии $n_e=n_i$ и $n=n_e+n_p$ ($n=N/V$), а также соотношением для определения r_0. Это уравнение можно получить из условия минимума свободной энергии: $\partial F/\partial r_0=0$, что будет соответствовать равновесному его значению.

Поскольку для системы кулоновских частиц второй вириальный коэффициент расходится на больших расстояниях, имеется несколько способов расчета $\Delta F_{\text{кор}}$. В дальнейшем будем использовать процедуру расчета [6] через корреляционные функции, а предварительно продемонстрируем на более простом примере методику вывода уравнения для r_0, являющегося центральным пунктом предлагаемой модели.

Запишем выражение для $\Delta F_{\text{кор}}$ в приближении второго вириального коэффициента, приняв во внимание лишь взаимодействие между разноименными зарядами и, естественно, исключив область относительных расстояний $|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_e|\leqslant r_0$, поскольку вклад взаимодействия на этих расстояниях полностью учтен в F слагаемым с $A(\varepsilon, r_0)$

$$\Delta F_{\text{кор}}=-n_en_iB(T, r_0),$$

где

$$B(T,r_0)=4\pi\int\limits_{r_0} r^2(e^{-\beta V(r)}-1)\,dr, \qquad A(\varepsilon,r_0)=4\pi\int\limits_0^{r_0} r^2e^{-\beta V(r)}\,dr. \tag{4}$$

Минимизируя F по r_0, получим уравнение

$$\frac{1}{A}n_p\frac{\partial A}{\partial r_0}+n_en_i\frac{\partial B}{\partial r}=0. \tag{5}$$

Далее, используя выражение для A и B (4) и учитывая уравнение ионизационного равновесия

$$n_p = n_e n_i A(\varepsilon, r_0) \exp(-\Delta I/T), \tag{6}$$

где $\Delta I/T = 2n_e B(T, r_0)$, получим уравнение для определения r_0

$$e^{-\beta V(r_0)} = 1/(1-e^{-\Delta I/T}). \tag{7}$$

Для системы кулоновских частиц выражение для $B(T, r_0)$ из (4) формально расходится, однако выражения, входящие в (7), хорошо определены и, как будет видно из дальнейшего, корректный вывод приводит к тому же уравнению (7). Для слабонеидеальной системы $\Delta I/T \ll 1$ и $-\beta V(r_0) \simeq \ln(T/\Delta I)$ или $r_0 = \beta e^2 [\ln(T/\Delta I)]^{-1}$, что близко к теории двойников Бьеррума, где $r_0 = \beta e^2$.

Получим теперь все необходимые соотношения для модели (1) последовательно. Считая введенные соотношением (3) пары идеальным газом, для расчета взаимодействия между оставшимися зарядами в соответствии с [6] воспользуемся соотношением для корреляционной энергии

$$E_{\text{кор}} = \frac{1}{2} \sum_{a,b=e,i} n_a n_b \int_{\tilde{\Omega}} d\mathbf{r}_a \, d\mathbf{r}_b \, V_{ab}(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|) \, \omega_{ab}(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|), \tag{8}$$

и из формулы $\Delta E_{\text{кор}}/T^2 = -\partial/\partial T(\Delta F_{\text{кор}}/T)$ получим необходимую $\Delta F_{\text{кор}}$. В (8) $\omega_{ab}(r)$ — корреляционная функция. При интегрировании в (8) по относительным электрон-ионным расстояниям необходимо исключить область $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_e| \leqslant r_0$, поскольку этот вклад полностью учтен в F слагаемым с $A(\varepsilon, r_0)$. Используя далее для $\omega_{ab}(r)$ дебаевское приближение

$$\omega_{ab}(r) = \exp(\pm e^2/Tre^{-\varkappa r}) \tag{9}$$

и дополняя соотношения (2), (8) уравнением ионизационного равновесия $\partial F/\partial n_e = 0$ и уравнением для определения r_0: $\partial F/\partial r_0 = 0$, получим после выкладок требуемые соотношения.

В безразмерных переменных

$$\alpha = \beta e^2 \varkappa, \quad \varkappa^2 = 8\pi\beta e^2 n_e, \quad \delta = \varkappa r_0 \tag{10}$$

они имеют вид

$$\frac{\Delta F_{\text{кор}}}{VT} = -n_e \left\{ \frac{2}{3}\alpha - \frac{\alpha}{3}\left[1 - \frac{3[2-(2+2\delta+\delta^2)e^{-\delta}]}{\delta^3}\right] - \frac{\delta^2}{4} \right\} \tag{11}$$

$$A(\varepsilon, r_0) = 4\pi(\beta e^2)^3 \left[\frac{e^\varepsilon}{3\varepsilon^3} + e^{\alpha/\delta} \int_0^{\varepsilon-\alpha/\delta} \frac{e^x}{(x+\alpha/\delta)^4} dx \right], \tag{12}$$

$$n_p = n_e n_i A(\varepsilon, r_0) \exp(-\Delta I/T), \tag{13}$$

$$\Delta I/T = \alpha - \alpha(1-e^{-\delta})/2 - \delta^2/2, \tag{14}$$

$$e^{\alpha/\delta} = 1/(1-e^{-\Delta I/T}). \tag{15}$$

Соотношения (2), (11)—(15) полностью определяют термодинамику системы (1) в приближении слабой неидеальности свободных зарядов. Заметим при этом, что взаимодействия зарядов в парах велики, однако пары представляют собой идеальный газ.

2. Сравнение с численным экспериментом. В численных экспериментах [2] рассчитывалась средняя потенциальная энергия зарядов $U = E - K$, где E — полная внутренняя энергия системы, равная $T\partial F/\partial T$, K — полная средняя кинетическая энергия, равная $(N_e^0 + N_i^0)T$. Используя соотношения (11), (15), для безразмерной $u = U/NT$ получим

$$u = \frac{T}{A}\frac{\partial A}{\partial T}\frac{n_p}{n} + [\alpha - \alpha(1-e^{-\delta})/2 - \delta^2/4]\frac{n_e}{n}. \tag{16}$$

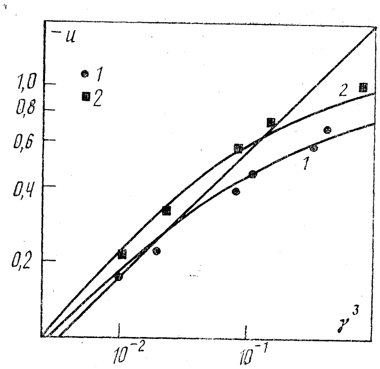

Рис. 1

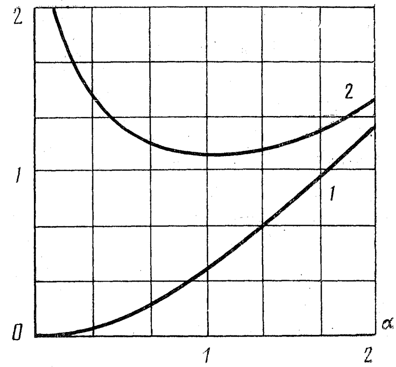

Рис. 2

Рис. 1. Средняя потенциальная энергия заряда в зависимости от параметра неидеальности $\gamma^3=2n(\beta e^2)^3$: точки — численные данные [2], кривые — расчет по (16)

Рис. 2. $1-n_p/n_e$, 2 — равновесный обратный размер пары $\beta e^2/r_0$ в зависимости от α

Рис. 3. Снижение потенциала ионизации: *1* — дебаевская теория в малом ансамбле, *2* — в большом ансамбле, *3* — данная работа, соотношение (14)

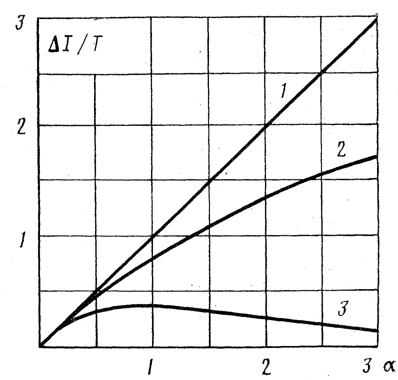

Рис. 3

Формула (16) имеет прозрачный физический смысл: первое слагаемое — средняя потенциальная энергия частиц в парах, второе — то же в свободном состоянии.

В данной работе система уравнений (16), (11)—(15) решалась численно. Результаты расчетов представлены на рис. 1 для u в зависимости от параметров $\gamma^3=2n(\beta e^2)^3$ для $\varepsilon=2$ (кривая *1*) и для $\varepsilon=4$ (кривая *2*). Там же нанесены результаты [2]. Как видно из рис. 1, предложенная модель удовлетворительно описывает совокупность численных данных вплоть до $\gamma^3\simeq1$. На рис. 2 представлена зависимость от α равновесного обратного размера пары $\beta e^2/r_0$ (кривая *2*). Видно, что эта величина в широком диапазоне изменения α порядка единицы, что соответствует линейному размеру сечения электрон-ионного рассеяния и означает, что введенные пары близки к столкновительным комплексам, рассмотренным в [4]. Там же нанесено отношение n_p/n_e (кривая *1*). При малых значениях параметра неидеальности α число пар мало по сравнению с числом электронов. С ростом неидеальности можно говорить об изменении структуры заряженной компоненты — большинство электронов связано в пары.

На рис. 3 представлено снижение потенциала ионизации $\Delta I/T$, рассчитанное в данной работе для пар и по дебаевской теории в большом и малом каноническом ансамбле. Малая величина снижения потенциала ионизации вполне понятна, поскольку взаимодействие частиц на малых расстояниях учтено в виде идеального газа квазичастиц.

Таким образом, построенная модель, учитывающая образование электрон-ионных пар в непрерывном спектре, показывает, что эффект является существенным в неидеальной плазме и в термодинамике описывает отклонение от дебаевской теории, зафиксированное в численных расчетах [2]. Это означает, что вызванное столкновениями электрона с ионом образование столкновительных комплексов действительно нейтрализует заряды в сфере Дебая и, следовательно, ведет к эффективному ее увеличению. Учет этого обстоятельства позволяет рассчитывать на заметное расширение границ применимости обычной дебаевской теории.

В [7] выполнены расчеты внутренней энергии той же модельной системы [2] методом численного решения систем интегральных уравнений для корреляционных функций и получено хорошее согласие с результатами [2]. Однако в таком подходе трудно выяснить физическую картину явления и дать простую его интерпретацию.

3. Атомарная плазма. Рассмотрим водородную атомарную плазму в объеме V при температуре $T=1/\beta$ с полной концентрацией тяжелых частиц n. Взаимодействие между зарядами — кулоновское $\pm e^2/r$. Будем считать плазму частично ионизованной $\beta R_y>1$, $R_y=13,65$ эВ и квазиклассической $n_e\lambda_e^3<1$ (n_e — концентрация электронов, λ_e — длина волны де Бройля для электрона).

Традиционно такая плазма описывается в рамках трехкомпонентной модели, в которой электроны, ионы и атомы рассматриваются как слабонеидеальная смесь. С ростом плотности возрастает взаимодействие между компонентами. Ограничимся такими условиями, когда главным является взаимодействие между свободными зарядами. Подробно такая область внешних параметров для плазмы различных элементов обсуждается в [1].

Основной недостаток этой модели связан с нефизическими результатами, возникающими при расчете термодинамических функций и состава, при экстраполяции дебаевских соотношений для снижения потенциала ионизации и поправки к давлению в область больших значений параметра неидеальности, и с плохим согласием с экспериментом [1]. Вместе с тем давно замечено [1], что использование термодинамических функций, рассчитанных в большом каноническом ансамбле, приводит к регулярным и довольно близким к эксперименту величинам даже в области больших значений α.

Развитая в первой части работы модель, учитывающая по сути образование нейтральных частиц в непрерывном спектре системы электрон-ион, позволяет, на наш взгляд, существенно расширить границы применимости теории Дебая. Это достигается фактически полным учетом электрон-ионных взаимодействий на малых расстояниях, преимущественно в непрерывном спектре в виде дополнительной нейтральной компоненты — электрон-ионных пар.

Предположим, что плазма состоит из четырех слабо взаимодействующих компонент: электронов, ионов, атомов с энергиями связи от основного уровня до некоторой энергии $-\varepsilon T$ и электрон-ионных пар с энергиями внутреннего движения от $-\varepsilon T$ и до бесконечности и размерами, меньшими некоторой величины r_0.

В рамках этого предположения свободная энергия плазмы будет иметь вид

$$F=-VT\left\{n_e\ln\frac{2e}{n_e\lambda_e^3}+n_i\ln\frac{e}{n_i\lambda_i^3}+n_a\ln\frac{e\Sigma_a(\varepsilon)}{n_a\lambda_a^3}+n_p\ln\frac{e\Sigma_p(\varepsilon,r_0)}{n_p\lambda_p^3}\right\}+ \\ +\Delta F_{\text{кор}}(r_0). \tag{17}$$

Статистическая сумма атомарной компоненты определяется соотношением

$$\Sigma_a(\varepsilon)=\sum_{n=1}^{n*}g_ne^{\beta E_n},$$

где

$$E_{n^*}=\varepsilon T,\quad g_n=2n^2, \tag{18}$$

а $\Sigma_p(\varepsilon,r_0)$ — соотношением (3), где, естественно, потенциал $V(r)$ — кулоновский.

Поскольку в $\Delta F_{\text{кор}}(r_0)$ будем учитывать только взаимодействие свободных зарядов, то при ее расчете можно воспользоваться выражением (8). Полностью идентичным оказывается и уравнение для определения r_0.

Производя минимизацию по n_e при выполнении условий

$$n_e=n_i,\quad n=n_i+n_a+n_p, \tag{19}$$

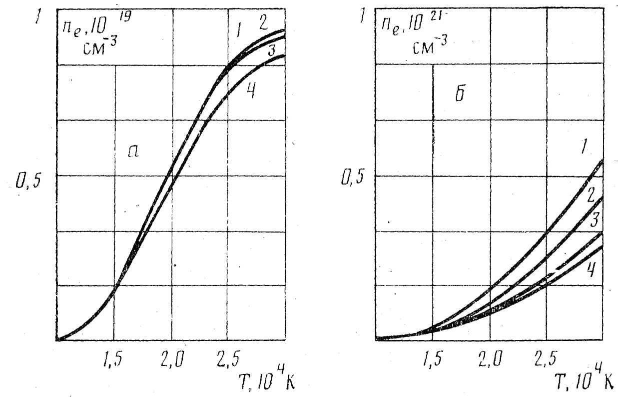

Рис. 4. Концентрация электронов плазмы водорода в зависимости от температуры при фиксированном числе тяжелых частиц ($а$ — $n=10^{19}$ см$^{-3}$, $б$ — 10^{21} см$^{-3}$): *1* — теория Дебая, *2* — БД-теория, *3* — данная модель, *4* — активность в БД-теории

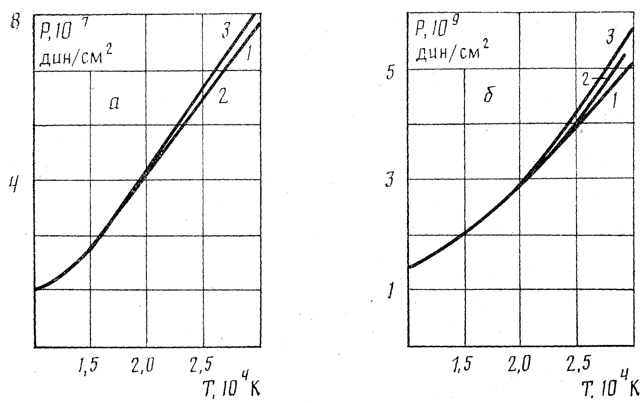

Рис. 5. Давление плазмы водорода в зависимости от температуры. Обозначения см. на рис. 4

получим уравнения ионизационного равновесия

$$n_a = n_e n_i \lambda_e^3 \Sigma_a \exp(-\Delta I/T)/2, \qquad (20)$$

$$n_p = n_e n_i \lambda_e^3 \Sigma_p \exp(-\Delta I/T)/2, \qquad n_a = \frac{\Sigma_a}{\Sigma} n_p. \qquad (21)$$

Выражения для снижения потенциала ионизации ΔI, уравнение для определения r_0, а также выражение для $\Delta F_{кор}$ полностью совпадают с найденными в первой части работы и определяются соотношениями (14), (15), (11). Из этих соотношений можно получить выражения для $\Delta P_{кор}$ и $\Delta E_{кор}$

$$\frac{\Delta P_{кор}}{T} = -n_e\left\{\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha}{6}\left[1 - \frac{3[2-(2+2\delta+\delta^2)e^{-\delta}]}{\delta^3}\right] - \frac{1}{4}\delta^2\right\}, \qquad (22)$$

$$\frac{\Delta E_{кор}}{VT} = -n_e\left\{\alpha - \alpha(1-e^{-\delta})\Big/2 - \frac{\delta^2}{4}\right\}. \qquad (23)$$

Из приведенных соотношений видно, что выделение электрон-ионных пар в отдельную компоненту, естественно, уменьшает величину дебаевских корреляций в оставшейся системе зарядов. Малая по сравнению с температурой величина снижения потенциала ионизации $\Delta I/T$ по (7), $E_{кор}/VT$ (23) позволяют рассчитывать на широкую область применимости (по параметру α) полученных соотношений.

4. Термодинамические функции и состав плазмы водорода. В работе выполнены расчеты термодинамических функций и состава плазмы водорода при фиксированном значении полной концентрации тяжелых частиц

$n=n_i+n_a+n_p$. Величина n варьировалась в пределах $10^{19}-10^{21}$ см$^{-3}$. При расчетах статсуммы атомов использовалось выражение Планка — Ларкина, что соответствует $\varepsilon \simeq 1$.

На рис. 4 показана зависимость n_e от T при фиксированном n.

На рис. 5 представлена зависимость давления от температуры. Видно, что давление, рассчитанное в рамках предложенной модели, всегда несколько превышает результаты БД-теории и заметно отличается от теории Дебая.

Результаты проведенных расчетов термодинамических функций и состава водородной плазмы в рамках предложенной в данной работе четырехкомпонентной модели неидеальной атомарной плазмы показывают, что учет сильного электрон-ионного взаимодействия на малых расстояниях с помощью нейтральных квазичастиц — электрон-ионных пар существенно расширяет границы применимости обычной дебаевской теории и не приводит при экстраполяции в область сильной неидеальности к нефизическим результатам.

Особенно хотелось бы отметить появление эффекта насыщения кулоновской неидеальности при расчете снижения потенциала ионизации и корреляционной энергии $\Delta I/T \cong \Delta E_{\text{кор}}/T \leqslant 0{,}4$. Это обстоятельство дает основание считать область применимости данного подхода достаточно широкой.

Авторы выражают благодарность Б. В. Зеленеру, Г. Э. Норману за полезные обсуждения и замечания.

Литература

1. *Фортов В. Е., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
2. *Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С.* // ТВТ. 1972. Т. 10. № 6. С. 1160.
3. *Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С.* // ТВТ. 1973. Т. 11. № 6. С. 922.
4. *Воробьев В. С., Хомкин А. Л.* // Физика плазмы. 1977. Т. 3. С. 885.
5. *Измайлов И. А.* Электрохимия растворов. Изд. 3-е. М.: Химия, 1976.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
7. *Шмидт А. Б.* // ТВТ. 1981. Т. 19. № 2. С. 230.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14.02.90