

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. A. Zeigarnik, G. A. Kobzev, Yu. K. Kurilenkov,
Н. Е. Norman, К термодинамике сильнонеидеальной
ионной плазмы,
TVT, 1972, Volume 10, Issue 4, 693–702

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt9710>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.173

June 15, 2025, 20:25:44



УДК 533.95

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СИЛЬНОНЕИДЕАЛЬНОЙ ИОННОЙ ПЛАЗМЫ

В. А. Зейгарник, Г. А. Кобзев, Ю. К. Куриленков,
Г. Э. Норман

Рассматривается плазма и расплав галогенидов щелочных металлов. Предложены приближенные модели для жидкой и плазменной областей, обсуждаются соответствующие уравнения состояния и диссоционного равновесия. Показано, что в рамках используемых моделей возможен фазовый переход ионная жидкость — молекулярная жидкость, переходящий с ростом температуры в плазменный фазовый переход. Оценена критическая температура. Обсуждаются $P - \rho - T$ -диаграммы состояния для CsCl. Проведена оценка состава плазмы. При этом показано, что плазма галогенидов щелочных металлов в области возможного фазового перехода является ионной. Исследуется роль электронов и возможность превращения ионной плазмы в электрон-ионную с возрастанием температуры.

Термодинамика неидеальной плазмы до сих пор рассматривалась в основном только для плазмы, состоящей из электронов, положительных ионов и нейтральных частиц. При этом было высказано предположение о том, что конкуренция кулоновского взаимодействия, которое в среднем является притягивательным, и квантового отталкивания, существенного на малых расстояниях между частицами, в некоторой области параметров состояния может приводить к появлению плазменного фазового перехода [1, 2]. В [3] указано на возможность фазового перехода в системе заряженных твердых сфер.

Данная работа посвящена некоторым вопросам термодинамики неидеальной ионной плазмы, т. е. плазмы, в которой концентрация электронов мала по сравнению с концентрацией отрицательных ионов*. В качестве примера рассматривается один из галогенидов щелочных металлов — хлористый цезий**. Предложены приближенные модели, охватывающие широкую область давлений и температур. Выявлены характерные области на диаграммах состояния CsCl и проведена оценка термодинамических свойств и состава в этих областях. Исследуется возможность появления в ионной плазме фазового перехода.

Постановка задачи. Основные результаты. На рис. 1 приведена диаграмма состояния для CsCl в широкой области температур T и давлений P . Кривая плавления ae и начальный участок кривой ab линии насыщения $p - T$, построены по экспериментальным данным для CsCl [4], а также для других галогенидов щелочных металлов [5—7] с последующим пересчетом на CsCl с помощью закона соответственных состояний [8].

Линия $cc'd$ и конечный участок кривой ab построены в данной работе. Точка b — критическая для перехода пар — жидкость, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия двухатомных молекул CsCl. В окрестности точки b вещество состоит преимущественно из молекул.

* Основные результаты работы докладывались на III Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы, Москва, июнь, 1971.

** Предложение использовать галогениды щелочных металлов в качестве модельного вещества для исследования уравнения состояния неидеальной плазмы высказано Э. И. Асиновским.

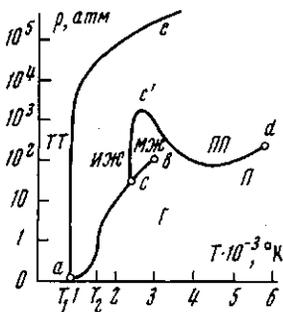


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма состояния $P - T$ для CsCl (на оси ординат при $p < 1$ атм масштаб линейный)

a, b, c, d — тройные и критические точки; однородные фазы: ТТ — твердое тело; Г — газ, ИЖ — ионная жидкость; МЖ — молекулярная жидкость; П — плазма, ПП — плотная плазма. T_1 — температура плавления; T_2 — температура кипения при нормальных условиях

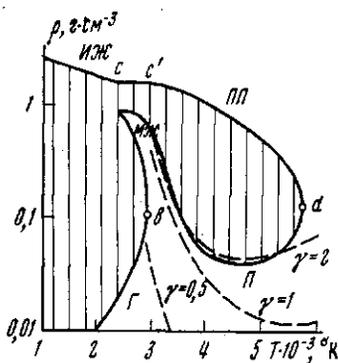


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояния $\rho - T$ для CsCl ; обозначения те же, что на рис. 1, пунктиром показаны линии $\gamma = \text{const}$ (см. ниже)

С повышением плотности или температуры происходит диссоциация на ионы Cs^+ и Cl^- . В связи с этим изменяется характер сил, действующих между частицами. Это может привести к появлению нового фазового перехода — расслоению на более и менее диссоциированные фазы. Соответствующая кривая фазового равновесия $cc'd$ имеет критическую точку d и тройную точку c . Фазовый переход на отрезках cc' и $c'd$ имеет различную природу и описывается в рамках различных моделей. В плазменной области $c'd$ ионы образуются вследствие термической диссоциации молекул CsCl на ионы Cs^+ и Cl^- . Неидеальность такой плазмы обусловлена практически только кулоновским взаимодействием ионов. Более и менее диссоциированные фазы в плазменной области отличаются друг от друга в основном концентрациями заряженных частиц.

На линии cb происходит конденсация пара из молекул в жидкость, состоящую из тех же молекул. При дальнейшем уменьшении удельного объема имеет место диссоциация молекул давлением на ионы Cs^+ и Cl^- . Превращением жидкости из молекулярной в ионную с ростом плотности и обусловлен фазовый переход cc' . В переходной области (вблизи точки c') играют роль все механизмы неидеальности. Фазовый переход на линии cc' происходит при относительно малом изменении удельного объема; разница удельных объемов плазменных фаз, граничащих на линии $c'd$, составляет порядок и более (рис. 2). В плазме вследствие кулоновского взаимодействия система теряет термодинамическую устойчивость при плотностях, значительно меньших жидкостных. Восстановление же устойчивости имеет место при удельных объемах, близких к собственным объемам частиц. Поэтому в области между c' и d плотности сосуществующих фаз сильно отличаются друг от друга.

Как показывают оценки состава отдельных фаз, плазма CsCl в менее диссоциированной фазе действительно является ионной, т. е. концентрация электронов в этой области значительно меньше концентрации отрицательных ионов Cl^- . С уменьшением температуры в этой фазе растут концентрации нейтральных молекул CsCl , что приводит к образованию молекулярной жидкости. Более диссоциированная фаза плазмы из-за больших плотностей ионов является практически полностью диссоциированной и с уменьшением температуры переходит в ионную жидкость.

При температурах $T > T_{\text{пр}}$ (правее точки d на рис. 1) начинает играть роль развал ионов Cl^- на атомы и электроны, что будет сопровож-

даться превращением плазмы в электрон-ионную. В области меньших температур присутствие небольшого количества электронов крайне слабо отражается на диаграмме состояний.

Таковы основные результаты расчетов, которые подробнее будут изложены ниже.

Плазменная область. Рассмотрение плазменной области начнем с трехкомпонентной модели, т. е. примем, что плазма состоит из положительных и отрицательных ионов Cs^+ и Cl^- и нейтральных молекул CsCl . Модель предполагает, что концентрация электронов значительно меньше ионных концентраций n_+ и n_- . Молекулярный компонент рассматривается как идеальный газ, а кулоновское взаимодействие ионов учитывается в приближении заряженных твердых сфер. Согласно теории электролитов [9], энергия кулоновского взаимодействия ионов равна

$$E = -1/2 \cdot Ve^2 \kappa (n_+ + n_-) (1 + a\kappa)^{-1}, \quad (1)$$

где e и a — заряд и радиус иона*, κ^{-1} — дебаевский радиус. Отсюда можно получить поправку к идеальной свободной энергии, обусловленную кулоновским взаимодействием твердых сфер

$$\Delta F = 2e^2 (\pi / TV)^{1/2} (N_+ + N_-)^{1/2} (a\kappa)^{-1} [-1/2 + (a\kappa)^{-1} - (a\kappa)^{-2} \ln(1 + a\kappa)], \quad (2)$$

где N_+ и N_- — числа частиц в объеме V , $n_+ = N_+/V$. При $a \rightarrow 0$ выражение (2) обращается в предельную дебаевскую поправку к идеальной свободной энергии [10].

Составим уравнение диссоционного равновесия для реакции распада молекул CsCl на ионы; при этом учтем снижение потенциала диссоциации за счет кулоновского взаимодействия ионов, аналогично тому, как учитывается снижение потенциала ионизации [1]

$$n_m = n_i^2 (2\pi)^{3/2} (2r_c^2 / \omega) (M_m / \beta m_+ m_-)^{1/2} \exp[\beta D - \varphi(n_i, T)],$$

$$\varphi = -2\beta (\partial / \partial N_i) \Delta F, \quad \beta = T^{-1}. \quad (3)$$

В (3) и далее температура T выражена в энергетических единицах, M_m , m_+ , m_- — массы молекул и ионов, n_m , n_i — молекулярная и ионные концентрации ($n_+ = n_- = n_i$), r_c , ω , D — соответственно межъядерное расстояние, колебательный квант и потенциал диссоциации молекулы CsCl . Ангармоничность колебаний и связь колебаний с вращением при таком рассмотрении не учитываются.

Можно показать, что условия термодинамической устойчивости системы: механической устойчивости $(\partial P / \partial V)_T < 0$ и устойчивости по отношению к диффузии $(\partial \mu / \partial N)_T > 0$ [10], приводятся к виду

$$(\partial n_m / \partial n_i)_T > 0 \quad (4)$$

аналогично случаю электрон-ионной плазмы [1]. Таким образом, изотермы $p(v)$ и $n_m(n_i)$ (v — удельный объем) проходят через максимумы и минимумы в точках, соответствующих одним и тем же состояниям плазмы. Анализ изотерм уравнения диссоционного равновесия (3) для CsCl говорит о том, что существует область таких T , в которой условие термодинамической устойчивости (4) не выполняется. Это может быть истолковано

* В теории электролитов Дебая — Хюккеля за a принимают расстояние наибольшего сближения ионов (заряженных твердых сфер). Это величина является по существу подгруппным параметром теории, в частности, из-за гидратации ионов в растворах. Ионы, обладающие большими кристаллографическими радиусами, мало гидратированы и для Cs^+ и Cl^- сравнение экспериментальных и теоретических значений коэффициента активности водных растворов дает $a \approx 2 \text{ \AA}$ [9], тогда как сумма кристаллографических радиусов этих ионов составляет 3,5 \AA. В плазме из-за отсутствия гидратации величина a , видимо, должна приближаться к радиусу иона. В связи с этим здесь и в дальнейшем мы под a понимаем радиус иона. Отметим, что к такой же интерпретации a можно прийти, если при выводе (1) попытаться учесть реальное распределение заряда в ионе.

как указание на фазовый переход. Подставляя (3) в (4), получим уравнение спинодали

$$32\pi a^2 e^2 \beta y^2 + (8a - e^2 \beta) (8\pi e^2 \beta)^{1/2} y + 4 = 0, \quad (5)$$

которое позволяет найти две концентрации n_i , соответствующие потере устойчивости ($y = n_i^{1/2}$). Меньшие значения n_i соответствуют менее диссоциированной фазе плазмы, большие концентрации ионов — более диссоциированной. Температура, при которой (3) имеет равные корни — критическая $T_{кр}$. При температурах $T < T_{кр}$ кулоновское взаимодействие ионов, являющееся в среднем притягивательным, приводит с ростом плотности к потере термодинамической устойчивости. Восстановление устойчивости происходит при больших плотностях благодаря обменно отталкиванию электронных оболочек ионов, учтенному в приближении твердых сфер. Из (5) находим $T_{кр}$ как функцию ионного радиуса

$$T_{кр} = e^2 / 16a. \quad (6)$$

Для системы ионов Cs^+ и Cl^- радиус a можно считать равным $1,8 \text{ \AA}$ [11], тогда $T_{кр} = 5800^\circ \text{ K}$. С уменьшением a отталкивание становится существенным при больших плотностях и $T_{кр}$ должно расти, как это и следует из (6). Таким образом, в рамках трехкомпонентной модели обнаруживается возможность расслоения ионной плазмы на две фазы — более и менее диссоциированные, отличающиеся друг от друга концентрациями зарядов [12]. Отметим, что в знаменатель выражения (6) можно ввести диэлектрическую проницаемость среды ϵ . Однако для интересующих нас условий в ионной плазме ϵ близко единице.

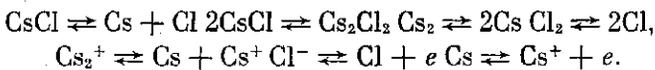
Формула (6) получена для системы ионов одинакового радиуса. Для ионов различных радиусов следует обобщить выражение (1). Для $T_{кр}$ не получается простого результата. Отметим, что $T_{кр}$ резко возрастает при уменьшении размеров ионов хотя бы одного знака.

Можно отметить хорошее совпадение (6) с результатами [3], где исследовалась система заряженных твердых сфер методом Монте-Карло и был обнаружен фазовый переход, родственник рассмотренному выше. Результаты работы [3] можно представить в виде

$$T_{кр} = e^2 / 2a\epsilon\chi_{кр},$$

где безразмерный параметр $\chi_{кр}$ найден близким к 10^* . Критические значения давления и удельного объема, следующие из формулы (1) и работы [3], хуже согласуются друг с другом: давление в [3] в несколько раз больше, а удельный объем соответственно меньше.

Оценим состав менее плотной (или менее диссоциированной) фазы. Расчет проводился вдоль спинодали. С помощью (3) и (5) рассчитывалась реакция диссоциации молекул на ионы, а затем учитывались следующие возможные реакции:



Атомы и молекулы рассматривались в идеальном газе в приближении. При вычислении констант химического равновесия использованы данные [7, 14]. В таблице приведены результаты расчета состава менее диссоциированной фазы для некоторых T . Следует отметить, что проведенные оценки — приближенные, поскольку не учитывалось взаимодействие ней-

* Отметим также недавно появившуюся работу [13], в которой с помощью неравенства (4) исследуется возможность возникновения неустойчивости в безводных электролитах. Для $T_{кр}$ получена формула типа (6). Имеющееся расхождение связано с тем, что в [13] под a понимается диаметр ионов. Однако в пользу (6) говорит также и имеющееся хорошее согласие с результатами расчетов [3].

тральных частиц с заряженными, изменение спектроскопических постоянных с повышением плотности и др.

При расчете состава существенным является соотношение электронной и ионной концентраций; в нашем случае n_e при $T_{кр}$ почти на порядок меньше n_i и с уменьшением температуры n_e падает значительно быстрее, чем n_i . Поэтому не делалось согласования расчетов всех реакций с учетом электронов. Проведенный расчет состава позволяет сделать предварительный вывод, что плазма CsCl при $T \lesssim T_{кр}$ — ионная. При больших T не исключена возможность разрушения Cl^- и превращения плазмы в электрон-ионную. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

$n \cdot 10^{-k},$ $\frac{см^{-3}}{Т, ^\circ K}$	CsCl, $k = 20$	Cs ⁺ , Cl ⁻ , $k = 20$	Cs, Cl, $k = 19$	Cs ₂ ⁺ , $k = 19$	e, $k = 19$	Cs ₂ Cl ₂ , $k = 17$	Cs ₂ , $k = 17$	Cl ₂ , $k = 17$
4000	1,6	0,24	0,8	0,1	0,01	15	0,2	0,3
5000	0,66	0,8	1,8	0,6	0,6	1,3	0,7	0,4
5800	0,54	4,2	3,2	6,0	6,0	0,5	2,0	0,6

Для получения кривой фазового равновесия в плазме в $p - T$ -координатах используем данные по составу для ряда температур и поправку к давлению, обусловленную кулоновским взаимодействием ионов (она следует из (2)). Вклад в давление нейтральных компонент учтем в идеальном газе приближении. Кривая cd на рис. 1 построена с учетом вклада всех компонент. В окрестности точки d давление определяется ионами Cs⁺ и Cl⁻. С уменьшением температуры возрастает роль нейтральных частиц, в основном CsCl.

В заключение отметим, что формула (1) приближенно учитывает и твердые сферы, которые сблизилась до расстояний $\sim 2a$. Такие пары напоминают молекулы, которые учитываются с помощью уравнения (3). Однако такой частично двойной учет молекул не должен существенно влиять на формулу (6), поскольку, с одной стороны, молекул очень мало в критической точке, а с другой — межъядерное расстояние в реальной молекуле CsCl составляет 2,9 Å, что заметно меньше $2a = 3,6$ Å.

Жидкая область. Экспериментальные данные о каких-либо свойствах галогенидов щелочных металлов в окрестности критической точки для перехода пар — жидкость пока отсутствуют. При определении положения линии насыщения и критической точки b использовались оценки для NaCl и KCl [7] с последующим пересчетом на CsCl. Вообще говоря, понятие критической точки для таких веществ как галогениды щелочных металлов нетривиально из-за протекающих при рассматриваемых температурах реакций, приводящих к образованию димеров, тримеров, молекулярных ионов и других сложных соединений. Пар CsCl, по крайней мере, при температурах нормального кипения, в отличие от других галогенидов щелочных металлов в своем составе имеет мало сложных соединений и состоит в основном из двухатомных молекул [15, 16]. (В области точки b вклад димеров в давление по нашим оценкам составляет не более 8%.) В жидкой области, прилегающей к пограничной кривой в окрестности точки b , по-видимому, также содержатся в большом количестве молекулы CsCl, непродиссоциировавшие на ионы, поэтому концентрации зарядов относительно невелики. С другой стороны известно, что галогениды щелочных металлов в твердом состоянии — ионные кристаллы. Расплавы их представляет собой ионную жидкость, т. е. электролит. Это подтверждается и ионным характером электропроводности данных веществ.

Изложенное выше поясняет, почему при изучении жидкого CsCl рассмотрены две модели, соответствующие различным по плотности фазам жидкости. Предполагается, что более плотная фаза состоит из ионов Cs⁺

и Cl^- ; менее плотная исследуется как жидкость, состоящая из нейтральных полярных молекул. Для выявления возможного фазового перехода между ионной (ИЖ) и молекулярной (МЖ) жидкостями анализируется график зависимости свободных энергий от удельного объема на одну тяжелую частицу $F(v)$ с учетом неидеальности в каждой фазе. Как известно, в случае фазового перехода кривые свободной энергии имеют общую

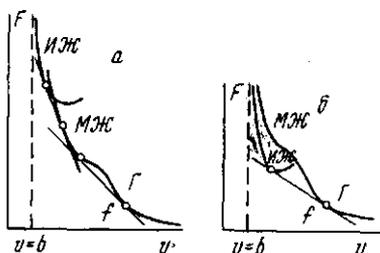


Рис. 3. Иллюстрация к методу двойной касательной. Схематически показаны кривые свободной энергии $F(v)$ для различных фаз:

а — соответствует области правее точки с на рис. 1, б — левее точки с на рис. 1

(двойную) касательную [17]*. Свободную энергию ИЖ представим в виде суммы идеальной свободной энергии, поправки типа (2) и члена, учитывающего собственный объем $v = b_i$ ионов

$$F_{\text{ИЖ}} = F_{\text{ид}} + 2e^3(\pi/TV)^{1/2} \left(\sum_i N_i \right)^{3/2} (ax)^{-1} \times \\ \times [-1/2 + (ax)^{-1} - (ax)^{-2} \ln(1 + ax)] - NT \ln(1 - nb_i). \quad (7)$$

Свободную энергию МЖ запишем как сумму идеальной свободной энергии двухатомных молекул и поправки на взаимодействие, выраженной через постоянные Ван-дер-Ваальса a и b

$$F_{\text{МЖ}} = F_{\text{ид}} - NT \ln(1 - nb) - N^2a/V - D \cdot N. \quad (8)$$

Построение кривой $F(v)$ затрудняется отсутствием данных о величине a . Оценки a по формулам для полярных молекул [18] ненадежны ввиду неприменимости этих формул для сильно полярных молекул CsCl . Поэтому проводится приближенное построение с учетом следующих обстоятельств: при $v \rightarrow b$ (рис. 3) свободная энергия будет резко увеличиваться; таким образом, $v = b$ — вертикальная асимптота; точка f соответствует удельному объему насыщенного пара при данной температуре; наклон касательной, проведенной через точку f , соответствует давлению насыщенных паров при тех же условиях; насыщенный пар при этом предполагается идеальным газом. Далее проводится общая касательная к построенной таким образом кривой свободной энергии МЖ и свободной энергии ИЖ и из ее наклона определяется равновесное давление перехода МЖ — ИЖ. Такое построение позволяет найти кривую фазового равновесия в жидкости cc' (рис. 1).

Таким образом, в рамках рассмотренных моделей в жидком CsCl имеет место фазовый переход — с ростом плотности жидкость из нейтральной превращается в ионную за счет диссоциации давлением.

Обсуждение результатов. Сопряжение кривых фазового равновесия в плазме и жидкости в области c' позволяет получить общую кривую фазового равновесия $cc'd$, имеющую критическую d и тройную с точки. По сути дела, линия $cc'd$ разделяет более и менее диссоциированные фазы в плазме и жидкости. С продвижением вдоль кривой $cc'd$ влево от точки d разница в концентрациях зарядов по обе стороны кривой растет. Как уже говорилось, в плазменной области $c'd$ имеет место термическая дис-

* Метод двойной касательной можно было применить и для определения кривой фазового равновесия в плазменной области. Однако учитывая приближенный характер моделей, наглядность и простоту использования условия $(\partial n_m / \partial n_i)_T = 0$ мы ограничились построением синагодали $c'd$.

социация молекул на ионы, а в жидкой области, более холодной и плотной, — диссоциация давлением. В окрестности точки c' работают оба механизма диссоциации.

На рис. 2 приведена диаграмма плотность $\rho - T$ для CsCl. Характерной особенностью ее является двухфазная область плазма (П) — плотная плазма (ПП), переходящая с уменьшением T в двухфазную область МЖ — ИЖ. При построении $\rho - T$ -диаграммы в плазменной области использовались приведенные выше оценки состава, в жидкой — значения удельных объемов, найденные методом двойной касательной.

Диссоциация молекул давлением происходит при сравнительно небольшом изменении плотности. Поэтому удельные объемы фаз на линии cc' отличаются незначительно, не более чем в два раза. На линии же $c'd$ удельные объемы различаются более, чем на порядок. При достаточно грубых экспериментах участок cc' может быть вовсе не обнаружен, а точка c' интерпретирована как левая критическая точка, ограничивающая кривую фазового равновесия П — ПП слева. Последнее, по-видимому, будет иметь место и при отсутствии перехода МЖ — ИЖ.

Поскольку реальная ситуация в области точки b не совсем ясна, не исключена возможность, что на $P - T$ -диаграмме кривая давления насыщенных паров с ростом температуры плавно переходит в кривую фазового равновесия в плазме с критической точкой d .

На $\rho - T$ -диаграмме пунктиром показаны линии $\gamma = \text{const}$ ($\gamma = e^2 n^{1/3} / T$, $n = n_+ + n_-$). Как видно из рис. 2, потеря термодинамической устойчивости в ионной плазме имеет место при $\gamma \approx 2$.

Полученные результаты являются первым приближением в решении задачи о свойствах неидеальной ионной плазмы. Проведенное рассмотрение указывает на возможность фазового перехода в плазме и поясняет его вероятную природу, не претендуя однако на доказательство его существования. Результаты для жидкого CsCl носят скорее качественный характер вследствие грубости использованных моделей для описания процессов, протекающих в этой области.

В [19] наблюдались скачкообразные изменения плотности в расплавах галогенидов щелочных металлов при давлениях $\sim 10^6$ атм и температуре $\sim 10^4$ °К. В [20] указывается, что скачки происходят при значениях параметра $\gamma \sim 4$ и высказано предположение, что эти скачки обусловлены кулоновским фазовым переходом. Модели, рассмотренные в данной работе, не позволяют исследовать ионную плазму таких плотностей, поскольку эти плотности превышают $(2a)^{-3}$.

Ионная и электрон-ионная модели для CsCl. Использованная нами модель не учитывает достаточно последовательно наличие электронов в системе частиц. Это, по-видимому, справедливо при $T \lesssim T_{кр}$; при больших T возможен развал отрицательных ионов Cl^- и значительный рост концентрации электронов, т. е. плазма из ионной превращается в электрон-ионную. Попытаемся приближенно оценить, при каких параметрах плазма имеет ионный или электрон-ионный характер. Для этого запишем свободную энергию системы ионов в виде (7). Для случая, когда система состоит из ионов Cs^+ , электронов и атомов Cl, свободную энергию можно представить в виде

$$F = F_{ид} + 2e^3 (\pi / TV)^{1/2} (N_i + N_e)^{3/2} (C\lambda\kappa)^{-1} \times \\ \times [1/2 + (C\lambda\kappa)^{-1} - (C\lambda\kappa)^{-2} \ln(1 + C\lambda\kappa)] + \Delta F_{вмр} - NT \ln(1 - nb), \quad (9)$$

где помимо идеальной части, содержатся поправки на электрон-ионное взаимодействие [1], вырождение электронов (λ — де-бройлевская длина волны электрона, $C \simeq 0,1$) и на собственный объем тяжелых частиц. Для рассматриваемых случаев можно рассчитать $F(v)$ для ряда температур (рис. 4). Для ионной системы кривые лежат ниже, чем для системы положительных ионов, электронов и нейтральных атомов при всех выбран-

ных температурах. Однако с ростом T кривые сближаются. Это свидетельствует о том, что при температурах, не превышающих нескольких тысяч $^{\circ}\text{K}$, система имеет ионный характер (в частности, расплав CsCl является ионной жидкостью). С ростом температуры возможно превращение системы из ионной в электронную.

Превращение плазмы CsCl из ионной в электрон-ионную. Остановимся несколько подробнее на роли электронов. Из оценки состава плазмы CsCl следует, что основным поставщиком электронов может быть реакция развала Cl^- . Поэтому рассмотрим систему частиц, состоящую из положи-

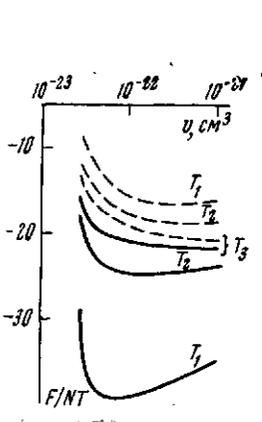


Рис. 4

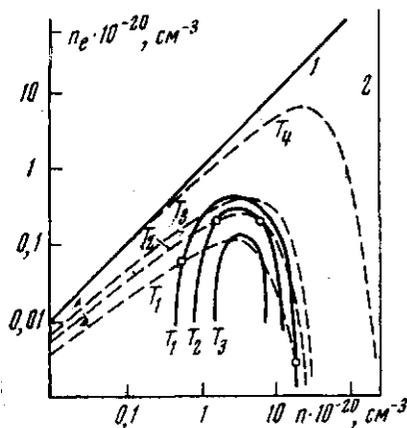


Рис. 5

Рис. 4. Семейство кривых свободной энергии $F(v)$ для ионной (сплошные линии) и электрон-ионной (пунктирные линии) моделей:

$$T_1 = 1500; T_2 = 3500; T_3 = 9000^{\circ}\text{K}$$

Рис. 5. Решения уравнений (11) (пунктирные кривые) и (12) (сплошные кривые) при $T_1 = 4500; T_2 = 5000; T_3 = 5400; T_4 = 10\,000^{\circ}\text{K}$

$$1 - n_+ = n_e; 2 - n_+ = (2b)^{-1}$$

тельных Cs^+ и отрицательных Cl^- ионов, электронов и нейтральных атомов Cl . Запишем ее свободную энергию в виде

$$F = F_{\text{ид}} - NT \ln(1 - nb) + \Delta F_{\text{выр}} + 2e^3 (\pi / TV)^{1/2} (N_+ + N_- + N_e)^{1/2} \times \\ \times \{ (N_+ + N_-) (a\kappa)^{-1} [-1/2 + (a\kappa)^{-1} - (a\kappa)^{-2} \ln(1 + a\kappa)] - \\ - (N_e / 3) [1 - 3/5 C\lambda\kappa] \}. \quad (10)$$

В (10) первые три слагаемых соответствуют идеальной свободной энергии, поправке на собственный объем и поправке на вырождение электронов. Последний член в (10) учитывает взаимодействие всех зарядов между собой. Нетрудно видеть, что при $a \rightarrow 0$ и $C\lambda \rightarrow 0$ этот член переходит в предельную дебаевскую поправку к свободной энергии. Чтобы оценить максимально возможную роль электронов, их вклад в (10) учтен по формуле, которая даст величину, завышенную по сравнению с (9). Взаимодействиями заряд — атом и атом — атом пренебрегаем.

Для реакции отрыва электрона от отрицательного иона Cl^- условие химического равновесия имеет вид

$$\partial F / \partial N_- = \partial F / \partial N_a + \partial F / \partial N_e. \quad (11)$$

Из баланса числа частиц $n_+ = n_- + n_a$ и электронейтральности $n_+ = n_- + n_e$ имеем $n_a = n_e$ и $n_- = n_+ - n_e$, т. е. число неизвестных в (11) можно свести к двум — n_e и n_+ . Пунктирные кривые на рис. 5 соответствуют зависимостям $n_e(n_+)$, полученным из (11). Там же проведены прямые

1 и 2: вертикальная прямая проходит через n_+ , равную обратной величине удвоенного собственного объема иона, а наклонная соответствует $n_+ = n_e$. Ход пунктирных кривых хорошо иллюстрирует превращение плазмы в электрон-ионную при той или иной температуре. Так, при $T = 5000^\circ \text{K}$ концентрация электронов при $n_+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ почти на порядок меньше ионной концентрации, т. е. плазму можно считать ионной. При этой же температуре с ростом плотности n_e быстро становится пренебрежимо малой. При $T = 10\,000^\circ \text{K}$ и $n_+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ плазма имеет электрон-ионный характер и превращается в ионную при плотностях, значительно больших, чем в предыдущем случае.

Отметим, что уравнение равновесия реакции $\text{Cl}^- = \text{Cl} + e$ совпало бы с уравнением равновесия этой реакции, написанным в идеальном-газовом приближении, если бы Cl^- и электроны одинаково учитывались при расчете энергии взаимодействия. Такая ситуация имеет место, например, при учете неидеальности в дебаевском приближении. В этом случае все заряды входят в выражение для энергии взаимодействия симметрично и поправки к химическим потенциалам Cl^- и e взаимно компенсируются. Поскольку в (10) электроны и ионы учитываются по-разному, поправка к энергии отрыва e от Cl^- не равна нулю и в нашем случае оказывается отрицательной. Так, при $T = 5000^\circ \text{K}$ и $n_+ = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ энергия сродства к электрону повышается примерно на 1 эв.

Рассмотрим теперь влияние образующихся электронов на обсуждавшийся выше фазовый переход. Для того чтобы определить условия, соответствующие потере термодинамической устойчивости, уравнение (11) надо решить совместно с уравнением

$$(\partial^2 F / \partial v^2)_T = 0. \quad (12)$$

Сплошные кривые на рис. 5 дают те значения концентраций ионов и электронов, при которых возможна потеря термодинамической устойчивости рассматриваемой системы. Поскольку электроны в системе появляются из-за распада Cl^- (уравнение (11)), то точки пересечения сплошных и пунктирных кривых и будут соответствовать тем n_+ и n_e для данной температуры, при которых теряется термодинамическая устойчивость. Как видно из рис. 5, для ряда температур кривые пересекаются, т. е. уравнения (11) и (12) имеют общие решения. Таким образом, и для рассматриваемой нами электрон-ионной плазмы полученные результаты указывают на возможность фазового перехода, аналогичного обсуждавшемуся выше для случая чисто ионной модели. Критическая температура в рамках такой модели составляет около 5100°K , т. е. электроны приводят к некоторому понижению $T_{кр}$ по сравнению с (6). Полагая $n_e = 0$ в уравнениях (11) и (12), получим, как и ранее, $T_{кр} = 5800^\circ \text{K}$. Можно сказать, что электроны вносят вклад в квантовое отталкивание*.

Из совместного решения (11) и (12) получим (частично это видно на рис. 5), что в области фазового перехода вплоть до $T_{кр}$ отношение n_e/n_+ меньше 0,1 в обеих фазах плазмы, т. е. подтверждается предположение об ионном характере плазмы CsCl , сделанное ранее. Положение кривой $c'd$ на рис. 1 с учетом роли электронов изменяется весьма незначительно. Таким образом, при учете электронов в плазме галогенидов щелочных металлов в области возможного фазового перехода основные результаты качественно не меняются, а количественные изменения невелики.

* Отметим, что изменение состава заряженных частиц, даже без изменения их общей концентрации, может, вообще говоря, приводить к потере термодинамической устойчивости, поскольку разные заряды, например e и Cl^- , вносят вклады в отталкивательную часть v , различные как по своей природе, так и по величине. В рассмотренной нами модели это, однако, не имело места.

В заключение авторы выражают глубокую признательность А. Е. Шейндину и Э. И. Асиновскому за поддержку, интерес к работе и полезные обсуждения.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Э. Норман, А. Н. Старостин. Теплофизика высоких температур, **8**, 413, 1970; Г. Э. Норман. В кн. *Обзоры физики и химии низкотемпературной плазмы* (под ред. Л. С. Полака). «Наука», 1971, стр. 260.
2. Г. Э. Норман. *Ж. эксперим. и теор. физ.*, **60**, 1686, 1971.
3. П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, Л. А. Моргенштерн, В. Л. Часовских. *Теплофизика высоких температур*, **8**, 277, 1970.
4. *Handbook of Chemistry and Physics*, 48-th ed. Chemical Rubber Co., 1967—1968.
5. J. Akella, S. Vaidya, G. C. Kennedy. *Phys. Rev.*, **185**, 1135, 1969.
6. В. Н. Минеев, Е. В. Савинов. *Ж. эксперим. и теор. физ.*, **52**, 629, 1967.
7. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (под ред. В. П. Глушко). Изд. АН СССР, М., 1962.
8. H. Reiss, S. Mayer. *J. Chem. Phys.*, **35**, 820, 1961; V. Owens. *J. Chem. Phys.*, **44**, 3144, 1966.
9. Н. А. Измайлов. *Электрохимия растворов*. «Химия», 1966; H. Falkenhagen, W. Ebeling, H. C. Hertz. *Theorie der Electrolyte*, Leipzig, 1971; Г. А. Мартынов. *Успехи физ. наук*, **91**, 455, 1967.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Статистическая физика*. «Наука», 1964.
11. *Физический энциклопедический словарь*, **2**, 262, 1962.
12. В. А. Зейгарник, Г. А. Кобзев, Ю. К. Курилевков, Г. Э. Норман. Докл. на III Всес. конф. по физике низкотемп. плазмы. М., 1971, стр. 104.
13. W. Ebeling. *Z. phys. Chemie*, **247**, 2804, 1971.
14. Молекулярные постоянные неорганических соединений (под ред. К. С. Краснова). «Химия», Л., 1968.
15. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Г. Сидоров. Докл. АН СССР, **135**, 113, 1960.
16. J. Berkowitz, W. Chirka. *J. Chem. Phys.*, **29**, 633, 1958.
17. К. Хуанг. *Статистическая механика*. «Мир», 1966.
18. Дж. Гиршфельдер, К. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., 1961; J. Barker, F. Smith. *Australian J. Chem.*, **13**, 171, 1960.
19. С. Б. Кормер, М. В. Силицын и др. *Ж. эксперим. и теор. физ.*, **47**, 1202, 1964.
20. В. Е. Фортгов. *Теплофизика высоких температур*, **10**, 168, 1972.