

УДК 533.9

МОДЕЛЬ САХА С НЕТОЧЕЧНЫМИ ИОНАМИ

© 2016 г. Член-корреспондент РАН Н. Н. Калиткин*, И. А. Козлитин

Поступило 18.07.2016 г.

Построена модель ионизационного равновесия плазмы (модель Саха) с учетом вырождения свободных электронов и собственного объема ионных остовов. Обосновано отсутствие поправок на взаимодействие заряженных частиц (поправок на неидеальность). Расчеты показали, что учет собственного объема ионных остовов передает явление ионизации сжатием при высоких плотностях, а учет вырождения существенно улучшает точность термодинамических функций в этой области. Все это позволяет продвинуть модель ионизационного равновесия далеко за пределы газовой области и распространить ее на область жидкой плазмы.

DOI: 10.7868/S0869565216350103

ПРОБЛЕМА

Детальный состав и термодинамические функции газовой плазмы нужны для многих научных и технических приложений: газовые разряды, электрический взрыв проводников, газоразрядные лазеры, генераторы сверхсильных токов и магнитных полей, процессы в атмосферах звезд и планет и т.д. Для обеспечения расчета таких задач создаются базы данных по свойствам плазмы.

Наиболее простым и одновременно точным способом теоретического описания газовой плазмы является модель Саха, в которой вещество считается состоящим из атомов, ионов различной кратности и свободных электронов. Есть ряд вариантов этой модели, однако до сих пор в них пренебрегалось собственным объемом ионов. Это хорошо при малых плотностях, но не позволяет использовать модель при твердотельных плотностях (которые возникают, например, при электрическом взрыве проводников или кромок оболочек, сжимающих сверхсильные магнитные поля). Поэтому при построении широкодиапазонных баз данных возникает проблема включения собственных объемов ионов в модель Саха. До сих пор этого не было сделано.

В данной работе предложена несложная модель, учитывающая объем ионных остовов в уравнениях Саха. Она позволяет довольно далеко продолжить эти уравнения в ту область, которую принято считать жидким веществом. При этом модель построена из первых принципов и в ней строго выполнены все соотношения между про-

изводными термодинамических функций, которые являются фундаментальными в статистической физике.

Все формулы приведены в атомной системе единиц.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Для построения строго самосогласованной модели необходимо выбрать некоторый термодинамический потенциал. Если за независимые переменные выбраны температура T и объем атомной ячейки V , то термодинамическим потенциалом будет свободная энергия F . Для простоты записи рассмотрим плазму одного элемента номера Z . Она состоит из k -кратных ионов с относительными концентрациями x_k ($0 \leq k \leq Z$, где $k = 0$ соответствует нейтральным атомам) и электронов с концентрациями x_e . Законы сохранения числа зарядов и тяжелых частиц имеют вид

$$x_e = \sum_{k=1}^Z kx_k, \quad \sum_{k=0}^Z x_k = 1. \quad (1)$$

Свободная энергия ячейки складывается из свободных энергий частиц:

$$F = F_e + \sum_{k=0}^Z x_k F_k + F_q + F_\varepsilon. \quad (2)$$

Здесь F_q — энергия взаимодействия заряженных частиц, а F_ε — энергия плазменного микрополя. Энергией взаимодействия нейтральных частиц здесь пренебрегаем.

Тяжелые частицы практически всегда подчиняются классической статистике. Но при твердо-

Институт прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН, Москва

*E-mail: kalitkin@imamod.ru; tg_ermakova@mail.ru

тельных плотностях надо учитывать вырождение электронов. Выражение F_e, F_k для точечных ионов приведены в [1, 2]. Обозначим v_k объем k -го ионного остова ($v_Z = 0$), тогда суммарный объем всех остовов в ячейке равен

$$v = \sum_{k=0}^Z x_k v_k. \quad (3)$$

Для движения ионов и электронов остается свободным объем $V - v$. Тогда свободные энергии ионов будут

$$F_k = \sum_{j=0}^k \varphi_j - T \ln \left[\frac{e G_k}{V - v} \left(\frac{MT}{2\pi} \right)^{3/2} \right], \quad (4)$$

$$e = 2.71828 \dots$$

Здесь φ_j – потенциал j -й ионизации ($\varphi_0 = 0$), G_k – статистическая сумма, M – масса иона (т.е. его атомный вес). В [3] показано, что для ионов и атомов с хорошей точностью можно заменять G_k на статистический вес основного состояния g_k .

Свободная энергия и условие нормировки для электронов принимают вид

$$F_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} (V - v) \left[\frac{\mu}{T} I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right], \quad (5)$$

$$x_e = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} (V - v) I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T} \right).$$

Здесь I_m – функции Ферми-Дирака [4], μ – химический потенциал свободных электронов.

ИДЕАЛЬНОСТЬ

Для расчета взаимодействия кулоновских зарядов F_q не существует строго обоснованных способов вычисления. Разными авторами предлагались модельные подходы, анализ которых дан в [5, 6]. Ранние модели разных авторов приводили к предсказанию плазменной фазовой конденсации при не слишком высоких плотностях, что не подтверждалось экспериментами. Последующие модели предсказывали все меньшую неидеальность. Одна из последних – модель квазинезависимых частиц QUIP [7] давала $F_q = -0.9z^2/R$, где R – радиус сферизованной ячейки V , z – средний заряд свободных частиц, усредненный по Хольцмарку или Дебаю [3, 7]. Такое взаимодействие при традиционном подходе было настолько слабым, что уже не давало плазменной конденсации.

Однако все предшествующие работы не учитывали важного обстоятельства. Как известно, хаотическое тепловое движение в плазме приводит к образованию флуктуирующего электрического поля, которое называют плазменным микрополем. Это поле неразрывно связано с плаз-

мой. Но электрическое поле имеет собственную энергию F_ϵ , пропорциональную квадрату средней напряженности поля ϵ . Как известно, взаимодействие частиц осуществляется через создаваемые ими поля. Поэтому естественно предположить, что энергия взаимодействия совпадает по величине с энергией поля, но имеет обратный знак: $F_q = -F_\epsilon$. Тогда слагаемые F_q и F_ϵ в (2) сокращаются, по крайней мере, в первом приближении теории возмущений.

Тем самым, в первом приближении плазма является идеальной. Неидеальность может возникнуть лишь в следующих приближениях, которые по порядку величины эквивалентны учету взаимодействия незаряженных частиц (диполей и квадрупольей). Это заключение является новым, так как ранее слагаемое F_ϵ в полной свободной энергии никем не учитывалось.

ОБЪЕМЫ ИОНОВ

Ион или атом является квантовой системой и не имеет резкой границы. Неплохая модель для приближенного определения объема иона была предложена в [3]:

$$r_k = \frac{k+1}{\Phi_{k+1}}, \quad 0 \leq k \leq Z-1; \quad r_Z = 0. \quad (6)$$

Здесь r_k – радиус иона. По r_k вычисляется объем сферы v_k .

Наглядное пояснение модели таково: для $(k+1)$ -й ионизации надо с радиуса r_k удалить один электрон, оторвав его от заряда $(k+1)$. Эта формула дает правильный порядок величин в двух предельных случаях: для водородоподобного иона $\varphi_Z \approx 0.5Z^2$ и $r_{Z-1} \approx 2/Z$; это хорошо соответствует локализации внутреннего электрона. В другом пределе значение $r_0 = 1/\phi_1$ довольно близко к радиусу ячейки вещества при нормальной плотности. Поэтому моделью (6) можно разумно пользоваться.

УРАВНЕНИЯ САХА

Концентрации определяются из условия минимума термодинамического потенциала (2) при выполнении условий нормировки (1). Это задача на условный экстремум. Она решается методом неопределенных множителей Лагранжа. Преобразования, аналогичные [1], дают следующую систему обобщенных уравнений Саха:

$$\mu + T \ln \left(\frac{G_{k-1} x_k}{G_k x_{k-1}} \right) + \varphi_k + P(v_k - v_{k-1}) = 0. \quad (7)$$

Здесь $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$ – полное давление. Последнее слагаемое в уравнении можно трактовать как

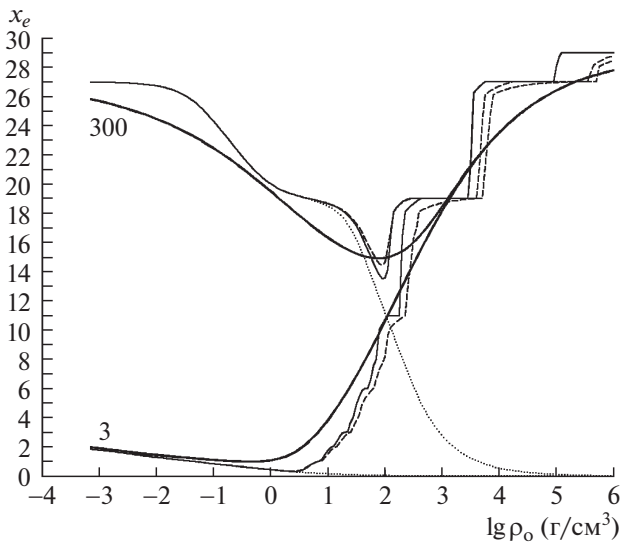


Рис. 1. Изотермы ионизации; T , эВ, указана около кривых. Кривые: тонкие сплошные — данная модель Саха, пунктирные — точечные ионы, штриховые — невырожденные электроны, жирные линии — модель ТФП.

сдвиг потенциала ионизации, обусловленный сжатием. Он мал для газовой плазмы, но оказывается определяющим для жидкой плазмы. Численный метод решения этой системы аналогичен описанному в [1].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Они получаютсся дифференцированием F по T или V , например,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{T}{V - v},$$

$$E = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} (V - v) I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{3}{2} T + \sum_{j=1}^Z x_j \sum_{k=1}^j \varphi_k.$$

Последнее слагаемое в энергии есть энергия ионизации.

Приведенные выше выражения легко обобщаются на смесь произвольного числа элементов аналогично [1]. Соответствующие формулы не приводим из-за их громоздкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Характерные результаты расчетов представлены на рис. 1–3 на примере Си. Обсудим их.

На рис. 1 показаны изотермы степени ионизации для низкой и высокой температур. Для сравнения показаны кривые без учета вырождения электронов или без учета объема ионных остовов ($v_k \equiv 0$). Даны также кривые для модели Томаса–Ферми с квантовыми и обменными поправками (ТФП) [8], построенной для описания жидкой плазмы, в которой эффекты оболочечной структуры атома полностью размыты.

Видно, что для точечных ионов x_e монотонно убывает с увеличением плотности ρ (а при $T = 0$ ионизации нет: $x_e \equiv 0$). В газовой области учет объемов ионных остовов влияет очень слабо. Но если T мало (3 эВ), то когда плотность приближается к нормальной, x_e начинает возрастать с увеличением ρ . Это и есть ионизация сжатием. На

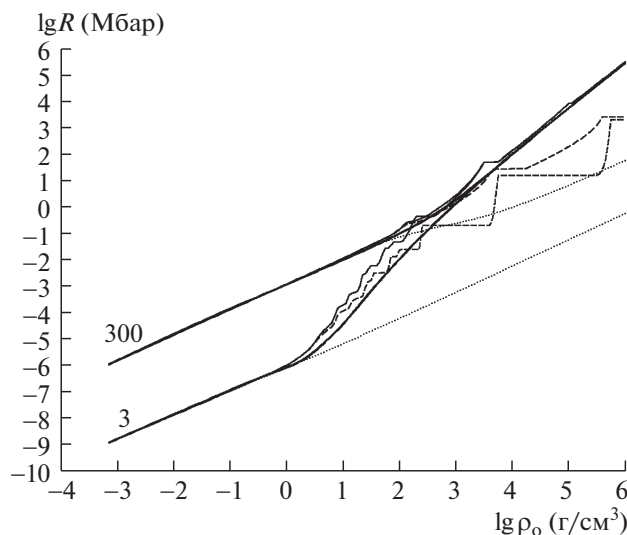


Рис. 2. Изотермы давления; обозначения см. рис. 1.

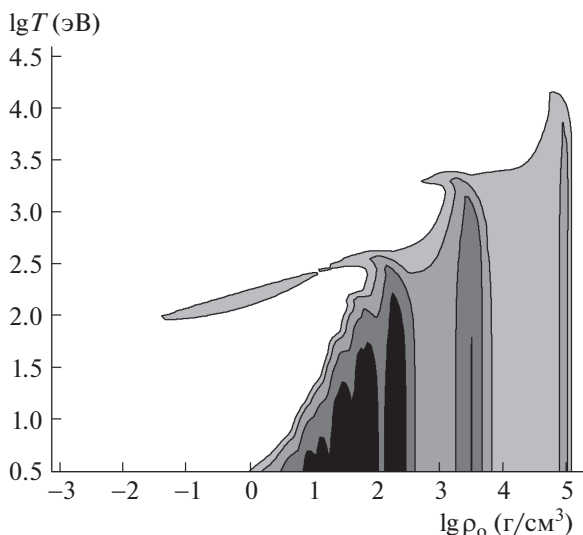


Рис. 3. Отношение $P_{Саха}/P_{ТФП}$, показано градациями фонов.

этом участке кривая содержит небольшие волны, связанные с последовательным отрывом очередного электрона. При этом заметны три почти горизонтальных участка, объясняемые окончанием ионизации очередной электронной оболочки.

Когда температура высокая (300 эВ), ионизация сжатию наступает при больших плотностях. При этом волнистость кривой уменьшается, а сама изотерма x_e вливается в изотермы, соответствующие более низким температурам.

Неучет вырождения электронов на кривых x_e заметен, но не велик. Кривые x_e с учетом ионных остовов в целом оказываются близкими к модели ТФП. Это показывает, что предложенная здесь модель является разумным распространением ранее известных моделей газовой плазмы на жидкую плазму.

На рис. 2 показаны изотермы давления. Их обсуждение во многом аналогично рис. 1, за одним важным исключением: учет вырождения электронов сказывается на величине давления при твердотельных плотностях очень существенно. Поэтому пользоваться моделью Саха с классическими электронами можно только в газовой области.

На рис. 3 показана диаграмма отношения $P_{Саха}/P_{ТФП}$. Фон белый, если отношение отличается от 1 менее чем в 1.2 раза, светло-серый при отличиях 1.2–1.4 раза, серый для отношения 1.4–2, темно-серый для 2–4 и черный при отношении больше 4. Видно, что белый фон захватывает всю

газовую область, а также жидкую негорячую плазму при сверхвысоких плотностях. В оставшемся треугольнике отличие постепенно возрастает, достигая максимальных значений при $\rho \sim 50 \text{ г/см}^3$ и при $T \sim 1 \text{ эВ}$. Но даже в этом случае отношение не превышает ~ 10 . Этот результат можно считать превосходным, поскольку без учета объемов ионных остовов это отношение может превышать 1000.

Проведенное сравнение указывает, что учет объема ионных остовов и вырождения свободных электронов позволяет распространить модель Саха далеко на область жидкой плазмы. Это должно привести к существенному улучшению широкодиапазонных уравнений состояния, которые строятся специальной интерполяцией по моделям Саха и ТФП [9, 10]. Это важно для построения баз данных по свойствам веществ в экстремальных условиях.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-11-10001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калиткин Н.Н., Ритус И.В., Миронов А.М.* Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов. Препр. ИПМат. АН СССР. № 43. М., 1983. 27 с.
2. *Баско М.М.* Уравнение состояния металлов в приближении среднего иона. Препр. ИТЭФ. № 57. 1982. 44 с.
3. *Калиткин Н.Н., Козлитин И.А.* Микрополевая модель квазинезависимых частиц и неидеальная плазма // *Физика плазмы*. 2011. Т. 37. № 2. С. 214–224.
4. *Stoner E.C. McDougall J.* The Computation of Fermi–Dirac Functions // *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. Math. and Phys. Sci.* 1938. V. 237(773) P. 67–104.
5. *Волокитин В.С., Голосной И.О., Калиткин Н.Н.* Широкодиапазонное уравнение состояния вещества. 1. Анализ моделей неидеальности // *Изв. вузов. Физика*. 1994. № 11. С. 23–43.
6. *Волокитин В.С., Голосной И.О., Калиткин Н.Н.* Широкодиапазонное уравнение состояния вещества. 2. Микрополевая модель // *Изв. вузов. Физика*. 1995. № 4. С. 11–31.
7. *Калиткин Н.Н., Козлитин И.А.* Модель квазинезависимых частиц для плазменного микрополя // *ДАН*. 2008. Т. 418. В. 5. С. 614–618.
8. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии. Препр. ИПМат. АН СССР. № 35. М., 1975. 76 с.
9. *Калиткин Н.Н., Луцкий К.И.* Обобщение уравнений Саха на жидкую плазму // *ДАН*. 2014. Т. 457. В. 2. С. 157–161.
10. *Калиткин Н.Н., Луцкий К.И.* Широкодиапазонное уравнение состояния газовой и жидкой плазмы // *Мат. моделирование*. 2015. Т. 27. № 4. С. 31–49.