

УДК 533.9

ОБЪЕМЫ ИОНОВ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАЗМЫ

© 2017 г. А. А. Белов^{1, 2, *}, Н. Н. Калиткин^{2, **}, И. А. Козлитин^{2, ***}, К. И. Луцкий^{3, ****}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”

²Федеральное государственное учреждение “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной математики имени М.В. Келдыша Российской академии наук”, Москва

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”, Зеленоград

*E-mail: belov_25.04.1991@mail.ru

**E-mail: kalitkin@imamod.ru

***E-mail: kozlitin@elins.ru

****E-mail: konstantin.lutskiy@gmail.com

Для описания уравнения состояния плазмы в газовой области построена модель Саха с учетом объема ионных остовов. Приведены расчеты для Си по модели жестких ионных остовов вплоть до $\rho = 10^6$ г/см³. Построена также модель сжимаемых ионных остовов. Для конденсированной плазмы использована модель Томаса–Ферми с поправками. Обе модели объединены в единое термодинамически согласованное уравнение состояния.

DOI: 10.7868/S0367676517010070

ГАЗОВАЯ ПЛАЗМА

При малых плотностях плазма состоит из свободных электронов, ионных остовов различной кратности и, возможно, нейтральных атомов. Строго согласованная модель такой плазмы с точечными ионными остовами была построена в [1–3] из термодинамического потенциала – свободной энергии F , который мы здесь запишем для невырожденных электронов:

$$F = \sum_{i,e} x_k \left\{ \varepsilon_k - T \ln \left[\frac{e G_k V}{x_k} \left(\frac{M_k T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] \right\}; \quad (1)$$

сумма берется по ионам и электронам, x_k – концентрация ионов заряда $k = 0, \dots, Z$, x_e – концентрация электронов, ε_k – энергия ионизации, $\Phi_k = \varepsilon_k - \varepsilon_{k-1}$ – потенциалы ионизации, G_k – статистические суммы, M_k – массы ионов. Все формулы записаны в атомной системе единиц. В [4] было показано, что статистические суммы тех ионов, концентрации которых сколь-нибудь значительны, почти не отличаются от статистических весов основных состояний, поэтому их можно считать постоянными (не зависящими от T , V и концентраций).

Для учета объема ионных остовов надо вместо V в (1) подставить $V - v$, где v – суммарный объем всех ионных остовов. Уравнения ионизацион-

ного равновесия получаются из условия минимума (1) при сохранении суммарных балансов числа частиц и зарядов:

$$F(T, V; x_k, x_e) = \min, \quad \sum_{k=0}^Z x_k = 1, \quad \sum_{k=0}^Z k x_k = x_e. \quad (2)$$

Задача (2) решается методом неопределенных множителей Лагранжа и приводит к следующему обобщению уравнений Саха:

$$\frac{x_k x_e}{x_{k-1} G_{k-1}} = \frac{2 G_k}{G_{k-1}} (V - v) \left(\frac{T}{2\pi} \right)^{3/2} \times \exp \left\{ -\frac{\Phi_k}{T} + \frac{1 + x_e}{V - v} \left(\frac{\partial v}{\partial x_{k-1}} - \frac{\partial v}{\partial x_k} \right) \right\}, \quad k = 1, \dots, Z. \quad (3)$$

Энергия E и давление P получаются дифференцированием исправленного F по T и V :

$$E = \frac{3}{2} (1 + x_e) T + \sum_{k=0}^Z x_k \varepsilon_k, \quad P = \frac{(1 + x_e) T}{V - v}. \quad (4)$$

НЕИДЕАЛЬНОСТЬ

Традиционно в свободную энергию включают поправку на взаимодействие заряженных частиц. Для величины этой поправки в разные годы разными авторами предлагались свои модели (см. обзор [5]). Большинство этих моделей предска-

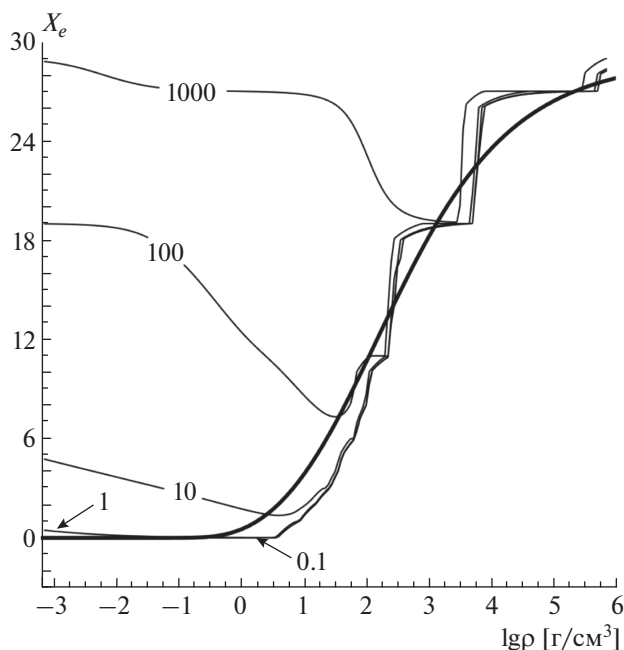


Рис. 1. Изотермы ионизации. У кривых указаны температуры T , эВ. Жирная линия — модель ТФП.

вало так называемый плазменный фазовый переход — конденсацию плазмы при невысоких температурах и достаточно больших плотностях. Однако когда экспериментаторы добивались до указанных плотностей, они не обнаруживали никаких фазовых переходов.

Указанное противоречие можно разрешить следующим образом. В плазме существует флуктуирующее плазменное микрополе, обусловленное хаотическим тепловым движением заряженных частиц. Этому микрополю соответствует положительная энергия, пропорциональная квадрату средней напряженности поля. Эту энергию микрополя также следует прибавить к свободной энергии [6]. Поскольку взаимодействие заряженных частиц происходит через создаваемое ими поле, естественно предположить, что плотность энергии поля равна по величине энергии взаимодействия зарядов. Тогда эти два слагаемых точно компенсируются, и поправка на неидеальность в суммарной свободной энергии оказывается нулевой. Таким образом, в плазме, вопреки традиционным взглядам, должны отсутствовать эффекты неидеальности!

ЖЕСТКИЕ ОСТОВЫ

При малых плотностях объем ионного остова разумно определяется по формуле $r_k \approx (k+1)/\phi_k$, $v_k = 4\pi r_k^3/3$ [3].

Формулы получены из несложного соображения: очередной потенциал ионизации должен примерно соответствовать энергии отрыва одного электрона с поверхности ионного остова следующей кратности. Несмотря на примитивность такого подхода, он дает разумные результаты в двух легко проверяемых предельных случаях. Для водородоподобного иона он дает $r_{Z-1} \approx 2/Z$, что неплохо соответствует локализации последнего электрона. Для нейтрального атома значение r_0 оказывается довольно близким к радиусам атомных ячеек жидкого состояния большинства элементов периодической системы.

Потенциалы ионизации ϕ_k возрастают с ростом k по закону быстрее линейного (ближе к квадратичному), поэтому проверка для ионов любой кратности всех элементов периодической системы показала, что r_k монотонно убывают с ростом k . При этом пока ионизуется одна электронная оболочка, это убывание довольно медленное. При переходе к следующей оболочке r_k уменьшается резко.

В данной модели суммарный объем всех ионных остовов и его производные равны

$$v = \sum_{k=0}^Z x_k v_k, \quad \frac{\partial v}{\partial x_k} = v_k; \quad (5)$$

очевидно, $v_Z = 0$. Подставляя объем (5) в уравнения (3) и решая их, получаем интересные результаты.

На рис. 1 показаны изотермы степени ионизации для Cu. Видно, что в газовой области степень ионизации монотонно убывает с возрастанием плотности, как для традиционных уравнений Саха. Однако при твердотельных плотностях картина меняется. При $T = 0.1$ эВ ионизация в газовой области на графике неотличима от нуля; однако при $\rho \approx 3$ г/см³ ионизация начинает расти с увеличением плотности и достигает $x_e \approx 29$ при $\rho \approx 10^6$ г/см³. Это можно трактовать как ионизацию холодным сжатием. Можно показать, что формула ионизации при $T \rightarrow 0$ имеет следующий вид:

$$x_e \approx 0 \text{ при } V > v_0; \\ x_e \approx k - \frac{V - v_k}{v_{k-1} - v_k} \text{ при } v_k < V < v_{k-1}. \quad (6)$$

Ионизация холодным сжатием оказывается кусочно-гладкой кривой. Каждый гладкий участок этой кривой соответствует ионизации очередного иона. Начальный участок соответствует ионизации наружных электронов и N -оболочки. Когда ионизация N -оболочки закончена, следует длинная ступенька — переход к ионизации

ции M -оболочки. Затем идет ионизация M -оболочки, горизонтальный переход к ионизации K -оболочки и т.д.

При более высоких температурах ионизация также сначала убывает с увеличением плотности, но с какого-то момента убывание сменяется возрастанием. Кривая для более высокой температуры подходит к кривой для более низкой температуры и далее нарастает, почти не отличаясь от нижней. Чем выше температура, тем при большей плотности убывание ионизации сменяется нарастанием.

При наименьшей температуре ступеньки, соответствующие отрыву 1-го, 2-го и последующих электронов, четко выражены. При более высоких температурах они становятся размазанными тем сильнее, чем выше температура. Поведение (6) при низких температурах приводит к кусочно-линейной непрерывной зависимости $E(V)$. При этом поведение $P(V)$ кусочно-постоянно, что не вполне физично. Это указывает на необходимость учета сжимаемости ионных остовов и, возможно, дополнительного сглаживания оболочечных эффектов, обусловленного микроскопическими электрическими полями в плазме.

СЖИМАЕМЫЕ ОСТОВЫ

Разумеется, при твердотельных плотностях надо учитывать сжимаемость самих ионных остовов. Один из способов такого учета описывается формулой

$$v = \frac{(1 - x_e/Z)V \sum_k x_k v_k}{(1 - x_e/Z)V + \sum_k x_k v_k}. \quad (7)$$

Формула (7) получена из следующих соображений. Если $V > v_0$, т.е. плазма разреженная, то объем v определяется формулой (5), где v_k — объем жесткого остова. Наоборот, если $V < v_{Z-1}$, то все остовы очень сильно сжаты. Обозначим их объемы через \tilde{v}_k . Тогда на 1 электрон, как свободный, так и входящий в состав остова, приходится одинаковый объем:

$$(V - v)/x_e = \tilde{v}_k/(Z - k), \quad k = 0, \dots, Z - 1; \quad \tilde{v} = \sum_k x_k \tilde{v}_k. \quad (8)$$

Преобразуем (8) к виду $(V - \tilde{v})(Z - k) = \tilde{v}_k x_e$, умножим на x_k и просуммируем по k . С учетом балансов (2) получим $\tilde{v} = (1 - x_e/Z)V$. Несложная монотонная интерполяция между двумя полученными пределами дает (7).

Однако решить уравнения (3) с остовами (7) намного труднее; их метод решения сейчас разрабатывается.

Заметим, что при любой модели ионных остовов границей разумной применимости модели Саха является условие $\kappa \equiv v/V \ll 1$; практически границей разумно брать $\kappa \approx 0.01-0.1$.

ЖИДКАЯ ПЛАЗМА

Если ионные остовы занимают почти весь объем, и $\kappa \approx 1$, то плазма переходит в жидкое состояние. Это происходит в районе минимумов изотерм электронной концентрации на рис. 1. Такой переход является плавным надкритическим, а не фазовым.

Жидкая плазма хорошо описывается моделью Томаса—Ферми с квантовой и обменной поправками (ТФП) [7]. Эта модель также строится из минимума некоторой свободной энергии F , поэтому ее термодинамика строго согласованна. Разумеется, вид этого F кардинально отличается от (1). В него входят кинетическая энергия электронов в квазиклассическом приближении с учетом вырождения, потенциальные энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом.

Сейчас мы построили сверхбыстрый алгоритм решения уравнений модели ТФП, при котором подробная таблица термодинамических функций рассчитывается за несколько минут на ноутбуке [8].

Граница применимости модели ТФП определяется из условия колебания атомных ячеек. Когда температура повышается настолько, что амплитуда этих колебаний становится $\sim R$ (где R — радиус атомной ячейки объема V), жидкость должна испаряться. Расчеты показали, что эта граница соответствует значению $\kappa \approx 0.1-0.3$. Тем самым области применимости газовой и жидкой плазмы хорошо стыкуются.

Заметим, что сама энергия колебания атомных ячеек должна добавляться к энергии электронов для определения полной энергии вещества. Это существенно для правильного определения теплоемкости вещества. При $T \rightarrow 0$ электронная теплоемкость пропорциональна T и также стремится к нулю. Но теплоемкость колеблющихся ячеек равна $3/2$, что соответствует теплоемкости одноатомного газа.

Заметно ниже линии испарения она равна 3, как должно быть для жидких и твердых тел, поэтому для конденсированных тел теплоемкость ячеек преобладает над электронной. Это обстоятельство существенно для описания ударных адиабат и других характерных линий.

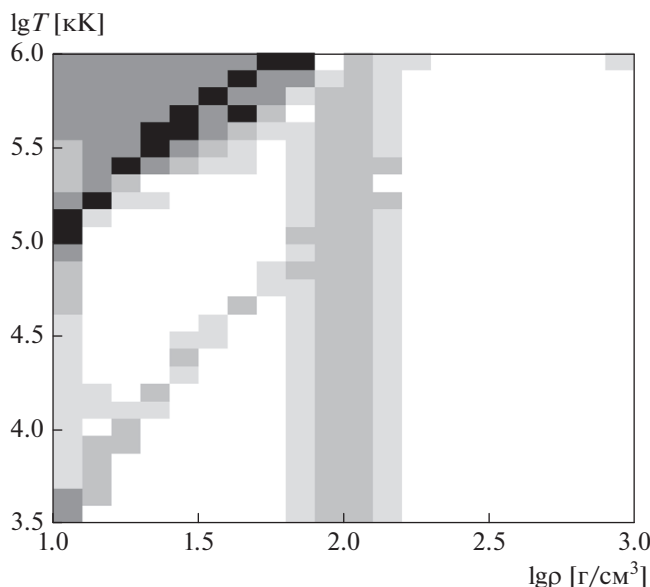


Рис. 2. Термодинамическая рассогласованность выражения (11) в библиотеке SESAME. Нарушение менее 3% – белый фон, 3–10% – светло-серый, 10–30% – серый, свыше 30–100% – темно-серый, свыше 100% – черный.

ЕДИНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

По моделям Саха и ТФП можно формально производить расчеты далеко за областью их применимости. Это хорошо иллюстрируется нижней изотермой на рис. 1, где приведены данные по моделям Саха и ТФП. В этой области справедлива модель ТФП. Однако изотерма $E = 0.1$ эВ по модели Саха достаточно близка к этой кривой. Различие состоит в том, что модель ТФП дает гладкую кривую без оболочечных эффектов, а модель Саха демонстрирует оболочечные эффекты, которые в этих условиях должны полностью размыться.

Разумное согласование моделей за границами их применимости позволяет “склеить” термодинамические функции данных моделей в единое уравнение состояния. При этом для свободной энергии мы используем следующую интерполяцию:

$$F(T, V) = (1 - \kappa(T, V)) F_{\text{Саха}}(T, V) + \kappa(T, V) F_{\text{ТФП}}(T, V). \quad (9)$$

Остальные термодинамические функции получают отсюда дифференцированием по T или V . Например,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = (1 - \kappa) P_{\text{Саха}} + \kappa P_{\text{ТФП}} + \frac{\partial \kappa}{\partial V} (F_{\text{Саха}} - F_{\text{ТФП}}). \quad (10)$$

Первые два слагаемых – это тривиальная интерполяция таблиц давления. Так обычно поступают большинство авторов. Однако видно, что требование термодинамической согласованности приводит к появлению третьего нетривиального слагаемого. Аналогичные выражения возникают для энергии и энтропии. Такое построение дает согласованные значения всех величин, что крайне важно для их использования в газодинамических расчетах.

Предлагаемое уравнение состояния охватывает большую часть фазовой диаграммы. В него не входит только область твердого тела с плавлением и область фазового перехода жидкость–пар ниже критической точки. Проверка других источников, например, известной базы данных SESAME (Лос-Аламос), показала, что в них наблюдаются заметные нарушения термодинамических соотношений. Например, на линиях стыков разных моделей правая и левая части термодинамического соотношения

$$\frac{\partial E}{\partial V} = T \frac{\partial P}{\partial T} - P \quad (11)$$

могут различаться в 2 раза! Для Cu в библиотеке SESAME даны таблицы P и E на сетке с шагами $\Delta \lg T = 0.1$, $\Delta \lg \rho = 0.1$. Мы проверили в каждой клетке таблицы выполнение соотношения (11). Результаты показаны на рис. 2. Черные квадратики показывают линию более чем двукратного нарушения.

Нетрудно заметить, что это линия стыковки газовой и конденсированной плазмы. Ниже этой линии термодинамическая согласованность сравнительно приемлемая, но выше – неудовлетворительная. Это следствие традиционного способа “сшивания” разнородных моделей, при котором стыкуются таблицы отдельных термодинамических функций. При этом игнорируются третьи слагаемые в формулах (10).

УДАРНЫЕ АДИАБАТЫ

По данному уравнению состояния были рассчитаны ударные адиабаты Al, Fe, Cu, Pb. В переменных $P(\rho)$ на них отчетливо видны осцилляции, связанные с оболочечной структурой атомов. Все эти осцилляции лежат в газовой области выше кривой испарения.

Сопоставление с экспериментом удобно провести на ударных адиабатах, построенных в скоростных переменных: скорость волны D и массовая скорость за фронтом волны U . На рис. 3 показана зависимость отношения U/D от D для Cu. Разумеется, при небольших скоростях $D < 20$ км/с (что

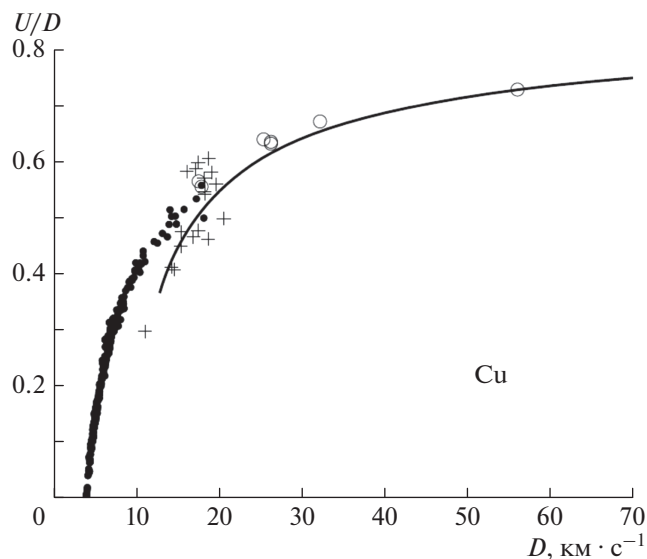


Рис. 3. Ударная адиабата Cu. Линия – данная теория, ● – эксперименты со взрывчатыми веществами, ○ – подземные ядерные взрывы, + – лазерные взрывы.

соответствует давлению $P < 20$ Мбар) наша теория еще не может описывать эксперимент. Однако при $P > 20$ Мбар теоретическая кривая отлич-

но согласуется с экспериментами в подземных ядерных взрывах [9].

Работа поддержана грантом РФФ 16-11-10001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баско М.М. // Препринт ИТЭФ. 1982. Т. 57. № 44.
2. Калиткин Н.Н., Ритус И.В., Миронов А.М. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 1983. Т. 46. № 27.
3. Волокитин В.С., Голосной И.О., Калиткин Н.Н. // Изв. вузов. Физика. 1995. Т. 38. № 4. С. 11.
4. Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. // Физика плазмы. 2011. Т. 37. № 2. С. 214; Kalitkin N.N., Kozlitin I.A. // Plasma Physics Reports. 2011. V. 37. № 2. P. 191.
5. Волокитин В.С., Голосной И.О., Калиткин Н.Н. // Изв. вузов. Физика. 1994. Т. 37. № 11. С. 23.
6. Калиткин Н.Н., Козлитин И.А. // ДАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 36; Kalitkin N.N., Kozlitin I.A. // Doklady Physics. 2006. V. 51. № 11. P. 858.
7. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. // Физика плазмы. 1976. Т. 2. № 5. С. 858.
8. Калиткин Н.Н., Луцкий К.И. // Мат. моделирование. 2015. Т. 27. № 4. С. 31.
9. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альшулера, Р.Ф. Трунина, А.И. Фунтикова. М.: Наука. 2000.