

Академия наук СССР  
Научный совет по комплексной проблеме «Теплофизика»  
== «» ==

# **ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

(Под редакцией В.М. Иевлева)

-----  
Издательство «Наука»  
Москва 1976

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ НЕИДЕАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ

В.К. ГРЯЗНОВ, И.Л. ИОСИЛЕВСКИЙ

При разработке многих современных технических проектов типичным объектом теплофизического расчета является составленная из нескольких химических элементов смесь в широком интервале температур и давлений, включающем области с различными химическими реакциями, ионизацией и развитой неидеальностью за счет тех или иных взаимодействий между частицами, в первую очередь заряженными.

Термодинамический расчет таких рабочих сред проводился по универсальной программе на ЭВМ. Основные моменты методики, реализованной в этой программе, таковы.

1. В рамках «химической модели» [1] (или в другой терминологии — «метода смеси») в системе кроме ионов и электронов допускаются произвольные составные частицы (атомы, молекулы, молекулярные ионы и т. д.).

2. Статсуммы всех составных частиц рассчитываются в процессе счета состава по известным спектральным данным [2, 3].

3. Равновесный состав находится решением соответствующей системы уравнений, включающей в себя уравнение состояния с поправками на неидеальность, уравнения химического и ионизационного равновесия с соответствующим изменением потенциалов ионизации, диссоциации и т. д. за счет взаимодействия, уравнения пропорции химических элементов и уравнения электронейтральности. Решение системы осуществляется в два цикла итераций. Во внутреннем цикле поправки на неидеальность считаются постоянными, при этом нелинейная относительно плотностей химических элементов система уравнений решается методом градиентного спуска. Полученный состав используется во внешнем цикле итераций для пересчета поправок на неидеальность и т. д.

Ввиду отсутствия строгого и общепринятого приближения для описания среды в области сильной (в первую очередь плазменной) неидеальности в программе предусмотрены различные варианты учета этой неидеальности как в уравнениях состояния и химического и ионизационного равновесия, так и при обрезании статсумм.

## О зависимости статсумм возбуждения от термодинамических параметров

При тех или иных способах обрезания атомных статсумм [4] глубина обрезания зависит от термодинамических параметров. При этом сами статсуммы, а с ними и все идеальное слагаемое  $F_0$  свободной энергии приобретают дополнительную зависимость от этих термодинамических параметров, так что при формальном дифференцировании свободной энергии по этим параметрам в уравнении состояния и в уравнениях химического и ионизационного равновесия появляются поправки, содержащие производные от статсумм по параметру обрезания. Эти поправки отличаются от привычных кулоновских, получаемых при дифференцировании неидеальной части  $\Delta F_{\text{кул}}$  в свободной энергии, и в подавляющем большинстве случаев не учитываются в приближенных практических расчетах:

$$F(V, T, \{N_i\}) = F_0 + \Delta F_{\text{кул}} = kT \sum N_i [\text{Ln}(n_i \lambda_i^3 / Q_i) - 1] + \Delta F_{\text{кул}} \quad (1)$$

$$\frac{\Delta P}{\sum_i n_i k_B T} = \sum_j x_j \frac{\partial \ln Q_j}{\partial \ln \Delta_j} \frac{\partial \ln \Delta_j}{\partial \ln V} \quad x_j = \frac{N_j}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta U}{\sum_i N_i k_B T} = \sum_j x_j \frac{\partial \ln Q_j}{\partial \ln \Delta_j} \frac{\partial \ln \Delta_j}{\partial \ln T} \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \mu_i}{k_B T} = - \sum_j x_j \frac{\partial \ln Q_j}{\partial \ln \Delta_j} \frac{\partial \ln \Delta_j}{\partial x_i} \quad (4)$$

$$Q_j(T, \varepsilon) = \sum_{k=1} g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \omega(E_k - \varepsilon) \quad (5)$$

Здесь  $n_i \equiv N_i/V$  - концентрация;  $\lambda_i$ , и  $Q_i$ , – длина волны де Бройля и статсумма  $i$ -го сорта частиц (5);  $g_k$  и  $E_k$  – стат. вес и энергия  $k$ -го уровня;  $\varepsilon$  – глубина обрезания;  $W(E_k - \varepsilon)$  – множитель, обеспечивающий гладкость обрезания;  $x_i \equiv n_i / \sum n_j$ ;  $\beta \equiv 1/kT$ .

Входящая в (2-4) производная от статсумм растет с ростом температуры, однако при этом падает доля частиц, статсумма которых чувствительна к обрезанию, в данном случае атомов. Расчеты показывают, что для большинства элементов поправки (2-4) становятся заметными лишь при давлениях порядка нескольких десятков килобар, когда ионизация затягивается в область температур порядка десятков тысяч градусов. Например, для Ag и Xe при  $P \sim 3 \cdot 10^4$  бар,  $T \sim 3 \cdot 10^4$  K входящая в (2-4) сумма с производной от статсуммы, взятой на глубине обрезания равной  $kT$ , составляет  $\sim 0,25$ . При таком способе обрезания эта величина и является поправкой к энергии, в то время как поправки (2) и (4) равны нулю. Та же сумма для водорода при  $P \sim 10^4$  бар,  $T \sim 4 \cdot 10^4$  K равна 0,1. При таких параметрах становится заметным также взаимодействие заряженных частиц.

Для щелочных металлов, в частности для Cs, поправки (2-4) заметны уже в области  $P \sim 10$  атм. и  $T = 7000^\circ\text{K}$  и в этой области сравнимы по величине с традиционными кулоновскими поправками. Так, например, при расчете Cs в дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле [5] с обрезанием статсумм на величине снижения потенциала ионизации при  $T = 7000$  K. начиная с давления  $P \sim 30$  атм. поправка (2) превышает кулоновскую, так что суммарная поправка к давлению меняет знак по сравнению с кулоновской. На рис.1 представлена входящая в (2-4) сумма при расчете по описанной выше программе в идеально газовом приближении с обрезанием статсумм на  $kT$ .

Неучет поправок (2-4) приводит к несогласованности в термодинамике, выражающейся в том, что полные и частные производные от свободной энергии по параметрам, от которых зависит глубина обрезания, не совпадают, и к нарушению вследствие этого соответствующих термодинамических тождеств. Указанной несогласованности не возникает, а поправки (2-4) тождественно равны нулю, когда глубина обрезания рассматривается как независимая переменная, величина которой подобно равновесному составу находится из условия минимума свободной энергии. Для того чтобы такой минимум существовал, глубина обрезания одновременно должна являться глубиной псевдопотенциала взаимодействия свободных зарядов, и эта зависимость явным образом должна содержаться в поправке  $\Delta F_{\text{кул}}$  в (1).

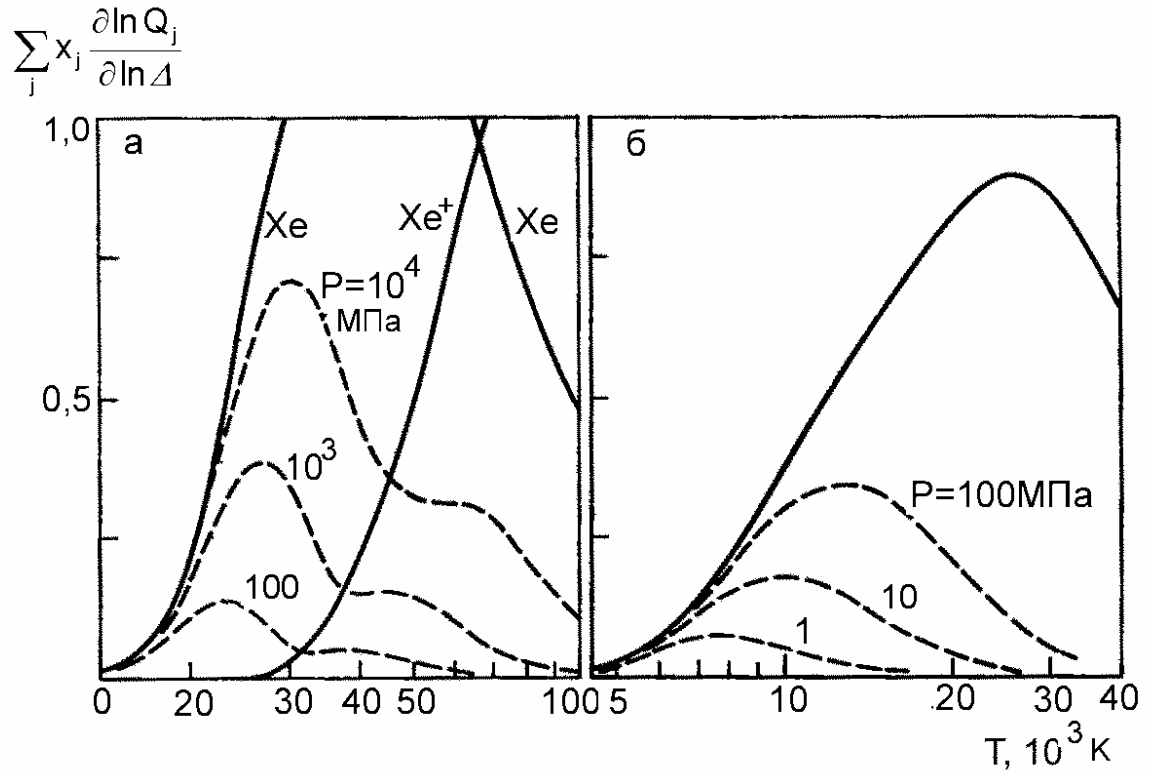


Рис. 1. Зависимость внутренней статсуммы  $Q_i$  от глубины обрезания,  $\varepsilon$  для ксенона (а) и цезия (б) по формуле (5)

Сплошная линия —  $\partial \ln Q_i(T, \varepsilon) / \partial \ln \varepsilon$  при  $\varepsilon = kT$ ; пунктир — входящая в (2-4) сумма при расчете  $\{x_i\}$  в идеально газовом приближении

#### О кулоновских поправках на неидеальность

Вид поправок  $\Delta F_{\text{кул}}$  в области слабой неидеальности ( $\Gamma_D \equiv e^2/kTr_D \ll 1$ ) дается асимптотическими методами, использующими малость этого параметра [6]. В области сильной неидеальности ( $\Gamma_D \geq 1$ ) последние должны быть дополнены и скорректированы с использованием информации, от этой малости не зависящей. Так, исходя из самого факта существования устойчивого термодинамического равновесия, известное неравенство Гиббса – Боголюбова [7] налагает ограничение на зависимость свободной энергии  $F$  от константы связи  $\lambda$  (для кулоновского потенциала  $\lambda \equiv e^2$ )

$$\partial^2 F / \partial \lambda^2 \leq 0 \quad (6)$$

Для плазмы, в частности, отсюда следует, что, если мы ищем поправку на неидеальность  $\Delta F_{\text{кул}}/NkT$  как функцию только от  $\Gamma_D$ , при любых  $\Gamma_D$  эта поправка должна удовлетворять соотношениям

$$(\partial \ln |U_{\text{кул}}/NkT| / \partial \ln \Gamma_D) \geq 2/3 \quad (7)$$

$$0 \geq (4/3)(\Delta F_{\text{кул}}/NkT) \geq \Delta \mu_{\text{кул}}/kT \geq (4/3)(\Delta U_{\text{кул}}/NkT) = 4(\Delta P_{\text{кул}}/nkT) \quad (8)$$

где  $U_{\text{кул}}$  – энергия взаимодействия;  $\Delta \mu_{\text{кул}}$  и  $\Delta P_{\text{кул}}$  – поправки к химическому потенциалу и давлению.

Соотношения (7) и (8) не удовлетворяются в часто используемом в практических расчетах [8] дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле (БДХ) [5] начиная с  $\Gamma_D = \Gamma_D^* \approx 0,78$ . Кроме того, при тех же значениях  $\Gamma_D$  в БДХ нарушается

следующее из (6) условие неубывания (по абсолютной величине) снижения потенциала ионизации в зависимости от кратности ионизации. Все это дает основание считать даваемые БДХ поправки при  $\Gamma_D > \Gamma_D^*$  заниженными по абсолютной величине.

Другим не ограниченным малостью  $\Gamma_D$  источником информации, которую можно эффективно использовать для коррекции и улучшения экстраполяционных свойств приближений, справедливых при  $\Gamma_D \ll 1$ , являются нормировочные соотношения для  $s$ -частичных корреляционных функций  $F_s(x_1, \dots, x_s)$

$$\begin{aligned} \sum n_{\alpha(s+1)} e_{\alpha(s+1)} \int \{F_{s+1}[\mathbf{x}_{\alpha(1)}, \dots, \mathbf{x}_{\alpha(s)} \mathbf{x}_{\alpha(s+1)}] / F_s[\mathbf{x}_{\alpha(1)}, \dots, \mathbf{x}_{\alpha(s)}] - 1\} d\mathbf{x}_{\alpha(s+1)} = \\ = - [e_{\alpha(1)} + \dots + e_{\alpha(s)}], \quad (s = 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (9)$$

Эти соотношения описывают локальное экранирование произвольного заряда в плазме. Они непосредственно следуют из теорем о существовании в плазме термодинамического предела в большом каноническом ансамбле [9], а именно: из того факта, что в этом пределе плазма стремится к полной электронейтральности ( $\sum n_i Z_i \equiv 0$ ) независимо от заданных химических потенциалов сортов  $\mu_i$ . Отсюда следует, что в термодинамическом пределе

$$\text{Det} \|\partial \mathbf{n} / \partial \boldsymbol{\mu}\| = 0 \quad \rightarrow \quad (\partial^k / \partial \mu_{\alpha 1} \dots \partial \mu_{\alpha k}) [\sum n_i Z_i] = 0 \quad (10)$$

Последнее из равенств (10) равносильно (9). Роль нормировки (9) иллюстрируется ниже на простейшей модели плазмы.

Рассмотрим модель классической однокомпонентной плазмы с компенсирующим фоном. Необходимо, чтобы бинарная корреляционная функция  $F(r)$  одновременно удовлетворяла двум условиям:

1) Экспоненциальности:

$$F(r) \geq 0 \quad F(r) \sim \exp\{-\beta\Phi(r)\} \quad \text{при } r \rightarrow 0 \quad (11)$$

2) нормировочному условию экранирования (9) (или «локальной электронейтральности» [10]):

$$\int_0^\infty [F(x) - 1] x^2 dx = -\Gamma_D \quad (x \equiv r/r_D) \quad (12)$$

Ряд известных приближений дает корреляционную функцию в виде  $F(x) = 1 - \exp(-Ax)/Bx$ , где  $A$  и  $B$  соответствующие функции от  $\Gamma_D$ . В такой линеаризованной форме нарушается (11). Переход к нелинейной форме  $F(x) = \exp\{-\exp(-Ax)/Bx\}$  нарушает (12). Простейшая коррекция, совмещающая выполнение (11) и (12), состоит в следующем: берется только положительная часть  $F(x)$ , а  $B$  становится произвольной нормирующей константой, определяемой из (12). Например, известное линеаризованное приближение Дебая-Хюккеля (ЛДХ) с  $A = 1$ ,  $B = 1/\Gamma_D$  принимает вид (ЛДХ\*)

$$F(x) = 1 - (R/x) \exp(R - x) \quad \text{при } x > R = [(1 + 3\Gamma_D)^{1/3} - 1] \quad (13)$$

$$F(x) = 0 \quad \text{при } x \leq R = [(1 + 3\Gamma_D)^{1/3} - 1]$$

$$U/NkT = - (1/4) [(1 + 3\Gamma_D)^{2/3} - 1] \quad (13^*)$$

На рис.2 представлены четыре приближения до, и после коррекции, аналогичной вышеописанной: линеаризованное и нелинейное приближения Дебая-Хюккеля («ЛДХ» и «ДХ»), приближение, асимптотически учитывающее зависимость радиуса

экранирования от  $\Gamma_D$  ("MN") [11], и приближение "БДХ". За эталон приняты результаты расчета методом Монте-Карло ("МК") [12,13]. Не меняя ближней асимптотики, проведенная коррекция заметно улучшает совпадение приближений друг с другом и с эталоном (МК), даже когда в последнем возникают осцилляции в корреляционной функции (волнистая линия на рис.2), в то время как в нормированных приближениях типа (13) их нет. Таким образом, конкретный способ нормировки менее важен, чем ее факт.

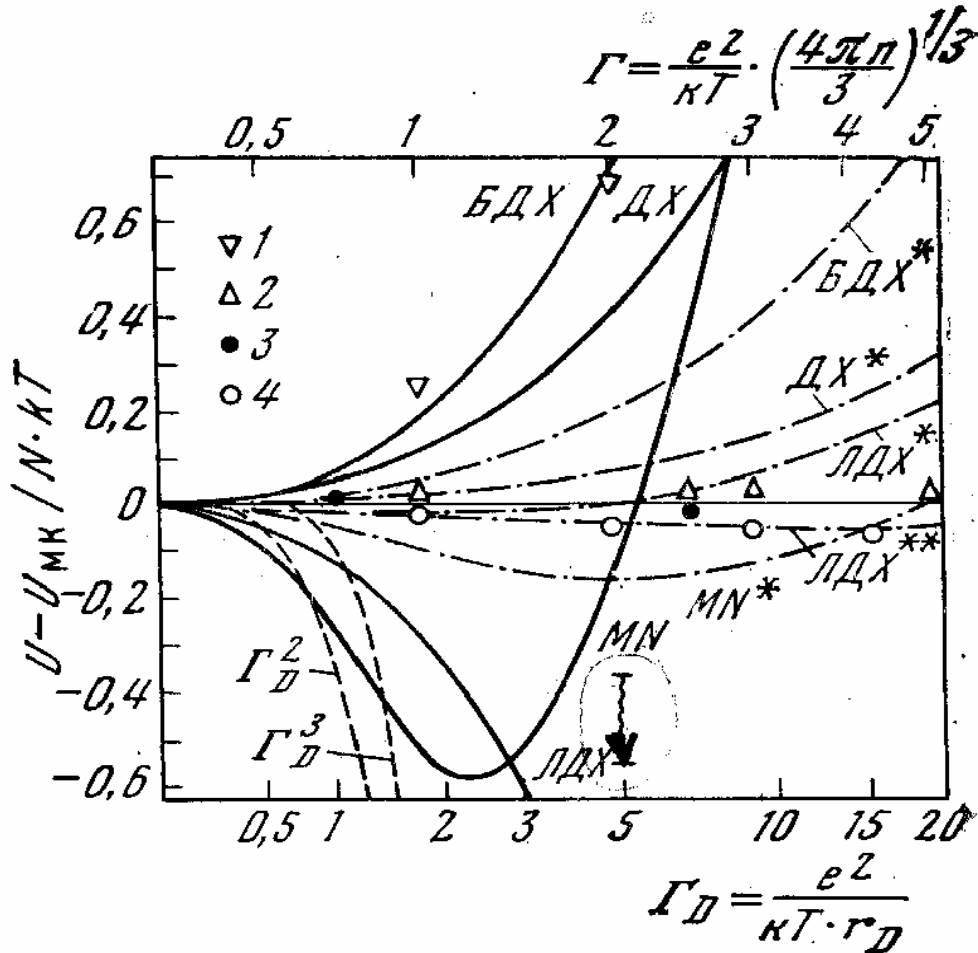


Рис. 2. Энергия кулоновского взаимодействия в однокомпонентной плазме ( $U_{МК}$  – результаты расчета методом Монте-Карло [12,13]);  
Разложения по  $\Gamma_D$ : -  $LDX$  – первый порядок (приближение Дебая-Хюккеля), " $\Gamma_D^2$ " – второй порядок (приближение Abe [19]). " $\Gamma_D^3$ " – третий порядок [20];  
Простейшие приближения:  $DX$  – нелинейная форма приближения Дебая - Хюккеля,  $BDX$  – дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле [5],  $MN$  – результаты [11],  $LDX^*$ ,  $LDX^{**}$ ,  $DX^*$ ,  $BDX^*$ ,  $MN^*$  – те же приближения после коррекции (см. текст);  
Другие приближения: 1 – CHNC [16] (см. текст); 2 – CHNC [17]; 3 – решение уравнения БГИ совместно с (12) [21]; 4 – MSA-приближение [15]

Исходя из физических соображений [10], на  $F(x)$  можно наложить более сильное, чем (12), условие «второго момента»:

$$\int_0^\infty [F(x) - 1] x^4 dx = -6\Gamma_D \quad (x \equiv r/r_D) \quad (14)$$

Из (11), (12) и (14) следует, что осцилляции в  $F(x)$  наступают не позднее, чем  $\Gamma_D \geq \Gamma_D^* = (10)^{1/2}/(0,3) \approx 10,5$ . Кроме того, можно построить простое осциллирующее приближение для  $F(x)$  с двумя нормирующими константами,  $A$  и  $B$  (“ЛДХ\*\*”)

$$F(x) = 1 - A[\exp(R - x)/x]\cos Bx \quad \text{при } x > R = R(A, B) \quad (15)$$

$$F(x) = 0 \quad \text{при } x \leq R = R(A, B)$$

Так называемое MSA-приближение [14] так же, как и (15), одновременно удовлетворяет условиям (11), (12) и (14). В приложении к однокомпонентной модели расчеты в этом приближении, проведенные в самое последнее время [15], приводят к хорошим результатам (см. рис. 2).

Условие (12) – эффективное средство проверки правильности численного решения интегральных уравнений для  $F(x)$ . Так, для однокомпонентной плазмы решение уравнений СННС, в которых (11), (12) и (14) должны выполняться автоматически, проводилось в [16] и затем не повторялось вплоть до самого последнего времени [17]. Однако явное нарушение в результатах [16] условия локальной электронейтральности (12) (см. [18]) заставляет предположить их ошибочность. Очевидно, этим и объясняется расхождение результатов [16] и [17] (рис.2).

Сравнение кривых на рис.2 позволяет высказать предположение, что являющееся отличительной чертой представленных приближений одновременное выполнение условий (11), (12) и (14) можно считать ключевым моментом для успешной экстраполяции приближений в область сильной неидеальности ( $\Gamma_D \geq 1$ ) и в других моделях плазмы. Пример такой процедуры для классической двухкомпонентной плазмы приведен в [18].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Ebeling*. Physica, 1969, 43, 293.
2. *C.E. Moore*. Atomic Energy Levels. Washington, Nat. Bureau Stand., 1949.
3. *G. Herzberg*. Molecular Spectra and Molecular Structure. N.Y., D. Van Nostrand Co., 1951.
4. *Л.В. Гурвич* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. *А.А. Лукальтер*. Взаимодействие атомов с электронами в плазме. ЖЭТФ, 1969, 56, 250.
6. *Г.Э. Норман, А.Н. Старостин*. Термодинамика неидеальной плазмы. ТВТ, 1970, 8, 413.
7. *S. Okubo, A. Isihara*. Physica, 1972, 57, 421.
8. *В.К. Грязнов, И.Л. Иосилевский, В. Е. Фортков*. ПМТФ, 1973, 3, 70.
9. *E.H. Lieb, J.L. Lebowitz*. Phys. Rev. Lett., 1969, 22, 631.
10. *F.H. Stillinger, R. Lowett*. J. Chem. Phys., 1968, 49, 1991.
11. *D.J. Mitchel, B.W. Ninham*. Phys. Rev., 1968, 174, 280.
12. *S.G. Brush, H.L. Sahlin, E. Teller*. J. Chem. Phys., 1966, 45, 2102.
13. *J.P. Hansen*. Phys. Rev., 1973, 8, 3096.
14. *J.L. Lebowitz, J. Percus*. Phys. Rev., 1966, 144, 217.
15. *M.J. Gillan*. J. Phys. (C), 1974, 7, L1.
16. *D.D. Carley*. Phys. Rev., 1963, 131, 1406.
17. *J.F. Springer, M.A. Pokrant, F.A. Stevens*. J. Chem. Phys., 1973, 58, 4863.
18. *В.К. Грязнов, И.Л. Иосилевский*. Численные методы механики спл. среды, 1973, 4, 166.
19. *R. Abe*. Progr. Theor. Phys., 1959, 22, 213.
20. *E.G. Cohen, T.J. Murphy*. Phys. Fluids, 1969, 12, 1404..
21. *C. W. Hirt*. Phys. Fluids, 1967, 10, 565.

\* *Осцилляци* (см. *Hansen & Baus (стр.23)*) –  $\Gamma \geq 3$  ( $\Gamma_D \geq 9$ )  
 $\Gamma_D = (\sqrt{10}/0.3) \leftrightarrow \Gamma = (10/3) \cong 3.33\dots$