

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

УДК 533.7

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ТОЧНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ГАЗОВОЙ ПЛАЗМЫ В ПРИБЛИЖЕНИЯХ ТОМАСА — ФЕРМИ И САХА¹

Иосилевский И. Л., Грязнов В. К.

Проанализировано соотношение между двумя методиками термодинамического расчета вещества в области газовой плазмы: традиционной, использующей уравнение ионизационного равновесия Саха, и экстраполяцией приближения Томаса — Ферми с квантовой и обменной поправками. Указанные приближения сравниваются друг с другом, а также с результатами точной теории в пределе полной ионизации и с опытными данными для плазмы цезия в области частичной ионизации.

В литературе приводятся расчеты, использующие универсальное уравнение состояния нагретого вещества [1, 2], где в сочетании с моделью сферических ячеек Вигнера — Зейца используется приближение Томаса — Ферми [1], а также приближение Томаса — Ферми с квантовыми и обменными поправками (ТФ и ТФП) [2]. При этом помимо традиционной области применимости приближения ТФ-уравнения состояния тяжелых элементов при экстремально высоких давлениях и температурах [3] авторы [1, 2] предлагают применять полученные результаты как интерполяционные в области «газовой» плазмы, соответствующей плотностям вещества, много меньшим нормальной (плотности твердого тела при нормальных условиях). Традиционным для этой области является квазихимический способ описания термодинамического равновесия («химическая модель» в теории плазмы [4] или «метод смеси» в теории нейтральных химически реагирующих газов [5]), т. е. расчет ионизационного равновесия с использованием уравнений Саха. Считается, что для достаточно разреженной плазмы, когда мал описывающий взаимодействие заряженных частиц параметр неидеальности

$$G = e^2 / kTr_d, \quad (1)$$

где r_d — радиус Дебая, указанный метод расчета является точным.

Цель предлагаемой работы — проанализировать различия, даваемые двумя указанными выше способами термодинамического расчета (ТФП и Саха) в области газовой плазмы.

¹ Материалы данного сообщения докладывались на I Всесоюзном совещании по проблеме уравнения состояния вещества в Чегете в 1978 г.

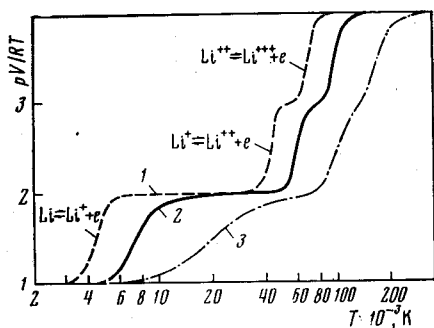


Рис. 1

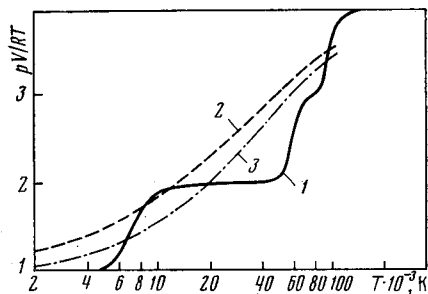


Рис. 2

Рис. 1. Расчет термического уравнения состояния плазмы лития в приближении Саха с поправкой на неидеальность в кольцевом приближении в большом каноническом ансамбле для давлений: 1 — 100 Па; 2 — 0,1 МПа; 3 — 100

Рис. 2. Термическое уравнение состояния плазмы лития при $p=0,1$ МПа в различных приближениях: 1 — Саха; 2 — ТФ; 3 — ТФП

Известно, что это различие носит осциллирующий характер [2] и связано с так называемыми оболочечными эффектами (см. [3]), не учитываемыми в приближении ТФ и ТФП.

Основное утверждение данной работы состоит в том, что при переходе ко все более разреженной плазме указанное различие растет, стремясь в пределе к величине, непосредственно связанной с потенциалами ионизации рассматриваемого химического элемента. При этом более существенно обсуждаемое отличие двух способов описания проявляется в калорическом $U=U(p, T)$, а не термическом $\rho=\rho(p, T)$ уравнении состояния (U, p, ρ — внутренние энергия, давление, плотность). Другими словами, оцениваемая по величине этого отличия точность приближений ТФ и ТФП при продвижении в область разреженной плазмы не растет, а, напротив, падает. Наиболее радикально эта неточность проявляется в дифференциальных термодинамических характеристиках (теплоемкости, сжимаемости и др.).

На рис. 1 представлено термическое уравнение состояния плазмы лития¹. Для наглядности по оси ординат отложена безразмерная комбинация — фактор сжимаемости $Z \equiv pV/RT$, где R — универсальная газовая постоянная, V — мольный объем. Напомним, что приближению идеального газа в этих координатах соответствует горизонтальная линия $Z = \text{const}$. В частности, при достаточно высоких температурах, когда литий полностью ионизован ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^{+++} + 3e^-$), значение Z близко к четырем. С понижением температуры величина Z падает, описывая рекомбинацию последовательно первого и второго электронов K -оболочки. Затем следует участок однократно ионизованной плазмы лития ($Z \approx 2$), рекомбинации последнего $2s$ -электрона ($1 \leq Z \leq 2$) и, наконец, участок нейтрального газа атомов Li ($Z \approx 1$). Образование молекулы Li_2 и конденсация происходят при еще более низких температурах и на рис. 1 не показаны.

Приведенная выше упрощенная трактовка дана в терминах квазихимического способа описания. В нем неидеальность плазмы выступает в качестве отдельного механизма взаимодействия между свободными частицами и сказывается на поведении кривых рис. 1. В рассматриваемом случае разреженной плазмы это влияние не столь существенно, как влияние ионизации и рекомбинации.

Из рис. 1 видно, что соответствующая ионизации ступенчатая струк-

¹ Термодинамические функции плазмы в приближении Саха получены с использованием специальной программы, описанной в [6]. Свойства плазмы в приближениях ТФ и ТФП получены путем интерполяции и соответствующего пересчета табличных данных [2].

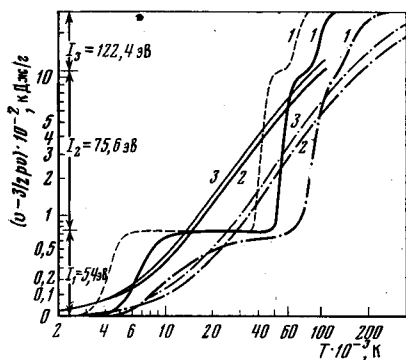


Рис. 3

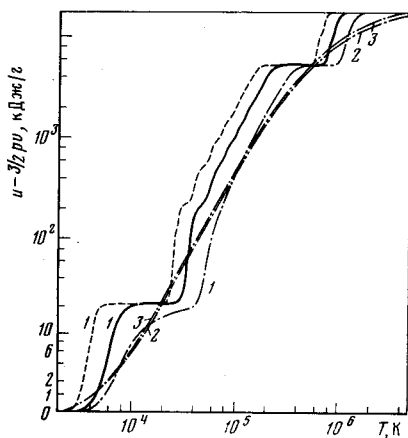


Рис. 4

Рис. 3. Калорическое уравнение состояния плазмы лития: 1 — приближение Саха; 2 — ТФ; 3 — ТФП. (За нуль энергии принята энергия идеального газа атомов при $T=0$ К.) Давление: штриховые кривые — 100 Па; сплошные — 0,1 МПа; штрихпунктирные — 100

Рис. 4. Калорическое уравнение состояния плазмы натрия. Обозначения см. на рис. 3

тура выражена тем резче, чем меньше давление. Можно показать, что в пределе бесконечного разрежения кривая $Z=Z(T)$ вырождается в ломаную линию, составленную из горизонтальных отрезков ($Z=1, 2, 3, \dots$) и вертикальных скачков с $\Delta Z=1$. При этом указанный предельный характер поведения фактора сжимаемости аналогичен для изобар, изохор и других изолиний, пересекающих область ионизации вещества. Очевидно, что любое «сглаженное» описание, каковым, в частности, являются приближения ТФ и ТФП, в пределе $\rho \rightarrow 0$ в лучшем случае может пройти в середине представленных на рис. 1 осцилляций (рис. 2). Характерная максимальная ошибка такого описания ΔZ при $\rho \rightarrow 0$ будет стремиться к величине ~ 1 . Для дифференциальных термодинамических характеристик, таких, как сжимаемость, теплоемкость и др., ошибка сглаженного описания при $\rho \rightarrow 0$ неограниченно возрастает.

Приведенное на рис. 1 и 2 соотношение обсуждаемых приближений сохраняется при переходе от термического к калорическому уравнению состояния $U(p, T)$ или $U(V, T)$ и др.¹ В специально подобранных координатах соответствующим кривым можно придать вид, аналогичный рис. 1 и 2. На рис. 3 представлено калорическое уравнение состояния плазмы лития в виде зависимости удельной внутренней энергии за вычетом идеально газовой (поступательной) составляющей $-3/2 p v$, где $v=\rho^{-1}$. Подчеркнем, что в этих координатах величины соответствующих каждой ионизации скачков равны уже не ± 1 , как на рис. 1, а соответствующим потенциалам ионизации I_i . Следовательно, максимальное различие в энергии, даваемое приближениями Саха и ТФП в разреженной плазме, составляет величину $\sim I_i$ (на атом), что в рассматриваемом пределе всегда заметно превышает энергию поступательного движения $-3/2 kT$. Непосредственные численные расчеты для Li показывают, что, например, для $p=100$ МПа (1 кбар) различие энергий, получаемых в приближении Саха и ТФП, достигает приблизительно двух раз ($T \sim 7 \cdot 10^4$ К), в то время как для термического уравнения состояния максимальное отличие составляет $\sim 25\%$.

Из рис. 1–3 следует, что характерная для газовой плазмы ступенчатая структура особенно отчетливо проявляется в момент перехода в про-

¹ Иногда под калорическим уравнением состояния в узком смысле понимается зависимость $U=U(p, V)$.

цессе последовательной ионизации с одной электронной оболочкой на другую¹. Поэтому соответствующее такой области особенно заметное отличие результатов приближений Саха и ТФ (ТФП) будет наблюдаться и для других элементов, но в иных диапазонах температур. На рис. 4 это иллюстрируется на примере калорического уравнения состояния плазмы натрия. Как и для Li, для Na сравнение обсуждаемых приближений в термическом уравнении состояния дает результаты, качественно аналогичные представленным на рис. 4, и здесь не приводится.

В какой же мере приведенное на рис. 1—4 расхождение между приближениями Саха и ТФ (ТФП) свидетельствует именно о неточности последних, а не о неточности приближения Саха? Для этого сравним результаты указанных выше приближений с некоторыми точными результатами теории плазмы, полученными в рамках строгого подхода, оперирующего с разложением термодинамических величин по степеням активности [7, 8]. Эти результаты относятся к окрестности предела идеальной полностью ионизованной плазмы ядер и электронов, где помимо самого предела известен первый поправочный член, даваемый кольцевым приближением, а также следующий квадратичный по активности член, соответствующий модифицированному приближению второго группового коэффициента плазмы [7]. Частично известны также некоторые члены более высокого порядка (подробнее см. [8]).

Соответствует ли поведение термодинамических функций, даваемых приближениями ТФ и ТФП, полученным результатам? Строго говоря, в обсуждаемой сейчас конкретной реализации приближения ТФ и ТФП [1, 2] не содержится в полной мере самого этого предела. Как видно на рис. 3, 4, суммарный скачок величины $u - \frac{3}{2}pv$ равен полной энергии связи всех электронов атома, которая в приближениях ТФ, ТФП воспроизводится неточно (см., например, рис. 7 [3]). Поскольку внутренняя энергия в таблицах [2] специально сдвинута так, чтобы обеспечить при низких температурах совпадение с энергией идеального газа атомов, в пределе полной ионизации (например, при бесконечном изотермическом разрежении) потенциальная энергия оказывается отличающейся от постоянной величины, соответствующей идеальному газу ядер и электронов. Это различие особенно заметно для легких элементов, достигая ~25 и 35% для Na и ~35 и 60% для Li в приближениях ТФ и ТФП соответственно.

Таким образом, в пределе полной ионизации внутренняя энергия, даваемая приближениями ТФ и ТФП, сдвинута относительно точного значения на некоторую постоянную величину. В термическом уравнении состояния предел полной ионизации (участок $Z \approx 4$ на рис. 1, 2) в приближениях ТФ и ТФП воспроизводится правильно. Но уже первый по плотности член, описывающий отклонение от этого предела, воспроизводится в ТФ и ТФП неверно. Вместо дебаевского члена $\sim r^{-\frac{1}{2}}$ в ТФ и ТФП [1, 2] содержится отрицательный по знаку член $\sim \rho^{\frac{1}{3}}$, соответствующий взаимодействию ядра с z равномерно размazanными по объему ячейки электронами. Следует заметить, что это несоответствие обязано своим появлением не самой модели Томаса — Ферми [3], а использованию ее ячеечного варианта (см., например, [1, 2]). Главный вклад (при $z \gg 1$) в дебаевскую поправку дают корреляции между ядрами, и применима эта поправка в условиях, когда размер межчастичных корреляций (дебаевский радиус) много больше межъядерного расстояния, в то время как в используемых обычно ячеечных вариантах модели ТФ и ТФП межъядерные корреляции отсутствуют², а корреляции с участием электронов автоматически ограничены размером ячейки. В вариантах модели ТФ, где не ис-

¹ Этому переходу сопутствует заметный разрыв между величинами соответствующих потенциалов ионизации. Например, в случае лития имеем $I_1 \approx 5,4$ эВ, $I_2 \approx 75,6$ эВ.

² В [9] предложен один из вариантов приближенного учета межъядерных корреляций.

пользуется, ячеечное приближение среды [10], правильная дебаевская асимптотика в результатах содержится автоматически.

В области частичной ионизации (вдали от плазмы ядер и электронов), представляющей интерес в большинстве реальных приложений, несоответствия между приближениями Саха и ТФП, как показано на рис. 2–4, начинаются уже в «нулевом приближении» квазихимической модели — в уравнении состояния идеальной частично ионизованной плазмы. В связи с этим обсуждение соответствия приближений Саха и ТФП в поправочных членах, описывающих отклонение от этого «нулевого приближения», бессмысленно.

Таким образом, можно заключить, что предел слабонеидеальной частично ионизованной («дебаевской») плазмы вообще не содержится в результатах приближений ТФ и ТФП [1, 2], а предел идеальной полностью ионизованной плазмы ядер и электронов содержится лишь частично.

Проведенное выше сравнение касалось прежде всего тех конкретных реализаций модели Томаса — Ферми, по которым уже проведены обширные и предназначенные для практического использования расчеты [2]. Существует ряд предложений по дальнейшему уточнению приближений ТФ и ТФП [1, 2], способных заметно улучшить условия их применимости для газовой плазмы. Так, приближенный учет межъядерных корреляций [9] и переход к неячеечной модификации модели ТФ [10] могли бы заметно улучшить поведение термического уравнения состояния в окрестности предела полной ионизации. Учет нелокальности в зависимости свойств электронного газа от средней плотности электронов (переход к так называемой «квантово-статистической модели» атома [3]) заметно улучшает получающуюся в результате величину полной энергии связи электронов в атоме и тем самым калорическое уравнение состояния полностью ионизованной плазмы. Однако все эти уточнения не меняют сглаженного характера термодинамических зависимостей и поэтому, как это видно на рис. 2–4, не устраняют главного источника погрешности приближений ТФ и ТФП в применении к газовой плазме — отсутствия оболочечных эффектов. Следовательно, наиболее важным с этой точки зрения является включение в расчет так называемых «осцилляционных поправок» [11] к модели ТФ, приближенно учитывающих указанную оболочечную структуру атома и ступенчатый характер термодинамических зависимостей в газовой плазме (рис. 1–4). Форма этих поправок известна, но выполненные к настоящему времени расчеты уравнения состояния газовой плазмы ограничены и не позволяют судить о том, насколько учет этих поправок уточняет поведение термодинамических зависимостей в данной области.

Отметим, что анализ сравнительной точности приближений Саха и ТФП следует дополнить сравнением этих приближений с известными экспериментальными данными по свойствам газовой плазмы. На рис. 5 это проведено на примере плазмы Cs по результатам двух экспериментов [12, 13]. В полном согласии со сделанными выше заключениями (рис. 3, 4) неточность приближений ТФ и ТФП [2] проявляется в интервале температур, соответствующих переходу к ионизации с заполненной электронной оболочки (начало второй ионизации Cs). Заметим, что объектом ис-

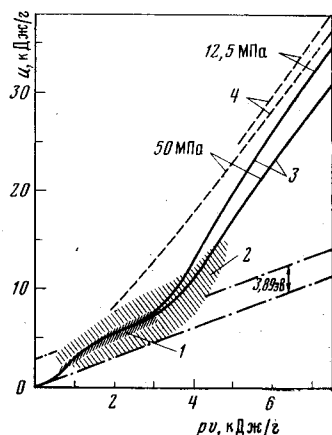


Рис. 5. Калорическое уравнение состояния плазмы цезия ($p=12,5-50$ МПа): 1 — эксперимент [12]; 2 — эксперимент [13]; 3 — расчет в приближении Саха с атомами и ионами Cs в основном состоянии; 4 — приближение ТФП

следования в экспериментах [12, 13] была плазма с уже заметной степенью неидеальности ($\Gamma \leq 1$).

Немногочисленные опытные данные, использующиеся для построения уравнения состояния газовой плазмы, в последнее время заметно дополнены результатами динамических экспериментов в плазме инертных газов и ряда металлов [14–16]. Сравнение с этими данными является предметом отдельной работы [16].

Москва

Поступила в редакцию
28.XI.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбачева Г. Ф., Ельяшевич М. А. и др. Термодинамические свойства веществ по статистической модели атома. — ТВТ, 1975, т. 13, № 1, с. 61.
2. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии. — Препринт ИПМ АН СССР № 35, М., 1975; Квантостатистические уравнения состояния вещества и ударные адиабаты. — Препринт ИПМ АН СССР, № 14, М., 1976.
3. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. В., Шпатаковская Г. В. Статистическая модель вещества. — УФН, 1975, т. 117, вып. 1, с. 3.
4. Ebeling W. Coulomb Interaction and Ionisation Equilibrium in Partially Ionised Plasmas. — Physica, 1969, v. 43, p. 293.
5. Семенов А. М., Шпильрайн Э. Э. Уравнение состояния химически реагирующего газа. — В кн.: Уравнение состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975.
6. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л. Термодинамический расчет многокомпонентной неидеальной плазмы. — В кн.: Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы / Под ред. В. М. Иевлева; М., Наука, 1976, с. 25.
7. Веденов А. А., Ларкин А. И. Уравнение состояния плазмы. — ЖЭТФ, 1959, т. 36, № 4, с. 1133.
8. Эбелинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. М.: Мир, 1978.
9. Копышев В. П. О термодинамике ядер одноатомного вещества. — Препринт ИПМ АН СССР, № 59, 1976.
10. Stewart J. S., Pyatt K. D. Lowering of Ionisation Potential in Plasma. — Astrophys. J., 1966, v. 144, № 3, p. 1203.
11. Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В. Осцилляции упругих параметров сжатого вещества. — ЖЭТФ, 1974, т. 66, № 5, с. 1828.
12. Бушман А. В., Ломакин Б. Н., Сеченов В. А. и др. Термодинамика неидеальной плазмы цезия. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 11, с. 1624.
13. Диттер И. Я., Зейгарник В. А. Уравнение состояния и проводимость сильноионизованной плазмы цезия. — ТВТ, 1977, т. 15, № 1, с. 471.
14. Грязнов В. К., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н. и др. Термодинамические свойства неидеальной плазмы аргона и ксенона. — ЖЭТФ, 1980, т. 28, № 2, с. 573.
15. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии. — ЖЭТФ, 1980, т. 78, № 2, с. 741.
16. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Фортгов В. Е. О термодинамическом описании плазмы в приближениях Саха и ТФП. — Докл. на Всес. школе по моделям механики сплошной среды, Рига, 1979.