

01;02;03;04

Расчет термодинамических величин плотных газов и слабо ионизованной плазмы с учетом трехчастичных взаимодействий

© А.И. Вовченко, И.А. Муленко, В.Б. Соловей

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, 327018 Николаев, Украина

(Поступило в Редакцию 2 сентября 1997 г.)

Развита модель уравнения состояния плотного газа и неидеальной плазмы в приближении трехчастичных взаимодействий. Дан расчет приведенного третьего вириального коэффициента для ряда сферически симметричных парноаддитивных потенциалов взаимодействия нейтральных и заряженных частиц. Построена его температурная зависимость для различных потенциалов. Выполнен численный расчет плотности и состава плазмы ряда чистых веществ.

Для повышения точности расчета термодинамических величин многокомпонентного неидеального газа и многокомпонентной плазмы высокой плотности, как правило, требуется учитывать высшие приближения в вириальном разложении термодинамических функций по степеням плотности. Основная задача сводится при этом к расчету высших вириальных коэффициентов. Вычисление термодинамических величин газа и плазмы в приближении второго, третьего и т.д. вириальных коэффициентов сопровождается учетом взаимодействий частиц соответствующей кратности [1]. Подобные расчеты выполнялись в ряде работ [2,3]. Полученные в указанных работах результаты теоретических расчетов вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для паров щелочных металлов.

При вычислении термодинамических величин частично ионизованной плазмы, содержащей большое число сортов частиц, приходится сталкиваться с проблемой расчета вириальных коэффициентов для различных потенциалов, описывающих как взаимодействие между нейтральными частицами одного и того же или различных сортов, так и взаимодействие нейтральных частиц с заряженными. Поправки на взаимодействие свободных зарядов при этом удобно вычислять методом корреляционных функций.

Целью настоящей работы является расчет термодинамических функций и состава плотных газов и слабо ионизованной атомарно-молекулярной плазмы некоторых чистых веществ в приближении трехчастичных взаимодействий между всеми сортами нейтральных и заряженных частиц.

Расчет высших вириальных коэффициентов обычно выполняется в рамках метода групповых интегралов Майера [14]. Так, третий вириальный коэффициент имеет вид [4]

$$C(T) = -\frac{2}{3}\beta_2 N^2, \quad (1)$$

где N — число частиц в газе, величина β_2 , называемая вторым неприводимым групповым интегралом, опреде-

ляется выражением

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \iint_{VV} f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \quad (2)$$

где $f(r) = \exp(-U(r)/T) - 1$ — функция Майера; $U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, находящихся на расстоянии r ; T — температура газа (плазмы) в энергетических единицах.

Интегралы вида (2) не вычисляются аналитически даже в простейших случаях — парноаддитивных сферически симметричных потенциалов. Прямой численный расчет по (2) требует больших затрат машинного времени либо выполняется с некоторой потерей точности, обусловленной выбором того или иного способа ограничения области интегрирования [2,3].

Задача вычисления третьего вириального коэффициента значительно упрощается при использовании фурье-

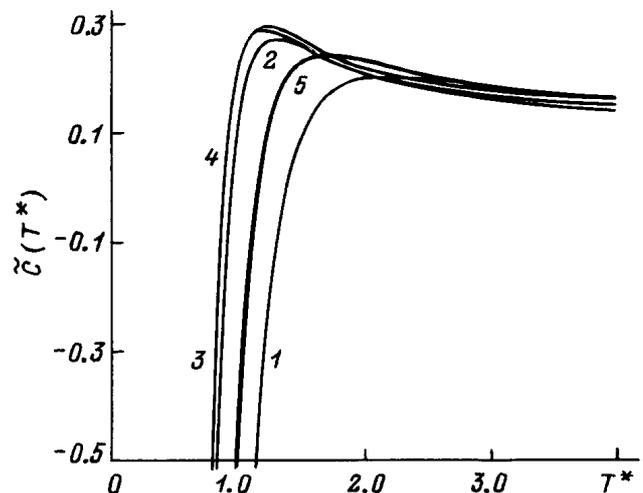


Рис. 1. Зависимость приведенного третьего вириального коэффициента от температуры для различных потенциалов межчастичного взаимодействия. 1, 2 — потенциал Леннарда-Джонса 12-4, 12-6; 3, 4 — потенциал [5] при $\alpha = 13.5$ и 12; 5 — потенциал Леннарда-Джонса для конфигурации II.

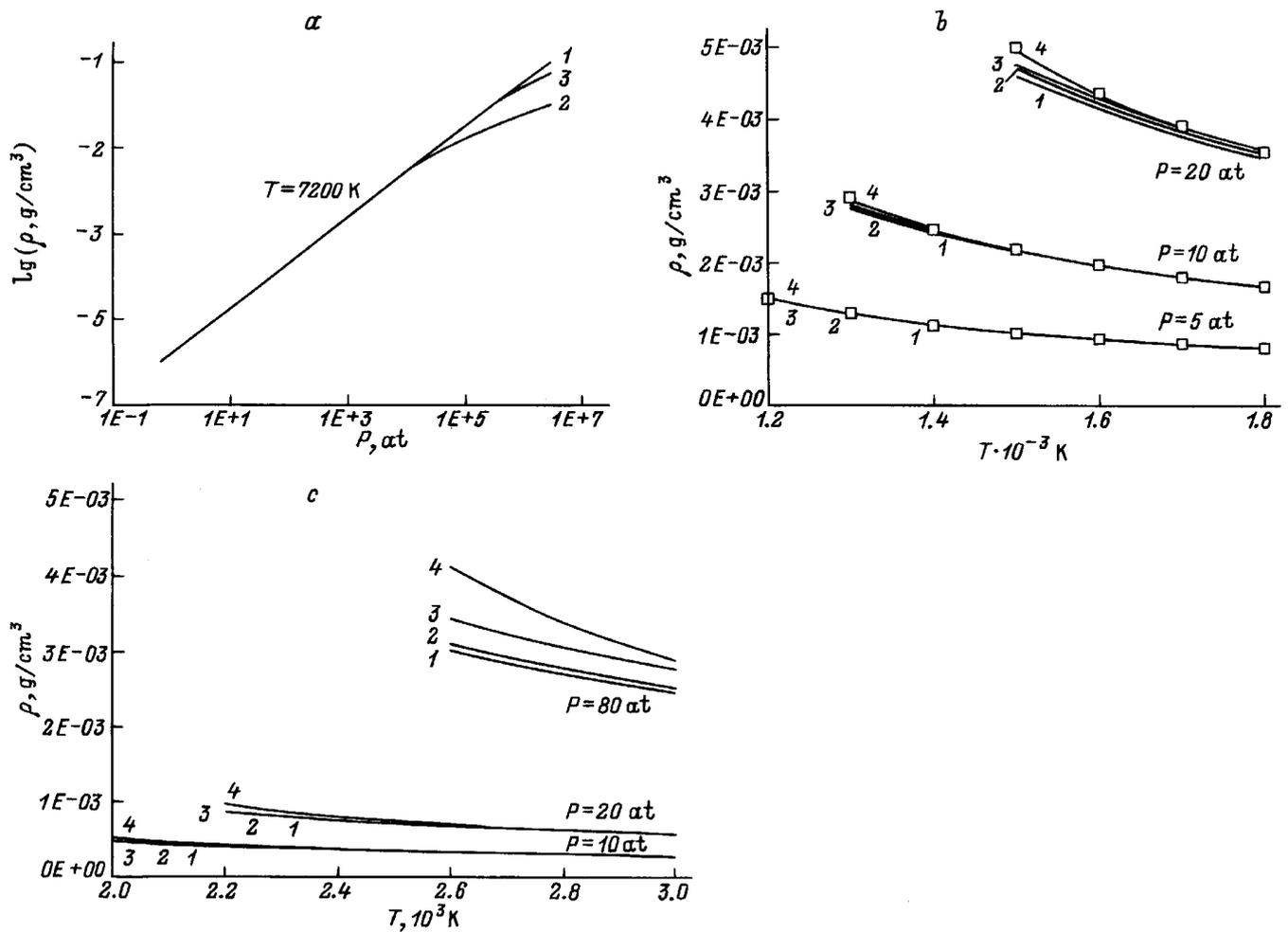


Рис. 2. Зависимость плотности плазмы некоторых веществ от давления и температуры для различных моделей. *a* — водород: 1 — модель идеального газа, 2 — работа [11], 3 — данная работа; *b* — натрий: 1 — модель идеального газа, 2 — приближение двухчастичных взаимодействий [9], 3 — данная работа, 4 — работа [2], □ — эксперимент [10]; *c* — литий: 1 — модель идеального газа, 2 — приближение двухчастичных взаимодействий [9], 3 — данная работа, 4 — работа [3].

преобразования [5]

$$C(T) = -\frac{4\pi}{3}(2\pi)^{3/2}N^2 \int_0^\infty dk k^2 [\tilde{f}(k)]^3. \quad (3)$$

Фурье-образ функции Майера $\tilde{f}(k)$ вычисляется по формуле

$$\tilde{f}(k) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}k} \int_0^\infty r \sin(kr) f(r) dr. \quad (4)$$

В результате применения процедуры преобразования Фурье шестикратный интеграл (2) сводится к двойному, что приводит к значительной экономии машинного времени. Расчет третьего вириального коэффициента проводился по формулам (3), (4) для потенциалов Леннарда-Джонса [6]. Использованы потенциалы 12-6 и 12-4, характерные для взаимодействия между нейтральными

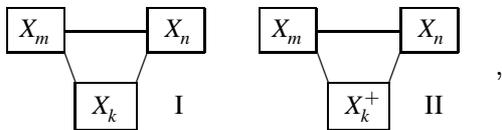
частицами и нейтральных частиц с заряженными соответственно. Температурные зависимости приведенного третьего вириального коэффициента

$$\tilde{C}(T^*) = C(T^*) / \left(\frac{2}{3} \pi N_A r_m^3 \right)^2$$

для различных потенциалов межчастичного взаимодействия приведены на рис. 1 ($T^* = T/\epsilon$, N_A — число Авогадро). Помимо потенциалов Леннарда-Джонса представлен также потенциал ехр-6 [5] при различных значениях подгоночного параметра α , для которого имеются данные в литературе [5,7,8]. Расчеты проводились в интервале значений приведенной температуры $T^* = 0.2 \dots 10^3$. Расширение области интегрирования в [3] вблизи особой точки $r = 0$ позволило повысить точность расчета $C(T)$ по сравнению с данными работы [5] при низких температурах и расширить температурный интервал до значения $T^* = 0.2$.

Рассмотрим теперь многокомпонентную плазму, содержащую M сортов частиц. Взаимодействия между заряженными частицами учтем в дебаевском приближении, считая при этом, что ионы, возникающие при ионизации многоэлектронных атомов и молекул, имеют отличные от нуля собственные линейные размеры (ионный кор). Взаимодействия с участием нейтральных частиц учтем в приближении третьего вириального коэффициента. С целью сохранения интерполяционных свойств уравнения состояния в околоскритической области для второго вириального коэффициента любой пары взаимодействующих нейтральных, а также нейтральной и заряженной частиц будем использовать приближение Ван-дер-Ваальса. Электронную компоненту будем считать слабо вырожденной.

При вычислении вкладов трехчастичных взаимодействий будем учитывать следующие конфигурации:



где X — символ химического элемента; $n, m, k = 1, 2$.

Поправка к свободной энергии обусловленная трехчастичными взаимодействиями в многокомпонентной плазме, будет иметь вид

$$F_3 = -TV \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i^3 C_{iii} - \frac{3}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ (j \neq i)}}^M \sum_{j=1}^M n_i n_j C_{ijj} - 3 \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=i+1}^{M-1} \sum_{k=j+1}^M n_i n_j n_k C_{ijk} \right\}. \quad (5)$$

С учетом вычисленного ранее нами в [9,10] выражения для свободной энергии многокомпонентной плазмы в приближении парных взаимодействий окончательно получим

$$F = -TV \left\{ \sum_{i=1}^M n_i \ln \frac{eZ_i}{n_i} \left[1 - \sum_{j=1}^M n_j b_{ij} \right] + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^M n_i \times \sum_{j=1}^M n_j a_{ij} - \frac{n_e^2 \lambda_e^3}{27/2} + \frac{e^2}{3T} \sqrt{\frac{4\pi e^2}{T}} \left[\sum_{i=1}^M n_i z_i^2 \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} \sqrt{\frac{4\pi e^2}{T}} \frac{\sum_{i=1}^M n_i z_i^2 \sum_{j=1}^M n_j z_j^2 r_{ij}}{\left[\sum_{i=1}^M n_i z_i^2 \right]^{3/2}} \right\} \right\} + F_3. \quad (6)$$

Если известна свободная энергия плазмы, то легко получить выражения для всех остальных ее термодинамических функций, а также уравнение состояния и систему уравнений ионизационного и химического равновесия построив таким образом замкнутую термодинамическую модель.

В рамках развитой модели уравнения состояния неидеальной плазмы выполнен массовый расчет термодинамических функций и состава плазмы ряда чистых веществ: водорода, кислорода, азота, паров щелочных металлов, паров воды и т.д. Для примера на рис. 2, а-с приведены результаты расчетов плотности плазмы водорода, лития и натрия. Дается сравнение с результатами теоретических расчетов ряда известных работ [2,3,10], полученными в рамках различных модельных представлений, а также с данными экспериментов [11]. При высоких давлениях наблюдается заметное отклонение от модели идеального газа. Наряду с процессами термической ионизации и диссоциации существенно возрастает роль ионизации и диссоциации давлением.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [2] Семенов А.М. // ДАН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 866–869.
- [3] Кригер В.А., Лукин В.Ю., Семенов А.М. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 3. С. 482–484.
- [4] Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. ГЭИ, 1948.
- [5] Беккер М.Б., Турчинская Л.С. // ТВТ. 1987. Т. 25. № 5. С. 1012–1014.
- [6] Мейсон С., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.
- [7] Bergeon R. // Res. CNRS. 1958. Vol. 9. P. 171.
- [8] Bergeon R., Ceshino F., Hennebutte L. // Vobar B. Compt. Rend. 1955. Vol. 240. N 12. P. 1320.
- [9] Быков Ю.А., Гроднов В.М., Муленко И.А., Хомкин А.Л. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 6. С. 853–866.
- [10] Saumon D., Chabrier G. // Phys. Rev. A. 1992. Vol. 46. N 4. P. 2084–2100.
- [11] Stone J.R., Ewing C.T., Spam J.R. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1966. Vol. 11. N 3. P. 309.