Лекция 3.
Определение состава равновесной плазмы. Уравнения ионизационного равновесия.

Цель. Описать методы определения состава плазмы

Наиболее естественный способ создания плазмы состоит в том, чтобы нагреть газ до высокой температуры. При этом частицы газа, обладая высокой кинетической энергией, при столкновениях с нейтральными атомами срывают электроны с атомных орбит, газ ионизуется и возникает смесь нейтральных частиц, ионов разной кратности заряда и электронов. Такая частично ионизованная плазма может существовать даже вблизи энергопоглощающих стенок высокотемпературных термоядерных реакторов, например, токамаков, хотя в центре таких установок температура достигает $10^8 K$. И наглядный космический пример. Наше Солнце имеет на поверхности температуру $\approx 5800K$, при этом соответствующая степень ионизации водорода всего $\approx 0{,}1\%$.

Ясно, что степень ионизации газа зависит от температуры и концентрации исходного газа, но как? Универсальный ответ можно дать, если предположить, что нагретый ионизованный газ находится в термодинамически равновесном состоянии. При этом можно воспользоваться методами статистической физики и рассмотреть процесс ионизации как химическую реакцию, потребовав минимума термодинамического потенциала в состоянии равновесия.

Рассмотрим систему электронов, ионов и атомов водорода, в которой происходят реакции ионизации электронным ударом:

$$A_0 + e^- \Leftrightarrow i^+ + e^- + e^- \tag{3.1}$$

Свободная энергия, так же как и другие термодинамические величины, является функцией от числа частиц каждого сорта:

$$F = F(T, V, N_i^*, N_e^*, N_0^*) \tag{3.2}$$

Здесь N_i^*, N_e^*, N_0^* - числа свободных ионов, свободных электронов и свободных атомов соответственно. Суммарное число электронов (ионов), как свободных, так и связанных, обозначим $N_e(N_i)$. Эти величины связаны следующими соотношениями:

$$N_e = N_e^* + N_0^*, \quad N_i = N_i^* + N_0^*, \quad N^*{}_e = N_i^*; \quad N_0 = N_i \tag{3.3}$$

Суммарные числа N_e, N_i в данной системе являются постоянными величинами, а N_0^*, N_i^*, N_e^* вследствие реакции ионизации – переменными.

В термодинамическом равновесии свободная энергия как функция чисел частиц должна иметь минимум, т.е.

$$\frac{\partial F}{\partial N_i^*}\delta N_i^* + \frac{\partial F}{\partial N_e^*}\delta N_e^* + \frac{\partial F}{\partial N_0^*}\delta N_0^* = 0 \tag{3.4}$$

Из (2.3) следует, что $\delta N_0^* = -\delta N_e^* = -\delta N_i^*$, поэтому получаем

$$\frac{\partial F}{\partial N_i^*} + \frac{\partial F}{\partial N_e^*} = \frac{\partial F}{\partial N_0^*} \tag{3.5}$$

Используя определение химического потенциала

$$\mu_k^* = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k^*}\right)_{T,V}, \tag{3.6}$$

получаем уравнение, представляющее собой условие равновесия:

$$\mu_i^* + \mu_e^* = \mu_0^* \tag{3.7}$$

По определению для систем идеальных частиц химический потенциал имеет следующую форму:

$$\mu_k^* = \mu_k^*(T) + k_B T \ln n_k^* \quad , \tag{3.8}$$

где n_k^* -концентрация к-й компоненты.

Подставляя (3.8) в уравнение (3.7), получаем уравнение Саха:

$$\frac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = \exp\left[\frac{1}{k_B T}(\mu_i^{(0)} + \mu_e^{(0)} - \mu_0^{(0)})\right] = K(T) \tag{3.9}$$

Величина *К(Т)* называется константой равновесия. Из элементарной больцмановской статистики известно, что $\mu_k^{(0)}$ связана со статистической суммой по внутренним состояниям U_k следующим образом:

$$\mu_k^{(0)} = -k_B T\left(\ln U_k(T,V)\frac{1}{\Lambda_k^3}\right) \tag{3.10}$$

$$U_k = \sum_s \exp\left[-\frac{E_s}{k_B T}\right] g_s, \tag{3.11}$$

$$\Lambda_k = h / \sqrt{2\pi m k_B T} \tag{3.12}$$

Здесь суммирование распространено на весь спектр внутренних энергетических состояний частицы k-го сорта, а g_s характеризует степень вырождения s –го энергетического уровня (статистический вес).

Состояние с полным моментом J имеет статистический вес

$$g = 2J + 1 \tag{3.13}$$

Таким образом, для свободного электрона с квантовыми числами $l=0$ и $s=1/2$ внутренняя сумма по состояниям $U_e=2$. Закон действующих масс тогда имеет вид

$$\frac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = \Lambda^3 \frac{U_0(T)}{2U_i(T)}, \tag{3.14}$$

$$\Lambda = h / \sqrt{2\pi m_e k_B T}\sqrt{\frac{m_0}{m_i}} \approx h / \sqrt{2\pi m_e k_B T} \tag{3.15}$$

В большинстве случаев ион находится в основном состоянии и возможно разделение атомной статистической суммы. Если предположить полное вырождение уровней энергии по спину и магнитному квантовому числу, то получим

$$U_0(T) = 2U_i(T)\sigma(T), \tag{3.16}$$

$$\sigma(T) = \sum_{sl}(2l+1)\exp(-E_{sl} / k_B T) \tag{3.17}$$

В этом случае закон действующих масс имеет вид

$$\frac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = \Lambda^3 \sigma(T) = K(T) \tag{3.18}$$

Выражение (3.14) можно обобщить для случая многократной ионизации атомов не водородной плазмы.

Для плазмы в состоянии термодинамического равновесия отношение концентраций любых i- и $(i+1)$- кратно ионизованных атомов (ионов) одного и того же элемента подчиняется уравнению Саха

$$\frac{n_i^*}{n_e^* n_{i+1}^*} = \Lambda^3 \frac{U_i(T)}{2U_{i+1}(T)} \tag{3.19}$$

В этих уравнениях:

n_e^* -плотность свободных электронов,

n_i^* -плотность i- кратно ионизованных атомов, например $i=0$ для нейтральных атомов, $i=1$ для однократно ионизованных частиц и т.д.,

n^*_{i+1}-плотность $(i+1)$ –кратно ионизованных атомов,

$U_i\ (T)$ -статистическая сумма i- кратно ионизованных атомов,

$U_{i+1}(T)$ -статистическая сумма (i+1)-кратно ионизованных атомов.

Отметим, что все энергии отсчитываются от нулевой энергии E=0 свободного покоящегося электрона, т.е. все энергии связи отрицательны. Рассмотрим теперь сумму по состояниям σ для водородной плазмы. Тогда имеем

$$E_s = -\frac{I}{s^2}, \quad I = \frac{me^4}{2\hbar^2}, \qquad \sigma(T) = \sum_{s=0}^{\infty} s^2 \exp(I/s^2) \tag{3.20}$$

Очевидно, что сумма расходится. Расходится она также и в случае щелочных металлов:

$$\sigma(T) = \sum_{sl} (2l+1)\exp(-E_{sl}/k_B T), \tag{3.21}$$

так как высшие энергетические уровни для любого атома являются водородоподобными:

$$E_{sl} \to -\frac{I}{s^2} \quad \text{при} \quad s \to \infty$$

Все процедуры, устраняющие расходимость, основываются на введении в статистическую сумму весовых множителей w_{sl}:

$$\sigma(T) = \sum_{sl} w_{sl}(2l+1)\exp(-\beta E_{sl}) \tag{3.22}$$

Основное свойство весовых множителей состоит в том, что верхние энергетические уровни обрезаются:

$$w_{sl} \to 0 \quad \text{при} \quad s \to \infty \tag{3.23}$$

Как упоминалось выше, существует несколько возможностей выбора этого весового множителя. Одним из наиболее часто выбираемых вариантов весового множителя для водородоподобных состояний является статистическая сумма Планка-Бриллюэна-Ларкина (ПБЛ):

$$w_s = 1 - e^{\beta E_s} + \beta E_s e^{\beta E_s}, \tag{3.24}$$

$$K(T) = \Lambda^3 \sum_{s=1} s^2 \left[e^{-\beta E_s} - 1 + \beta E_s \right] \tag{3.25}$$

Выражение (2.25) сходится, так как первые расходящиеся члены разложения Тейлора исключаются. Эффективное максимальное квантовое число при таком выборе соответствует условию

$$E_{s\max} \approx -k_B T \tag{3.26}$$

Тогда, если ограничиться первым слагаемым в статистической сумме (3.21), получим так называемое уравнение Саха. Запишем систему ионизационных уравнений водорода, включающей в себя уравнение Саха и уравнения, вытекающих из условий квазинейтральности и сохранения числа всех ядер:

$$\begin{cases} \dfrac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = \Lambda^3 \exp(I/k_B T) \\ n^*_i = n^*_e \\ n^*_0 + n^*_i = n_0 \end{cases} \tag{3.27}$$

Уравнение Саха (2.27) может быть применено для расчета состава высокотемпературной идеальной плазмы водорода. Определим степень ионизации α как отношение числа свободных электронов к полному числу электронов:

$$\alpha = n_e^* / n_e \tag{3.28}$$

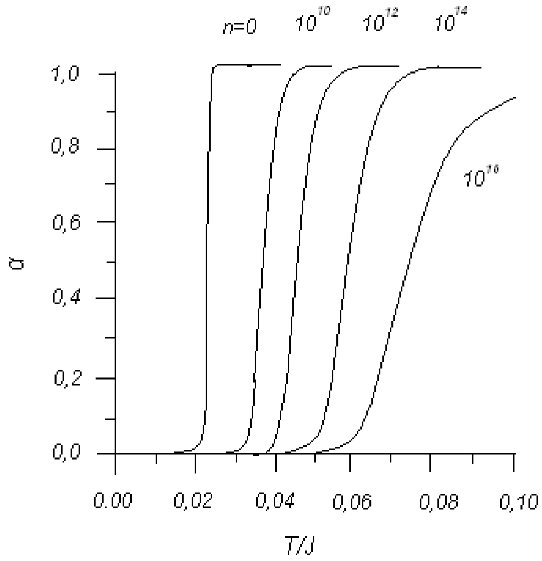

Рис. 3.1. Степень ионизации термодинамически равновесной водородной плазмы при различных значениях плотности (указаны на рисунке в единицах см$^{-3}$).

Качественная зависимость $\alpha(T)$ имеет вид, изображенный на рис. 3.1. При малых температурах α равно нулю, при больших – единице, а переход плавно осуществляется при некоторой температуре T_*. На первый взгляд, могло бы показаться, что T_* должно по порядку величины равняться энергии ионизации I. При этом средней кинетической энергии частиц как раз хватает, чтобы осуществить ионизацию. На самом деле оказывается, что $T_* << I$.Это связано с тем, что перед экспонентой в (3.28) стоит очень маленький множитель, равный по порядку величины кубу отношения длины волны де Бройля электронов в $\hbar/(mT)^{1/2}$ к среднему расстоянию между частицами $n^{-1/3}$.

Обсудим теперь, какую ошибку мы сделали, пренебрегая уровнями, соответствующими возбуждённым состояниям в атоме водорода. Поскольку, как мы установили, ионизация происходит при $T << I$, а расстояние от основного до первого возбуждённого уровня равно $\frac{3}{4}I$, то вероятность электрону перейти даже в первое возбуждённое состояние, пропорциональная $\exp\left[-\frac{3}{4}I/T\right]$, очень мала. Другими словами, электрон «предпочитает» перейти в непрерывный спектр, вместо того чтобы «сесть» на следующий уровень. Причина такого поведения заключается в том, что количество уровней в непрерывном спектре очень велико, и хотя вероятность находится на каждом из них относительно мало, суммарная вероятность попасть на какой-то уровень непрерывного спектра оказывается значительной.

В области неидеальной низкотемпературной или (и) плотной плазмы необходимо учитывать коллективные эффекты, которые приводят к снижению потенциала ионизации (ионизация давлением). Рассмотрим основные понятия термодинамической теории ионизационного равновесия, учитывающей взаимодействие между частицами.

Химический потенциал в любой неидеальной плазме наряду с идеальной составляющей содержит также добавочный вклад, обусловленный взаимодействием, т.е.

$$\mu_K^* = \mu_K^0(T) + k_B T \ln n_K^* + (\mu_K^*)^{\text{int}} \tag{3.29}$$

Простейшим приближением является приближение Дебая-Хюккеля, в котором

$$(\mu_K^*)^{\text{int}} = -\frac{Ze^2}{2r_D} \tag{3.30}$$

Определим теперь снижение ионизации в дебаевском приближении как

$$\Delta I = -\frac{Ze^2}{r_D} \tag{3.31}$$

и найдем уравнение Саха для неидеальной плазмы

$$\frac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = K(T)\exp(\Delta I / k_B T) = K_{eff} \tag{3.32}$$

Очевидно, что система обладает связанными состояниями, пока существуют отрицательные собственные значения уравнения Шредингера. В системах с кулоновским взаимодействием существование связанных состояний ограничено экранированием. При условии

$$r_D \le a_0 \tag{3.33}$$

Связанных состояний не существует, т.е. K_{eff} обращается в нуль при $r_D < a_0$. Тогда получаем систему уравнений Саха для водорода в следующей форме:

$$\begin{cases} \dfrac{n_0^*}{n_e^* n_i^*} = K_{eff} \\ n^*{}_i = n^*{}_e \\ n^*{}_0 + n^*{}_i = n_0 \end{cases}, \tag{3.34}$$

где

$$K_{eff} = \begin{cases} K(T)\exp(-\beta e^2/(2r_D)), & r_D \ge a_0, \\ 0, & r_D < a_{0.} \end{cases} \tag{3.35}$$

На рисунке 3.2 представлены зависимости концентраций ионов и свободных электронов неидеальной плазмы алюминия, рассчитанные в приближении Дебая-Хюккеля.

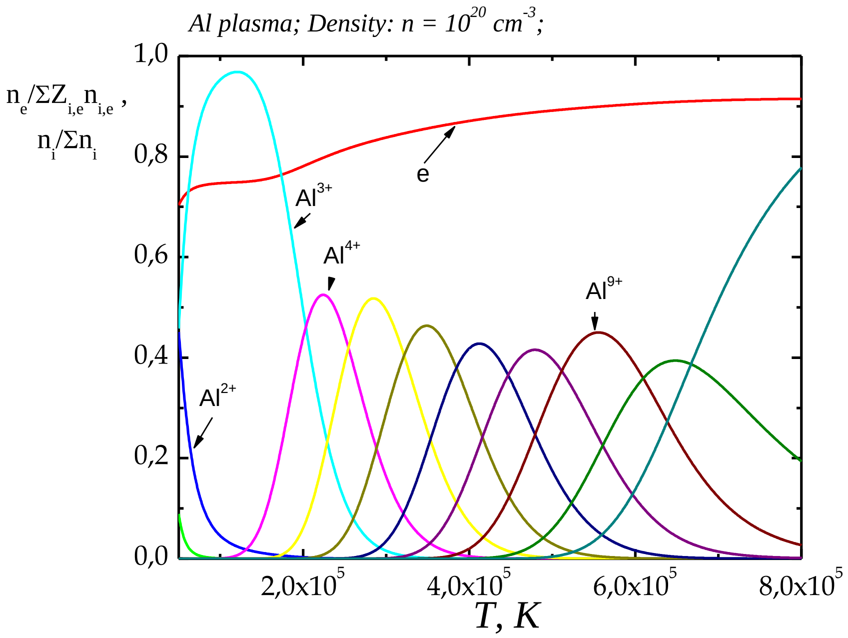

Рисунок 3.2 Зависимости относительных концентраций ионов алюминия разной кратности от температуры, вычисленные в предположении термодинамического равновесия..

Литература:

1. Биберман Л.М.. Воробьев В.С.. Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982.
2. Митчнер М.. Кругер Ч. Частично ионизованные газы. М.: Мир. 1976.
3. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 1961.
4. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1978.
5. Мэзон Е., Вандерслайс Дж. Атомные и молекулярные процессы. п.р. Бейтса. М.:Мир, 1964.
6. Месси Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновеия. М., 1971.
7. Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М.. Квантовая механика. М.: Наука,1974.
8. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомизд., 1968.
9. Эбелинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле 1979г., с.50-52.