с уменьшением T суммой по дискретным уровням. Дискретные уровни, однако, могут и отсутствовать вовсе; тогда вириальный коэффициент будет зависеть от температуры по степенному закону (если учесть, что при $p \to 0$ амплитуда рассеяния стремится к постоянному пределу, то легко найти, что при достаточно низких температурах B будет определяться в основном членом $B_{\text{обм}}$).

Отметим, что в случае слабого взаимодействия, когда столкновения частиц могут быть описаны борновским приближением, амплитуда рассеяния мала, и третий член в (77,6), квадратичный по этой амплитуде, может быть опущен. При слабом взаимодействии отсутствуют связанные состояния, а потому отсутствует и первый член в (77,6). Используя известное выражение для амплитуды рассеяния $f(0)$ в борновском приближении, пропорциональное интегралу $\int U_{12} r^2 dr$, легко убедиться в том, что выражение для F в точности совпадает с формулой (32,3) (без квадратичного члена), как и должно было быть в этом случае.

Задача

В квазиклассическом случае определить квантовую поправку (порядка $\hbar^2$) в вириальном коэффициенте $B(T)$ одноатомного газа.

Решение. Поправка к классической свободной энергии дается формулой (33,15). Учитывая, что в данном случае осуществляется лишь парное взаимодействие атомов и что U_{12}—функция только расстояния между атомами, найдем

$$B_{\text{кв}} = \frac{\pi\hbar^2}{6mT^3} \int_0^\infty \left(\frac{dU_{12}}{dr}\right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2 dr.$$

Это выражение представляет собой поправку к основному, классическому значению, даваемому формулой (74,5). Отметим, что $B_{\text{кв}} > 0$.

§ 78. Термодинамические величины классической плазмы

Изложенный в § 75 метод вычисления термодинамических величин неидеального газа заведомо непригоден для газа, состоящего из заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, так как в этом случае входящие в формулы интегралы расходятся. Поэтому такой газ требует особого рассмотрения.

Рассмотрим полностью ионизованный газ (*плазма*). Заряды его частиц будем обозначать посредством $z_a e$, где индекс a отличает различные сорта ионов (e — элементарный заряд, z_a — положительные и отрицательные целые числа). Пусть далее n_{a0} есть число ионов a-го сорта в единице объема газа. Газ в целом, разумеется, электрически нейтрален, т. е.

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \qquad (78,1)$$

Будем считать, что газ слабо отклоняется от идеальности. Для этого во всяком случае необходимо, чтобы средняя энергия кулоновского взаимодействия двух ионов ($\sim (ze)^2/r$, где $r \sim n^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами) была мала по сравнению со средней кинетической энергией ионов ($\sim T$). Таким образом, должно быть $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$ или

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2e^2}\right)^3. \qquad (78,2)$$

Ввиду электронейтральности плазмы среднее значение энергии кулоновского взаимодействия ее частиц, если бы все они были равномерно распределены в пространстве независимо друг от друга, обратилось бы в нуль. Поэтому первые поправки в термодинамических величинах плазмы (по сравнению с их значениями в идеальном газе) возникают только при учете корреляции между положениями различных частиц. С целью напоминать об этом обстоятельстве, будем называть эти поправки *корреляционными*.

Начнем с определения поправки $E_{\text{корр}}$ в энергии плазмы. Как известно из электростатики, энергия электрического взаимодействия системы заряженных частиц может быть написана в виде половины суммы произведений зарядов на потенциалы поля, создаваемого в точках их нахождения всеми остальными зарядами. В данном случае

$$E_{\text{корр}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \varphi_a, \qquad (78,3)$$

где φ_a — потенциал поля, действующего на ион a-го сорта со стороны остальных зарядов. Для вычисления этих потенциалов поступим следующим образом[1]).

Каждый из ионов создает вокруг себя некоторое (в среднем сферически-симметричное) неравномерно заряженное *ионное облако*. Другими словами, если выбрать какой-либо из ионов в газе и рассматривать плотность распределения остальных ионов относительно данного, то эта плотность будет зависеть только от расстояния r от центра. Обозначим плотность распределения ионов (a-го сорта) в этом ионном облаке посредством n_a. Потенциальная энергия каждого иона a-го сорта в электрическом поле вокруг данного иона есть $z_a e\varphi$, где φ — потенциал этого поля. Поэтому, согласно формуле Больцмана (38,6), имеем

$$n_a = n_{a0} \exp\left(-\frac{z_a e\varphi}{T}\right). \qquad (78,4)$$

[1]) Излагаемый метод был применен *Дебаем* и *Хюккелем* для вычисления термодинамических величин сильных электролитов (*P. Debye, E. Hückel*, 1923).

Постоянный коэффициент положен равным n_{a0}, так как вдали от центра (где $\varphi \longrightarrow 0$) плотность ионного облака должна переходить в среднюю ионную плотность в газе.

Потенциал φ поля в ионном облаке связан с плотностью зарядов в нем (равной $\sum ez_a n_a$) электростатическим уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \tag{78,5}$$

Формулы (78,4—5) составляют вместе систему уравнений *самосогласованного* электрического поля электронов и ионов.

При сделанном нами предположении об относительной слабости взаимодействия ионов энергия $ez_a\varphi$ мала по сравнению с T, и формулу (78,4) можно написать приближенно в виде

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T}\varphi. \tag{78,6}$$

Подставив это выражение в (78,5) и имея в виду условие (78,1) нейтральности газа в целом, получим уравнение

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = 0, \tag{78,7}$$

где введено обозначение

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{a0} z_a^2. \tag{78,8}$$

Величина $\varkappa$ имеет размерность обратной длины.

Центрально-симметричное решение уравнения (78,7) есть

$$\varphi = \mathrm{const} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

В непосредственной близости от центра поле должно переходить в чисто кулоновское поле данного заряда (величину которого обозначим как $z_b e$). Другими словами, при достаточно малых r должно быть $\varphi \approx ez_b/r$; поэтому надо положить $\mathrm{const} = z_b e$, так что искомое распределение потенциала дается формулой

$$\varphi = ez_b \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{78,9}$$

Отсюда видно, кстати, что поле становится очень малым на расстояниях, больших по сравнению с $1/\varkappa$. Поэтому длину $1/\varkappa$ можно рассматривать как определяющую размеры ионного облака, создаваемого данным ионом (ее называют также *дебаевским радиусом*). Все производимые здесь вычисления, конечно, предполагают, что этот радиус велик по сравнению со средними расстояниями между ионами (это условие совпадает, очевидно, с условием (78,2)).

Разлагая потенциал (78,9) в ряд при малых $\varkappa r$, найдем

$$\varphi=\frac{ez_b}{r}-ez_b\varkappa+\ldots$$

Опущенные члены обращаются при $r=0$ в нуль. Первый член есть кулоново поле самого данного иона. Второй же член есть, очевидно, потенциал, создаваемый всеми остальными ионами облака в точке нахождения данного иона; это и есть та величина, которая должна быть подставлена в формулу (78,3): $\varphi_a=-ez_a\varkappa$.

Таким образом, мы получаем следующее выражение для корреляционной части энергии плазмы:

$$E_{\text{корр}}=-\frac{V}{2}\varkappa e^2\sum_a n_{a0}z_a^2=-Ve^3\sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(\sum_a n_{a0}z_a^2\right)^{3/2},\qquad(78,10)$$

или, вводя полные числа различных ионов в газе $N_a=n_{a0}V$:

$$E_{\text{корр}}=-e^3\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}.\qquad(78,11)$$

Эта энергия обратно пропорциональна квадратному корню из температуры и из объема газа.

Интегрируя термодинамическое соотношение $\frac{E}{T^2}=-\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}$, можно найти из $E_{\text{корр}}$ соответствующую добавку к свободной энергии:

$$F=F_{\text{ид}}-\frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}\qquad(78,12)$$

(постоянную интегрирования надо положить равной нулю, так как при $T\to\infty$ должно быть $F=F_{\text{ид}}$). Отсюда давление

$$P=\frac{NT}{V}-\frac{e^3}{3V^{3/2}}\sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}.\qquad(78,13)$$

где $N=\sum N_a$. Термодинамический потенциал Φ можно получить из F с помощью теоремы о малых добавках (как это было сделано и в § 74), т. е. рассматривая второй член в (78,12) как малую добавку к $F_{\text{ид}}$ и выразив ее с нужной точностью через переменные P и T[1]):

$$\Phi=\Phi_{\text{ид}}-\frac{2e^3}{3T}\left(\frac{\pi P}{N}\right)^{1/2}\left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}.\qquad(78,14)$$

[1]) Для перехода от (78,11) к (78,12) такой способ не мог быть применен, поскольку энергия (78,11) не была выражена через необходимые для этого переменные S и V.