

$$K = \beta k_B T / h \exp(-\Delta G^\ddagger / RT),$$

$$\Delta S = \Delta H - T\Delta S,$$

где T – абсолютная температура; k_B , h – постоянные Больцмана и Планка; β – трансмиссионный коэффициент ($\beta \leq 1$); ΔG^\ddagger – изменение свободной энергии в переходном состоянии. Необходимо учитывать, что все термодинамические расчеты, основанные на квантовой теории, проводятся для состояния идеального газа, поскольку для конденсированных фаз теория не разработана.

На рис. 4 приведена температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса для трех конформеров.

Из рис. видно, что в интервале 25–26 °С прямые ΔG пересекаются. Это означает, что в этой точке система находится в равновесии между тремя конформациями. При более низких температурах преобладает конформация с торсионным углом 60°, а при более высоких – с углом 180°. Из рис. 1 видно, что этому переходу соответствует поглощение энергии ~2 ккал/моль. Пик на экспериментальной кривой зависимости теплоемкости от температуры обусловлен именно этим поглощением энергии, связанным с конформационным переходом.

УДК 533.9

А. Е. ДАВЛЕТОВ

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНОРМИРОВКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ В ФИЗИКЕ ПЛАЗМЫ

(Представлена академиком НАН РК Ф. Б. Баимбетовым)

Предложена элементарная теория перенормировки взаимодействия частиц в плазменноподобной среде, основанная на простых равновесных свойствах функции распределения и, таким образом, получено обобщенное уравнение Больцмана–Пуассона для потенциальной энергии взаимодействия двух частиц в присутствии третьей.

Начиная с середины XX века проблема осуществления управляемого термоядерного синтеза стимулировала развитие плазменных исследований по всем возможным направлениям. Было обнаружено, что плазма обладает рядом уникальных свойств, позволяющих считать ее новым, четвертым состоянием вещества. Эта особенность обусловлена электромагнитным взаимодей-

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М., 1983.
2. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1960.
3. Кларк Т. Компьютерная химия. М., 1990. 384 с.
4. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М., 1979. 296 с.
5. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., 1973. 416 с.
6. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982. 456 с.

Резюме

Гиббстың еркін энергиясы 300 К температурасы шамасында үшеуден артық тұрақты конформер үшін бірдей екендігі квантмеханикалық негіздегі есептен көрінген. Жылу сыйымдылығы ағысы осы нүктеде конформациялық өтумен беріледі.

Summary

It is shown that on the basis of the quantum-mechanical calculations Gibb's free energies are the same for three most stable conformers in the neighbourhood of 300 L temperature. The jump of the heat capacity is caused by conformational transition in this point.

Поступила 3.05.07г.

концепции парных столкновений и взаимодействий, становится необходимым последовательный учет среды как реагента или посредника, реализующего эффективное взаимодействие. В связи с этим в теории плазмы как инструменте, совершенно необходимом для понимания протекающих в ней процессов, существенную роль играют так называемые псевдопотенциалы, сильно зависящие от характеристик самой среды. Подобные эффективные потенциалы взаимодействия могут учитывать как квантово-механические эффекты [1, 2], так и коллективные явления, приводящие к экранировке [3, 4]. В последние годы был также предложен ряд моделей взаимодействия, учитывающих оба упомянутых эффекта [5, 6]. Особенностью этих моделей являются как конечность потенциальной энергии взаимодействия на малых расстояниях, так и ее достаточно быстрое спадание с увеличением расстояния между частицами. Это позволило распространить концепцию парных столкновений, хорошо разработанную для газов, на плазменное состояние вещества [7].

Перенормировка взаимодействия частиц.

Для учета влияния плазменной среды рассмотрим взаимодействие двух частиц в присутствии третьей. Сила, действующая на i -ю частицу, имеет вид (рис. 1)

$$F_{ij}^{mac} = F_{ij}^{mic} + \sum_k \int F_{ik}^{mic} P(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk}) d\mathbf{r}_k, \quad (1)$$

где F_{ij}^{mic} – сила микроскопического взаимодей-

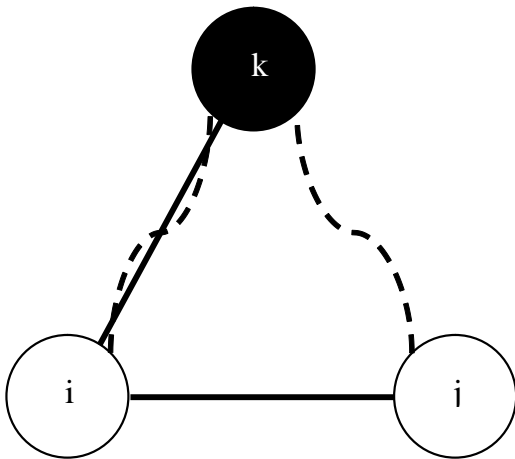


Рис. 1. Диаграмма взаимодействия двух частиц в присутствии третьей. Прямая линия: силовое взаимодействие; штриховая линия – вероятность обнаружения частиц на определенном расстоянии друг от друга

ствия частиц i и j ; F_{ij}^{mac} – макроскопическая сила, учитывающая влияние плазменной среды; $P(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk})$ – плотность вероятности нахождения k -й частицы на определенном расстоянии от i -й и j -й частиц. Суммирование подразумевается по всем частицам кроме i -й и j -й, а интегрирование означает усреднение по всем возможным положениям k -й частицы.

Микроскопическая сила взаимодействия напрямую связана с микроскопическим потенциалом взаимодействия φ_{ij} через оператор ∇_i (набла) соотношением

$$F_{ij}^{mic} = -\nabla_i \varphi_{ij}. \quad (2)$$

Аналогично положим, что макроскопическая сила связана с макроскопическим потенциалом Φ_{ij} соотношением

$$F_{ij}^{mac} = -\nabla_i \Phi_{ij}. \quad (3)$$

Для замыкания уравнения (1) необходимо сделать предположение о плотности вероятности $P(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk})$. Ее точный вид, строго говоря, неизвестен и должен быть найден исходя из более строгой теории, однако воспользуемся наиболее простым распределением Больцмана

$$P(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk}) = \frac{1}{V} \exp\left(-\frac{\Phi_{ik} + \Phi_{jk}}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура среды; V – объем системы. Множитель $1/V$ в (4) добавлен из условия нормировки, так как в уравнении (1) производится интегрирование по всем возможным положениям k -й частицы внутри объема системы.

Подстановка (2)–(4) в (1) дает

$$\nabla_i \Phi_{ij} = \nabla_i \varphi_{ij} + \frac{1}{V} \sum_k \int \nabla_i \varphi_{ik} \exp\left(-\frac{\Phi_{ik} + \Phi_{jk}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_k. \quad (5)$$

Линеаризуя экспоненту в (5), окончательно получим

$$\nabla_i \Phi_{ij} = \nabla_i \varphi_{ij} + \frac{1}{V} \sum_k \int \nabla_i \varphi_{ik} \left(1 - \frac{\Phi_{ik}}{k_B T} - \frac{\Phi_{jk}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_k. \quad (6)$$

Ввиду сферической симметрии первые два члена дают строго нулевой вклад и окончательно имеем

$$\nabla_i \Phi_{ij} = \nabla_i \varphi_{ij} - \frac{1}{V k_B T} \sum_k \int \nabla_i \varphi_{ik} \Phi_{jk} d\mathbf{r}_k. \quad (7)$$

Перейдем в (7) от суммирования по номерам частиц к суммированию по их сортам и выпишем явно координаты всех частиц

$$\nabla_i \Phi_{ij}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_j^b) = \nabla_i \varphi_{ij}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_j^b) - \sum_c \frac{N_c}{V k_B T} \int \nabla_i \varphi_{ik}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_k^c) \Phi_{jk}(\mathbf{r}_j^b, \mathbf{r}_k^c) d\mathbf{r}_k^c, \quad (8)$$

где N_c – полное число частиц сорта c в системе.

Вводя концентрацию частиц $n_c = N_c / V$ и действуя оператором ∇_i (набла) на обе стороны уравнения (8), приходим к обобщенному уравнению Больцмана–Пуассона [8]

$$\Delta_i \Phi_{ij}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_j^b) = \Delta_i \varphi_{ij}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_j^b) - \sum_c \frac{n_c}{k_B T} \int \Delta_i \varphi_{ik}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_k^c) \Phi_{jk}(\mathbf{r}_j^b, \mathbf{r}_k^c) d\mathbf{r}_k^c. \quad (9)$$

Следует отметить, что система интегродифференциальных уравнений (9) переходит в Фурье-пространстве в линейную систему алгебраических уравнений, которая легко решается и тем самым находится макропотенциал взаимодействия частиц системы, выражаемый через микропотенциал.

Рассмотрим некоторые предельные случаи, в которых решение уравнения (9) имеет наиболее простой вид.

Первый случай – классическая плазма. Микропотенциал имеет вид кулоновского взаимодействия

$$\varphi_{ab}(r) = \frac{e_a e_b}{r}, \quad (10)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i^a - \mathbf{r}_j^b$ – взаимное расстояние между частицами, e_a и e_b – их заряды. Тогда уравнение (9) из интегродифференциального превращается в чисто дифференциальное, решение которого имеет хорошо известный вид

$$\Phi_{ab}(r) = \frac{e_a e_b}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \quad (11)$$

называемый потенциалом Дебая–Хюккеля. Здесь $r_D = \left(\sum_a 4\pi n_a e_a^2 / k_B T\right)^{1/2}$ представляет собой так называемую дебаевскую длину экранирования поля.

Второй случай – квазиклассическая двухкомпонентная плазма. Микропотенциал взаимодействия заряженных частиц с учетом квантовых эффектов дифракции и симметрии имеет вид [1, 2].

$$\varphi_{ab}(r) = \frac{e_a e_b}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{ab}}\right) \right] + \delta_{ae} \delta_{be} k_B T \ln 2 \exp\left(-\frac{r^2}{\lambda_{ee}^2 \pi \ln 2}\right), \quad (12)$$

где $\lambda_{ab} = h / (2\pi \mu_{ab} k_B T)$ – тепловая длина волны де Бройля; $\mu_{ab} = m_a m_b / (m_a + m_b)$ – приведенная масса взаимодействующих частиц с массами m_a и m_b ; h – постоянная Планка. Особенностью микропотенциала (12) является его конечность на малых расстояниях. В то же время на расстояниях, больших тепловой длины волны де Бройля, он практически совпадает с потенциалом Кулона (10).

В случае двухкомпонентной плазмы подстановка (12) в (9) приводит к следующим выражениям для Фурье-образов макропотенциала взаимодействия частиц:

$$\Phi_{ee}(k) = \frac{4\pi e^2}{\Delta} \left\{ \frac{1}{k^2(1+k^2\lambda_{ee}^2)} + \frac{1}{k^4 r_{De}^2} \right\} \times \left[\frac{1}{(1+k^2\lambda_{ee}^2)(1+k^2\lambda_{ii}^2)} - \frac{1}{(1+k^2\lambda_{ei}^2)^2} \right] + A \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{Di}^2 (1+k^2\lambda_{ii}^2)} \right) \exp\left(-\frac{k^2}{4b}\right), \quad (13)$$

$$\Phi_{ii}(k) = \frac{4\pi Z^2 e^2}{\Delta} \left\{ \frac{1}{k^2(1+k^2\lambda_{ii}^2)} + \frac{1}{k^4 r_{De}^2} \right\} \times \left[\frac{1}{(1+k^2\lambda_{ee}^2)(1+k^2\lambda_{ii}^2)} - \frac{1}{(1+k^2\lambda_{ei}^2)^2} \right] + \frac{A}{k^2 r_{Di}^2 (1+k^2\lambda_{ii}^2)} \exp\left(-\frac{k^2}{4b}\right). \quad (14)$$

$$\Phi_{ee}^-(k) = -\frac{4\pi Z e^2}{\Delta} \frac{1}{k^2(1+k^2\lambda_{ei}^2)}, \quad (15)$$

где

$$\Delta = 1 + \frac{1}{k^2 r_{De}^2 (1 + k^2 \lambda_{ee}^2)} + \frac{1}{k^2 r_{Di}^2 (1 + k^2 \lambda_{ii}^2)} + \frac{1}{k^2 r_{De}^2 k^2 r_{Di}^2} \left[\frac{1}{(1 + k^2 \lambda_{ee}^2)(1 + k^2 \lambda_{ii}^2)} - \frac{1}{(1 + k^2 \lambda_{ei}^2)^2} \right] + \frac{A}{r_{De}^2} \left(1 + \frac{1}{k^2 r_{Di}^2 (1 + k^2 \lambda_{ii}^2)} \right) \exp\left(-\frac{k^2}{4b}\right). \quad (16)$$

Здесь $b = (\lambda_{ee}^2 \pi \ln 2)^{-1}$, $A = k_B T \ln 2 \sqrt{\pi} b^{-3/2} / 4e^2$,

а $r_{De} = (k_B T / 4\pi n_e e^2)^{1/2}$, $r_{Di} = (k_B T / 4\pi n_i Z^2 e^2)^{1/2}$ – дебаевские радиусы экранирования электронов и ионов соответственно, а Z – зарядовое число ионов плазмы.

В обычном конфигурационном пространстве макропотенциалы восстанавливаются с помощью обратного преобразования Фурье

$$\Phi_{ab}(r) = \int \Phi_{ab}(k) \exp(-i\mathbf{kr}) d\mathbf{k}. \quad (17)$$

Рассмотрим случай водородной квазиклассической плазмы с $Z = 1$ и $n_e = n_i = n$. На рис. 2 приведены псевдопотенциалы в случае выбора безразмерных параметров связи $\Gamma = e^2 / ak_B T \ll 0,1$, где $a = (3/4\pi n)^{1/3}$ – среднее расстояние между частицами, и плотности $r_s = am_e e^2 / \hbar^2 = 1$. Видно, что макропотенциал электрон-электронного

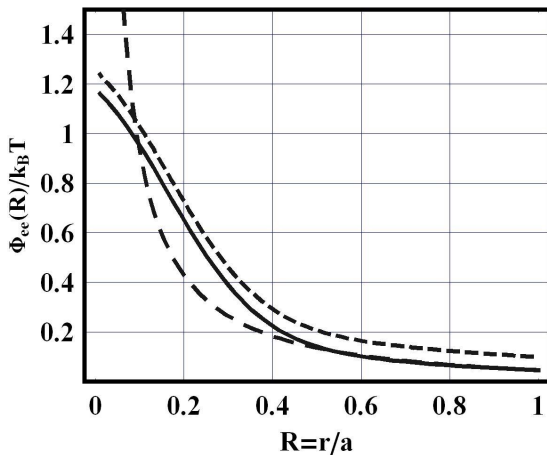


Рис. 2. Электрон-электронные псевдопотенциалы взаимодействия частиц плазмы. Сплошная линия – макропотенциал (17), (13), (16); мелкая штриховая линия – микрорпотенциал (12); штрихпунктирная линия – потенциал Дебая (11)

взаимодействия совпадает с потенциалом Дебая (11) на больших расстояниях и в то же время является конечным на малых, как и микрорпотенциал (12).

Третий случай – частично-ионизованная плазма. Частично ионизованная плазма состоит, как минимум, из трех компонент: электронов и ионов, вместе образующих плазменную, заряженную компоненту, и атомов, составляющих нейтральную компоненту вещества. В самом простейшем случае взаимодействие компонент водородной плазмы между собой описывается выражениями [9]:

$$\varphi_{ee}(r) = \varphi_{pp}(r) = -\varphi_{ep}(r) = \frac{e^2}{r} \quad (18)$$

для заряженной компоненты,

$$\varphi_{pn}(r) = -\varphi_{en}(r) = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right),$$

$$\varphi_{nn}(r) = \frac{e^2}{r} \exp\left(-\frac{\sqrt{2}r}{a_B}\right), \quad (19)$$

для заряженной и нейтральной компонент.

В случае трехкомпонентной системы решение уравнения (9) дает

$$\Phi_{ab}(k) = \frac{1}{\Delta} \left(\Phi_{ab}(k) + \sum_{c=e,i,n} A_c [\Phi_{cc}(k)\Phi_{ab}(k) - \Phi_{ac}(k)\Phi_{bc}(k)] + \delta_{ab} \sum_{c,d=e,i,n} A_c A_d \times \right.$$

$$\left. \times [\Phi_{ac}(k)\Phi_{ad}(k)\Phi_{cd}(k) + \Phi_{aa}(k)\Phi_{cc}(k)\Phi_{dd}(k) - \Phi_{aa}(k)\Phi_{cd}(k)^2 - \Phi_{cc}(k)\Phi_{ad}(k)^2 - \Phi_{dd}(k)\Phi_{ac}(k)^2 / 2] \right), \quad (20)$$

$$\Delta = 1 + \sum_{a=e,i,n} A_a \Phi_{aa}(k) + \sum_{a,b} A_a A_b \left[\Phi_{aa}(k)\Phi_{bb}(k) - \Phi_{ab}(k)^2 \right] + A_a A_b A_c \times$$

$$\times [\Phi_{ab}(k)\Phi_{bc}(k)\Phi_{ca}(k) / 3 - \Phi_{aa}(k)\Phi_{bb}(k)\Phi_{cc}(k) - \Phi_{aa}(k)\Phi_{bc}(k)^2 - \Phi_{bb}(k)\Phi_{ac}(k)^2 - \Phi_{cc}(k)\Phi_{ab}(k)^2 / 6], \quad (21)$$

где $A_a = n_a / k_B T$, а δ_{ab} – символ Кронекера.

В строгой, последовательной теории восстановления потенциалов взаимодействия в обычном конфигурационном пространстве становится возможным только после определения так называемого ионизационного равновесия. Данная процедура может быть выполнена в рамках самосогласованной химической модели плазмы, корректно определяющей свободную энергию системы [10]. На рис. 3 приведена зависимость протон-атомного взаимодействия при безразмерных параметрах $\Gamma = e^2 / ak_B T = 0,5$, где $a = (3 / 4\pi n)^{1/3}$ – среднее расстояние между частицами, $r_s = am_e e^2 / \hbar^2 = 5$. Здесь n – полное число протонов в системе, а степень ионизации $\alpha = 0,8574$.

Нетрудно видеть, что в отличие от микропотенциала, имеющего чисто отталкивательный характер, макрopotенциал имеет выраженный немонотонный характер с притяжением на достаточно больших расстояниях. Это связано с тем, что согласно (19) атом притягивает электроны, которые формируют облако вокруг него, а так как электроны притягивают протон, то это электронное облако может вызвать эффективное притяжение на достаточно больших расстояниях, что и продемонстрировано на рис. 3.

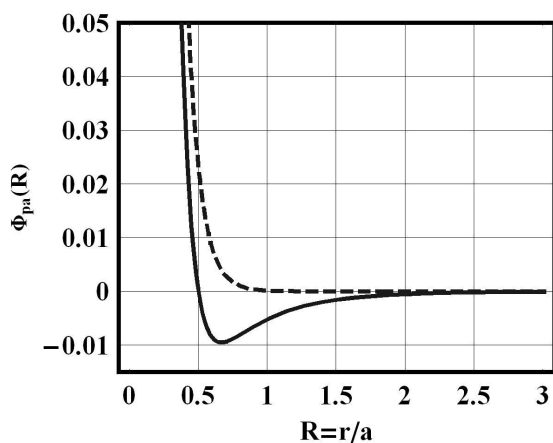


Рис. 3. Протон-атомный псевдопотенциал взаимодействия частиц в частично ионизованной водородной плазме. Плоская линия – макрopotенциал (17), (20), (21); штриховая линия – микропотенциал (19)

Таким образом, на основании простых физических соображений предложен вывод обобщенного уравнения Больцмана–Пуассона (9). Следует отметить, что это уравнение может быть строго получено из цепочки уравнений Боголюбова для равновесных функций распределения в приближении парных корреляций. В то же время уравнение (9) позволяет построить модели взаимодействия частиц практически во всех известных типах плазмы и на их основе исследовать как термодинамические, так и транспортные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deutsch C. // Phys. Let. A 60, 317 (1977).
2. Minoо H., Gombert M.-M., Deutsch C. // Phys. Rev. A 23, 924 (1981).
3. Баумбетов Ф.Б., Рамазанов Т.С. Математическое моделирование в физике неидеальной плазмы. Алматы, 1994.
4. Baimbetov F.B., Nurekenov Kh.T., Ramazanov T.S. // Phys. Let. A 202, 211 (1995).
5. Baimbetov F.B., Bekenov M.A. // Ramazanov T.S., 197, 157 (1995).
6. Arkhipov Yu.V., Davletov A.E. // Phys. Let. A 247, 339 (1998).
7. Baimbetov F.B., Davletov A.E., Ismukhamedov T.K. // PPPT-6 Conference. Minsk, 2006. P. 169.
8. Arkhipov Yu.V., Davletov A.E. The European Physical Journal D 8, 299 (2000).
9. Mott H., Meccu X. Теория атомных столкновений. М., 1974.
10. Arkhipov Yu.V., Baimbetov F.B., Davletov A.E. // Physics of Plasmas 12, 082701 (2005).

Резюме

Таралу функциясының қарапайым тепе-теңдік кәсіеттеріне сүйенетін, плазма тәрізді ортадағы бөлшектердің әрекеттесуінің қайта нормалануының элементар теориясы ұсынылып, үшінші бөлшекті ескеретін екі бөлшектің әрекеттесуінің потенциалды энергиясы үшін жалпыланған Больцман-Пуассон теңдеуі алынған.

Summary

Based on the simple properties of equilibrium distribution functions an elementary theory of renormalization of particles interaction in plasmas is suggested and, thereby, a generalized Boltzmann-Poisson equation for the potential energy of pairwise interaction is obtained taking into account the presence of a third particle.

Поступила 10.05.07г.