

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет)»

На правах рукописи

Мартынова Инна Александровна

**Расчетно-теоретическое исследование термодинамических свойств
комплексной плазмы**

01.04.08 – физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,

старший научный сотрудник

Иосилевский Игорь Львович

Москва – 2019

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	14
Глава 2. Фазовая диаграмма равновесной комплексной плазмы в переменных температура–концентрация–давление.....	38
2.1 Фазовая диаграмма однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура – концентрация – давление и оценка скачка плотности на границе плавления.....	39
2.1.1 Фазовая диаграмма однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура–концентрация.....	39
2.1.2 Кривая плавления однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура – давление. Анализ выполнения закона Симона.....	41
2.1.3 Оценка скачка плотности на границе плавления в однокомпонентной системе Юкавы	42
2.2 Фазовая диаграмма в переменных температура–концентрация для однотемпературной дебаевской асимметричной комплексной плазмы с дебаевским радиусом экранирования микроионами фона.....	46
Глава 3. Границы термодинамической устойчивости и проблема фазовых переходов в асимметричной комплексной плазме.....	52
3.1 Границы нарушения термодинамической устойчивости в двухкомпонентной комплексной плазме при использовании уравнений состояния [1] и [2].....	52
3.2 Сравнительный анализ границ фазовых переходов в трехмерной комплексной плазме.....	58
3.2.1 Сравнительный анализ границ фазовых переходов в дебаевских системах.....	58

3.2.2	Сравнительный анализ границ фазовых переходов в однокомпонентной и асимметричных двухкомпонентных ионных системах.....	60
Глава 4.	Влияние эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами на параметры комплексной плазмы и положение ее фазового состояния на фазовой диаграмме.....	64
4.1	Приближение Пуассона-Больцмана в модели средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца.....	64
4.1.1	Средний самосогласованный электростатический потенциал и профиль микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца.....	65
4.1.2	Концепция "видимого" (эффективного) заряда макроионов и разделение микроионов на "свободные" и "связанные". Зависимость эффективного заряда макроиона от исходного...	75
4.2	Влияние нелинейного экранирования на фазовое состояние асимметричной комплексной плазмы.....	77
4.2.1	Смещение ожидаемого фазового состояния на фазовой диаграмме комплексной плазмы в системах при вариации температуры системы.....	78
4.2.2	Смещение ожидаемого фазового состояния на фазовой диаграмме комплексной плазмы в системах с одинаковой температурой при вариации заряда макроиона.....	80
4.2.3	Смещение области характерных параметров системы на фазовой диаграмме комплексной плазмы по сравнению с ожидаемым положением, полученным без учета эффекта нелинейного экранирования.....	81
4.3	Эффект нелинейного экранирования макроионов в термодинамике комплексной плазмы.....	85
4.3.1	Модификация приближения Дебая-Хюккеля в	85

корреляционной полости с учетом эффекта нелинейного экранирования.....	
4.3.2 Расчет профиля микроионов в корреляционной полости в приближении Пуассона-Больцмана.....	88
4.3.3 Расчет энергии кулоновского взаимодействия в приближении Пуассона-Больцмана в модифицированной модели корреляционной полости.....	89
4.4 Термодинамика изохорического смешения в комплексной плазме с двумя сортами макроионов.....	94
Заключение.....	98
Словарь терминов.....	100
Список литературы.....	101

Введение

Диссертация посвящена расчетно-теоретическому исследованию термодинамических свойств классической трехмерной комплексной плазмы.

Актуальность темы исследования

Изучение сильно-неидеальной комплексной плазмы крайне актуально. Оно имеет давнюю историю (асимметричные электролиты [3-5], коллоиды [6-8], термическая плазма с конденсированной дисперсной фазой (КДФ плазма) ([9] и др.) и очень активно развивается в последние десятилетия (газоразрядная пылевая плазма [10], мезоскопическая атмосферная и космическая плазма ([11] и др.)). Вместе с тем, изучение возможных фазовых превращений в таких системах неоправданно ограничено исследованиями, связанными прежде всего с кристаллизацией и переходом между кристаллами с объемно-центрированной и грани-центрированной кубическими решетками (далее ОЦК и ГЦК) в искусственно суженой системе с потенциалом в форме Юкавы (дебаевской плазме), фазовые границы в которой хорошо известны по результатам прямого численного моделирования [1]. Предварительные оценки и уже имеющиеся в литературе отдельные исследования показывают, что номенклатура возможных фазовых превращений в сильно-неидеальных асимметричных кулоновских системах гораздо шире и может включать в себя также изоструктурные и неизоструктурные переходы типа газ – жидкость и газ – кристалл.

Кроме того, сегодняшнее изучение фазовых переходов в семействе моделей комплексной плазмы также искусственно ограничено упрощенными системами только с одним сортом микроионов и/или только с одним сортом макроионов, в то время как актуальным является изучение более сложных и более реалистичных систем с двумя и более сортами как микро-, так и макроионов.

Цели и задачи диссертационной работы

В данной работе были поставлены следующие задачи: изучение характеристик плавления и полиморфного перехода между различными кристаллическими решетками как фазовых переходов первого рода; учет

эффектов нелинейного экранирования в комплексной плазме в рамках приближения средней сферической ячейки Вигнера–Зейтца; модификация известной схемы расчета термодинамики комплексной плазмы в приближении корреляционной полости путем учета нелинейности экранирования макроиона; изучение термодинамики комплексной плазмы с двумя сортами макроионов.

Для достижения этих целей были решены следующие задачи:

1) Исходная фазовая диаграмма однокомпонентной системы с фиксированным (не дебаевским) потенциалом Юкавы перестроена и проанализирована в термодинамических переменных температура–концентрация и кривая плавления перестроена в переменные температура–давление с выделением ключевых точек, предельных асимптотик и аппроксимаций. Особое внимание при этом уделено характеристикам границы плавления;

2) Для указанной системы Юкавы теоретически оценена величина скачка плотности на границе плавления (отсутствующая в оригинальной работе [1] и во всех последующих работах). Проанализировано выполнение закона Симона для границы плавления;

3) Для однокомпонентной плазмы макроионов, но с зависящим от температуры и плотности фоновых микроионов экранированным (дебаевским) потенциалом, исходная фазовая диаграмма перестроена и проанализирована в термодинамических переменных концентрация – температура;

4) В рамках модели средней сферической ячейки Вигнера–Зейтца в приближении Пуассона–Больцмана учтено влияние нелинейного экранирования на профиль самосогласованного потенциала и на пространственное распределение микроионов;

5) На основе введения понятий эффективного (“видимого”) заряда макроиона и деления микроионов на “свободные” и “связанные”, а также с привлечением дополнительных физических соображений, перестроена исходная фазовая диаграмма [1]. Выявлены и проанализированы результирующие сдвиги

фазовых границ плавления и перехода между двумя кристаллическими решетками;

6) Проведен сравнительный анализ нарушения условий термодинамической устойчивости в приближенных уравнениях состояния [12] и [2]. Выявлены границы неустойчивости относительно самопроизвольного распада системы на фазы разной плотности. Проведено сравнение полученных результатов с известными результатами прямого численного моделирования методом Монте-Карло асимметричной дебаевской системы [7] и асимметричной системы заряженных твёрдых сфер [13].

7) С использованием численного решения приближения Пуассона–Больцмана модифицирована линеаризованная схема расчета [2] самосогласованного потенциала и профиля микроионов в двухкомпонентной асимметричной комплексной плазме в приближении корреляционной полости;

8) В рамках построенной модификации приближения корреляционной полости рассчитана термодинамика асимметричной комплексной плазмы;

9) Эффект смешения двух сортов макроионов рассчитан в приближении смеси средних сферических ячеек Вигнера-Зейтца с учетом эффектов нелинейного экранирования по Пуассону–Больцману.

Научная новизна

Впервые теоретически оценен скачок плотности вдоль всей границы плавления, рассчитанной ранее на фазовой диаграмме комплексной плазмы [1].

Впервые высказано предположение и показано, что положение границ фазового состояния равновесной электронейтральной резко-асимметричной классической двухкомпонентной системы на фазовой диаграмме комплексной плазмы определяется *эффективным* зарядом макроиона и его экранированием только *свободными* микроионами, а не исходным («голым») зарядом макроиона и экранированием всеми микроионами.

Впервые проведена модификация схемы расчета термодинамики двухкомпонентной комплексной плазмы в приближении Дебая-Хюккеля в

корреляционной полости путем учета нелинейности экранирования макроиона в этой полости.

Опираясь на результаты расчета нелинейного экранирования в приближении средних сферических ячеек Вигнера-Зейтца для одного сорта макроионов, *впервые* обобщена теория нелинейного экранирования на случай смеси двух сортов макроионов одним сортом микроионов.

Научная и практическая значимости

Научная значимость состоит в изучении влияния эффекта нелинейного экранирования на термодинамику и положение фазового состояния на фазовой диаграмме комплексной плазмы, а также в изучении термодинамики мало исследовавшихся ранее системах комплексной плазмы с двумя сортами микро- и макроионов. Практическая значимость состоит в выработке рекомендаций для проведения экспериментальных исследований свойств трехмерной комплексной плазмы, в том числе уточнения характерного диапазона положений системы на фазовой диаграмме комплексной плазмы.

Методология и методы исследования

В данной работе аналитическими методами производится теоретический анализ проблемы термодинамической устойчивости в предложенных в литературе приближенных уравнениях состояния комплексной плазмы и анализ соответствующих этим подходам фазовых диаграмм такой плазмы. Также проводится параметрический анализ условий применимости приближенных подходов, принятых в термодинамическом описании различных вариантов комплексной плазмы. Помимо этого, в данной работе используется численный метод решения для приближения Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца и неэлектронейтральной корреляционной полости, в центре которой находится отрицательно заряженный макроион конечных размеров. Кроме того, численно и аналитически получаются некоторые зависимости, например, энергий кулоновского взаимодействия в различных приближениях от заряда макроиона.

На защиту выносятся следующие положения.

1) Фазовая диаграмма однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы в переменных температура–концентрация и кривая плавления указанной системы в переменных температура–давление. Теоретическая оценка величины скачка плотности и анализ выполнения закона Симона для границы плавления.

2) Полосатая структура фазовой диаграммы в переменных концентрация–температура для зон кристаллического и флюидного состояний однокомпонентной плазмы макроионов с экранированным дебаевским потенциалом.

3) Расчет в приближении Пуассона–Больцмана профиля самосогласованного потенциала и распределения макроионов для модели средней сферической ячейки Вигнера–Зейтца. Сдвиг фазовых границ плавления и полиморфного перехода на исходной фазовой диаграмме на основе разделения макроионов на свободные и связанные и соответствующей перенормировки эффективного (видимого) заряда макроиона.

4) Расчет границ термодинамической неустойчивости асимметричной комплексной плазмы относительно самопроизвольного распада системы на фазы разной плотности в известных из литературы приближенных уравнениях состояния [12] и [2]. Сравнительный анализ полученных границ с известными результатами прямого численного моделирования методом Монте-Карло (а) асимметричной дебаевской системы [7] и (б) асимметричной системы заряженных твёрдых сфер [13] и результирующая неполнота фазовой диаграммы комплексной плазмы.

5) Учет нелинейного экранирования и модификация линеаризованной схемы приближения корреляционной полости расчета [2] с использованием численного решения уравнения Пуассона–Больцмана в двухкомпонентной асимметричной комплексной плазме. Расчет термодинамики комплексной плазмы в рамках построенной модификации.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на **Международных конференциях**: по физике неидеальной плазмы (Алматы, Казахстан, 2015 и Сен-Мало, Франция, 2018), «Сильно-связанные кулоновские системы» (Киль, Германия, 2017), по физике пылевой плазмы (Прага, Чехия, 2017), «Уравнения состояния вещества» (Эльбрус, 2014, 2016 и 2018), «Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом» (Эльбрус, 2015, 2017 и 2019), Харитоновские тематические научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» (Саров, 2015, 2017 и 2019) и «Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергии» (Саров, 2018), Научно-координационная Сессия РАН «Исследование неидеальной плазмы» (Москва, 2014–2018), «Забабахинские научные чтения» (Снежинск, 2014), конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2015–2019), «Информационные и коммуникационные технологии в образовании, науке и производстве» (Протвино, 2014), Воркшоп по физике плазмы с интенсивными лазерными и тяжелоионными пучками (Москва, 2014). На **Всероссийских конференциях**: (с международным участием) по теплофизическим свойствам (Казань и Москва, 2014, 2018), по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Москва, 2015), научный форум «Наука будущего – наука молодых» (Казань, 2016), молодежный конкурс научных работ по современным проблемам фундаментальных и прикладных наук в МФТИ (Москва, 2014) и научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2014–2018). **Также**, на конференции «Молодежь в науке» (Саров, 2014, 2016), на семинарах Отделения низкотемпературной плазмы ОИВТ РАН (Москва, 2015) и теоретического отдела ОИВТ РАН (Москва, 2016), на конкурсах научных работ студентов и молодых ученых ОИВТ РАН, посвященном памяти академика Шейндлина А.Е. (Москва, 2017), и научных работ, посвященном столетию член-корреспондента РАН Бибермана (Москва, 2015).

Награждена дипломом «За лучший доклад в секции «Теоретическая и математическая физика» на 13 научно-техническая конференция «Молодежь в

науке» (Саров, Россия, 2014), дипломом за доклад на 57 научной конференции МФТИ с международным участием (Долгопрудный, Россия, 2014), дипломом 1 степени на VIII Международной научно-практической конференции «Информационные и коммуникационные технологии в образовании, науке и производстве» (Протвино, Россия, 2014), дипломом за лучший стендовый доклад на XXX Международной конференции «Взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом» (Эльбрус, Россия, 2015), дипломом II степени национальной молодежной общественной награды «Будущее России» в номинации «Молодой профессионал» (Красноярск, Россия, 2017), дипломом 3 степени на II Всероссийском научном форуме молодых ученых «Наука будущего – наука молодых» (Казань, Россия, 2016), удостоена второй премии на конкурсе научных работ студентов и молодых ученых ОИВТ РАН, посвященном памяти академика Шейндлина А.Е. в номинации «Работы аспирантов и молодых ученых без степени в возрасте до 28 лет» (Москва, Россия, 2017), награждена дипломом за доклад на 61 Всероссийской научной конференции МФТИ (Долгопрудный, Россия, 2018), дипломом за лучший теоретический доклад в секции «Уравнения состояния, фазовые переходы и критические явления» на XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Москва, Россия, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 46 печатных работах, из них 11 статей в рецензируемых журналах (из них 9 статей опубликованы в журналах, которые в настоящее время рецензируются ВАК по направлению 01.04.08 – физика плазмы), 14 докладов и 21 тезис докладов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка полученных результатов к публикациям проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, словаря терминов и списка литературы. Общий объем диссертации 112 страниц, в том числе 52 рисунка и 0 таблиц. Список литературы включает 104 наименования на 12 страницах.

В главе 1 приведен краткий обзор основных работ, используемых в диссертации. В основе работы лежит фазовая диаграмма электронейтральной комплексной плазмы [1] в переменных κ - Γ (κ – структурный параметр, Γ – параметр кулоновской неидеальности). Помимо этого, в главе 1 рассмотрены работы, посвященные прямому численному моделированию фазовых переходов в дебаевской плазме [7] и в двухкомпонентной асимметричной плазме заряженных твердых шаров [13]. Также в главе 1 рассмотрены некоторые уравнения состояния комплексной плазмы, предложенные в литературе.

Вторая глава посвящена анализу причин явного несоответствия общей структуры фазовой диаграммы трех вышеназванных работ [1, 7, 13], а также оценке величины скачка плотности при плавлении, отсутствующего в результатах [1]. Для этой цели исходная фазовая диаграмма [1] перестраивается в естественные термодинамические переменные: температура–концентрация–давление.

Глава 3 посвящена проблеме термодинамической устойчивости и фазовых переходов в асимметричной комплексной плазме. Фазовые границы на диаграмме [1] искусственно ограничены условием перехода при постоянной плотности, т.е. в качестве условия межфазного равновесия используется условие равенства свободных энергий Гельмгольца фаз (так называемое приближение «замороженного фона»), а не условие равенства давлений и химических потенциалов. Тем самым из анализа [1] искусственно удалена возможность фазовых переходов типа газ–жидкость и газ–кристалл. Именно эта возможность проанализирована в главе 3.

Глава 4 посвящена изучению влияния эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами на параметры комплексной плазмы, положение ее фазового состояния на фазовой диаграмме и термодинамику системы.

В заключении приведены основные результаты, полученные в настоящей работе.

Словарь терминов поясняет смысл некоторых используемых физических терминов.

Глава 1

Обзор литературы

Понятие «комплексная плазма» традиционно используется для обозначения целого семейства объектов и включает в себя несколько различных видов асимметричной по заряду плазмы. Среди них есть коллоидная плазма [7, 8, 13, 14], термически равновесная плазма с конденсированной дисперсной фазой (КДФ-плазма) [9], газоразрядная пылевая плазма [10] и пылевая плазма серебристых облаков [11], и другие. В данной работе все эти виды плазмы будут рассматриваться в виде электронейтральных систем классических высокозаряженных макроионов конечных размеров (пылинок, коллоидов и пр.) и точечных микроионов. Заряд макроиона в комплексной плазме очень часто подразумевается во много раз превосходящим по абсолютной величине заряд микроионов, и именно этот случай будет рассматриваться в диссертации.

Характерные значения рассматриваемых видов комплексной плазмы следующие: для пылевой плазмы концентрация макроионов $n_Z \sim 10^3 - 10^9 \text{ см}^{-3}$, абсолютное значение зарядового числа (далее будем называть его зарядом) макроиона $Z \sim 10^3 - 10^4$, температура макроионов $kT_Z \sim 1 - 2 \text{ эВ}$ (k – константа Больцмана), температура положительно заряженных микроионов $kT_i \approx 0,03 \text{ эВ}$, температура электронов (отрицательно заряженных микроионов) $kT_e \sim 1 - 7 \text{ эВ}$, радиус макроиона $R_Z \sim 1 - 100 \text{ мкм}$ [10]; для КДФ-плазмы $n_Z \sim 10^8 - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $Z \sim 10^3 - 10^4$, температура и макроионов, и микроионов $kT \sim 2000 - 3000 \text{ К}$, $R_Z \sim 0,01 - 100 \text{ мкм}$ [9]; для коллоидной плазмы $Z \sim 10 - 10^5$, $R_Z \sim 0,01 - 1 \text{ мкм}$, наиболее характерная температура системы – комнатная, параметр упаковки $\phi = 4\pi R_Z^3 n_Z / 3$ варьируется от 0 до 0,7 (см., напр., [7, 8, 13]); для пылевой плазмы серебристых облаков максимальное значение заряда $Z \sim 10^2$, $kT_Z = kT_i = kT_e \approx 0,03 \text{ эВ}$, $n_Z \sim 10^0 - 10^4 \text{ см}^{-3}$, $R_Z \sim 1 \text{ мкм}$ [11]. Три последние системы можно считать полностью равновесными, в то время как газоразрядная плазма является в значительной мере неравновесной системой, в которой заряд

макроиона является переменным и зависящим от параметров системы. Тем не менее, по аналогии с некоторыми предыдущими статьями (например, [1, 2] и другие) в данной работе будет рассматриваться идеализированная полностью равновесная модель, где заряд макроиона считается постоянным. Системы, где рассматриваются потоки микроионов и заряд макроиона может меняться, можно найти, например, в статьях [15, 16] и книге [17].

В данной работе рассматривается преимущественно резко асимметричные системы ($Z \gg 1$). Однако некоторое время назад очень активно изучались модели электролитов, где соотношение зарядов макроионов и микроионов обычно не превышало 1:3 (см., например, [3, 18, 19] и др.). Например, в работе [18] для симметричных (соотношение зарядов макроиона и микроиона 1:1) и асимметричных (1:2 и 1:3) систем на основе предположения о составе низкотемпературной плазмы при температурах, близких к критическим, предложены параметры фазового перехода газ–жидкость. В статье [19] применялся метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле для систем с асимметрией зарядов (соотношение заряда макроиона к заряду микроиона 1:1, 1:2 и 1:3) и асимметрией радиусов макроиона и микроиона. В [19] было показано, что в случаях, когда заряд макроиона равен заряду микроиона или превосходит его в 2 раза, поведение системы в области параметров, близких к критическим, может описываться моделью Изинга. Более того, в работе [19] продемонстрировано, в случае соотношения зарядов макроиона и микроиона 1:3 и их равных радиусах модель Изинга тоже применима.

Согласно закону соответственных состояний, для классической системы с потенциалом, зависящим от нескольких параметров, безразмерные поправки на неидеальность для термодинамических величин должны быть функциями от этого количества параметров. Наиболее известный пример – двухпараметрическая термодинамика для системы с потенциалом Леннарда–Джонса (6:12). Это также справедливо для классической системы с двухпараметрическим потенциалом Юкавы

$$\varphi_{Yu}(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{sc}}\right), \quad (1.1)$$

где r_{sc} – фиксированная длина экранирования (не зависящая от термодинамических параметров!). Для описания термодинамики такой системы также необходимы два безразмерных параметра. Однако, в теории комплексной плазмы широко распространена практика, когда для описания такой плазмы используется юкавский (по форме) потенциал, но вместо фиксированной длины r_{sc} используется дебаевский радиус экранирования r_D , зависящий от температуры и концентраций ионов (и электронов, если они есть)

$$\varphi_D(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \quad (1.2)$$

Следует подчеркнуть, что при численном моделировании (молекулярная динамика, метод Монте-Карло и др., например, [1, 12]), а также при расчете в терминах корреляционных функций в методе интегральных уравнений классической теории жидкостей (например, [20]) каждый единичный акт моделирования при расчете на сетке термодинамических параметров, производится при фиксированной плотности и температуре, т.е. при фиксированной длине экранирования в потенциале (1.2). Это означает, что вычисленная в рамках упомянутых подходов (безразмерная) *средняя внутренняя энергия* является одной и той же функцией двух независимых параметров, что для системы с потенциалом Юкавы (1.1), так и для системы с потенциалом Дебая (1.2). Но уже для (безразмерной) поправки к давлению возникает неопределенность в вопросе о том, учитывать или нет в определении давления системы, как производной от свободной энергии по удельному объему, зависимость потенциала межчастичного взаимодействия (1.2) от плотности. Именно эта неопределенность существенно сказывается в теории термодинамики комплексной плазмы, и в частности, не только в количественном, но и в качественном противоречии картины фазовых переходов и всей фазовой

диаграммы ключевых работ в этой области [1, 7, 20] и др. Анализ этой проблемы будет посвящена глава 3 настоящей диссертации.

Итак, для фиксированного значения дебаевского радиуса можно прямым численным моделированием (метод Монте-Карло, молекулярная динамика и т.д.) вычислить среднюю внутреннюю энергию плазмы как функцию двух безразмерных параметров, а затем уже, используя конкретное определение дебаевского радиуса и то или иное определение давления, рассмотреть термодинамику и картину возможных фазовых превращений более конкретизированной системы. Именно это различие мы и хотели подчеркнуть, вводя обозначение r_{sc} .

В качестве двух определяющих безразмерных параметров для системы с потенциалом Юкавы как правило традиционно используют параметр кулоновской неидеальности макроионов Γ и структурный параметр экранирования микроионами κ :

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{kT_z} \left(\frac{4\pi n_z}{3} \right)^{1/3}, \quad (1.3)$$

$$\kappa = \left(\frac{3}{4\pi n_z} \right)^{1/3} \frac{1}{r_D}. \quad (1.4)$$

Следует подчеркнуть, что в определении дебаевского радиуса в литературе, посвященной термодинамике комплексной плазмы, также существует неоднозначность прежде всего в описании участия, или неучастия, макроионов (наряду с микроионами) в механизме их экранирования. В работах [1, 12, 21, 22] дебаевский радиус определялся как

$$r_D^{\text{Ham}} = \left(4\pi e^2 \frac{\langle n_i \rangle}{kT_i} + \frac{\langle n_e \rangle}{kT_e} \right)^{-1/2}, \quad (1.5)$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V n_i(r) d^3r, \quad (1.6)$$

$$\langle n_e \rangle = \frac{1}{V} \int_V n_e(r) d^3r, \quad (1.7)$$

где V – объем системы.

Для указанных выше видов комплексной плазмы характерные параметры кулоновской неидеальности равны: для газоразрядной пылевой плазмы $\Gamma \sim 1-10^5$, для КДФ-плазмы $\Gamma \sim 10^1-10^6$, для коллоидной плазмы $\Gamma \sim 1-10^9$ и для пылевой плазмы серебристых облаков $\Gamma \sim 1$. Что касается параметра экранирования κ , в данной работе мы рассматриваем κ от 0 примерно до 8, хотя для пылевой плазмы серебристых облаков $\kappa \sim 1$.

Из сказанного выше следует, что фазовая диаграмма системы с потенциалом Юкавы может быть построена в параметрах κ и Γ . Впервые кривая плавления в этих переменных была рассчитана и приведена в работе [12], где она была получена из условия равенства свободных энергий Гельмгольца сосуществующих фаз (см. также [21]). Следует подчеркнуть, что этот способ расчета фазового равновесия не является корректным, поскольку при таком расчете давления в сосуществующих фазах оказываются неравными (!), в то время, как согласно стандартной теории [23], в общем случае фазовое равновесие соответствует условию равенства давлений и (удельных) свободных энергий Гиббса, а не Гельмгольца.

Кривая плавления в системе Юкавы также рассчитывалась и ранее в других переменных (см., например, [24-27]), но не так систематически, как в [1, 12, 21, 22]. В работе [24] для определения положения кривой плавления приравнивались свободные энергии Гиббса, рассчитанные с помощью метода Монте-Карло. Также, в этой работе были рассчитаны скачки плотности в четырех точках на полученной кривой плавления. В статье [25] использовался критерий Линдемана для определения положения фазового перехода кристалл–флюид. Помимо этого, в работе [25] методом молекулярной динамики был проведен расчет полиморфного перехода между кристаллом с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) и гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Этим же методом была рассчитана кривая плавления в статье [26]. В работе [27] методом Монте-Карло была промоделирована область около тройной точки, включающая в себя

часть фазовых переходов плавления и ОЦК-ГЦК. Все четыре кривых плавления [24-27] несколько отличались друг от друга, однако наиболее заметное отличие наблюдалось при сравнении этих результатов с кривой [12] (см. подробнее [28]).

Первые расчеты [12] подверглись существенной критике Розенфельда [28]. После учета критики и коррекции методики расчета кривая плавления была пересчитана [22], и окончательный вариант фазовой диаграммы, включающий в себя два фазовых перехода (плавление и полиморфный фазовый переход между ОЦК и ГЦК), был приведен в работе [1] (рисунок 1). В таком виде фазовая диаграмма системы (фактически) Юкавы, понимаемая как фазовая диаграмма дебаевской системы, прочно закрепилась вплоть до настоящего времени в роли основополагающей диаграммы фазовых переходов в комплексной плазме.

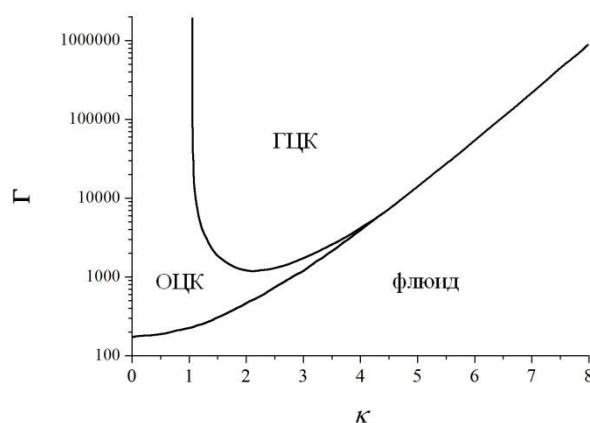


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма комплексной плазмы с потенциалом Юкавы. Рисунок оцифрован и взят из работы [1].

Фазовая диаграмма [1] была предложена авторами для пылевой и коллоидной плазмы (см. текст работ [1, 12, 21, 22]). Прототипы этих же реальных систем рассматривались в работах [2, 29], где соответственно рассматривалось приближение Дебая-Хюккеля в корреляционной полости и рассчитывалась аппроксимация кривой плавления фазовой диаграммы [1]. Более того, указанная фазовая диаграмма рассматривалась исключительно для пылевой плазмы в учебном пособии [10] и сравнительно недавно изданной монографии [17]. Вслед за этими работами мы включаем пылевую плазму в рассматриваемые системы,

хотя в настоящее время признано, что газоразрядная пылевая плазма является существенно неравновесной, и в таком случае, строго говоря, все термодинамические понятия должны быть проанализированы и переопределены заново. Это означает, например, что необходимо заново вводить понятия давления, эффективного экранированного потенциала, фазового перехода и др

Чрезвычайно важным обстоятельством в контексте настоящей работы является тот факт, что межфазные границы в работах [1, 12, 21, 22] вычислялись из условия равенства удельных свободных энергий Гельмгольца сосуществующих фаз, а не свободных энергий Гиббса (температуры при этом считались постоянными). Но при таком подходе не выполняется условие равенства давлений (!). Известно [23], что общим условием фазового равновесия (помимо равенства температур) является равенство удельных свободных энергий Гиббса и давлений на границах сосуществующих фаз. В литературе известна ситуация, когда для поиска фазового равновесия используется равенство энергий Гельмгольца – это очень популярная модель однокомпонентной плазмы на *несжимаемом* однородном компенсирующем фоне (ОКП). Термодинамика именно этой модели считается пределом термодинамики для системы Юкавы в пределе $\kappa \rightarrow 0$. Однако в работах [1, 12, 21, 22] фон микроионов является и неоднородным и сжимаемым, но тем не менее для вычисления параметров фазовых равновесий используется условие, адекватное предельной ситуации ОКП с несжимаемым фоном. Прямым следствием указанной некорректности процедуры [1, 12, 21, 22] является тот факт, что все три межфазные границы фазовой диаграммы [1] (плавления и полиморфного перехода) имеют вид *одномерных* кривых, в то время как хорошо известно, что процесс плавления как фазовый переход первого рода [23] должен сопровождаться разрывом в первых производных термодинамического потенциала – энтропии и плотности. Последнее (скачок плотности между газом и жидкостью) должен быть конечным для всех систем за исключением чисто кулоновской модели однокомпонентной плазмы на замороженном компенсирующем фоне, и вдали от предела ОКП может

быть значительным ($\sim 5\text{--}10\%$). И более того, для модели-прототипа однокомпонентной плазмы с потенциалом Дебая – для двухкомпонентной асимметричной системы твердых шаров [13] – скачок плотности при плавлении в районе тройной точки может достигать аномально высоких значений ($\sim 30\%$!). Что же касается скачка плотности при плавлении в системе мягких сфер, как прототипе плавления юкавской системы, то помимо предела ОКП ($\Delta n_Z \rightarrow 0$) и предела твердых сфер ($\Delta n_Z/n_Z \sim 10\%$) есть информация о скачке плотности в тройной точке. Известно, что при степени мягкости $m \approx 6$ объемно-центрированная решетка кристалла в системе мягких сфер становится нестабильной и переходит в гранецентрированную [30]. А в тройной точке системы мягких сфер значение скачка плотности было рассчитано прямым моделированием в работе [31], и составляет примерно 3%.

Возвращаясь к диаграмме [1], следует отметить, что указанная (некорректная) одномерная кривая плавления обеих решеток ОЦК и ГЦК [1] многократно аппроксимировалась единым компактным выражением [17, 29, 32] и др.:

$$\Gamma'(1 + \kappa' + \kappa'^2 \exp(-\kappa') / 2) = 106, \quad (1.8)$$

где $\Gamma' = \Gamma(3/(4\pi))^{1/3}$, $\kappa' = \kappa(4\pi/3)^{1/3}$.

В контексте фазовых переходов в системе Юкавы также следует упомянуть работу [32], где приведена теоретическая оценка границы стеклования переохлажденной жидкой фазы системы Юкавы, которая не является фазовым переходом в строгом смысле, но в то же время является важным структурным переходом в рассматриваемой системе.

Известно, что в системах с «простым» отталкиванием, в частности степенным отталкиванием, с хорошей точностью выполняется так называемый закон Симона – простой степенной зависимости давления плавления от температуры (см., например, [33-35] и др.)

$$\frac{P - P_0}{a_{\text{Sim}}} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{c_{\text{Sim}}} - 1, \quad (1.9)$$

где P , T – давление и температура на кривой плавления, a_{Sim} и c_{Sim} – константы, P_0 и T_0 – некоторые известные значения давления и температуры на кривой плавления.

В частности, этот закон точно выполняется в классической модели мягких сфер с потенциалом $\Phi_m(r) \sim 1/r^m$, где он приобретает простую форму: $P = aT^b$, где a и b – константы, различные для разных m . Вопрос о справедливости закона Симона для модели Юкавы является открытым. Подчеркнем, что проверка справедливости закона Симона для гипотетического плавления комплексной плазмы, как и простой модели Юкавы, требует перехода из представления в традиционных для комплексной плазмы переменных Γ и κ , к более привычным термодинамическим переменным давление-температура-концентрация.

Фазовые переходы в комплексной плазме вне анализа диаграммы из работы [1].

Как уже говорилось выше, принято считать, что в системе с отталкивательным потенциалом и отсутствием притяжения между макроионами невозможен фазовый переход типа газ-жидкость. Но, например, в работе [7] методом Монте-Карло моделируется однокомпонентная система с дебаевским потенциалом

$$\varphi_D(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right), \quad (1.10)$$

где дебаевский радиус является функцией от плотности и температуры микроионов одного сорта ($n_i = Zn_Z$)::

$$r_D = \left(\frac{4\pi e^2 n_Z Z}{kT} \right)^{-1/2}. \quad (1.11)$$

Прямым моделированием в этой системе при достаточно высоких зарядах макроионов зафиксировано фазовое расслоение типа флюид-флюид на две фазы существенно разной плотности, условно называемой автором – газ и жидкость

(рисунок 2). При $Z \leq 21,5$ авторы [7] не обнаружили фазовое расслоение, но уже при $Z \geq 22$ оно было. Более того, при $Z \leq 200$ в этой работе не было найдено признаков существования кристаллов ОЦК или ГЦК. Авторы [7] утверждают, что кристаллическое состояние могло образоваться, но только в двухфазной зоне сосуществования флюид–флюид в диапазоне между $Z = 400$ и $Z = 1000$. Вводя, следуя [7], следующие обозначения для концентрации ρ_{DR} и давления P_{DR} :

$$\rho_{DR} = n_Z \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^3, \quad (1.12)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость,

$$P_{DR} = \frac{P}{kT} \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right)^3. \quad (1.13)$$

фазовый переход флюид–флюид [7] имеет следующий вид (см. рисунок 2).

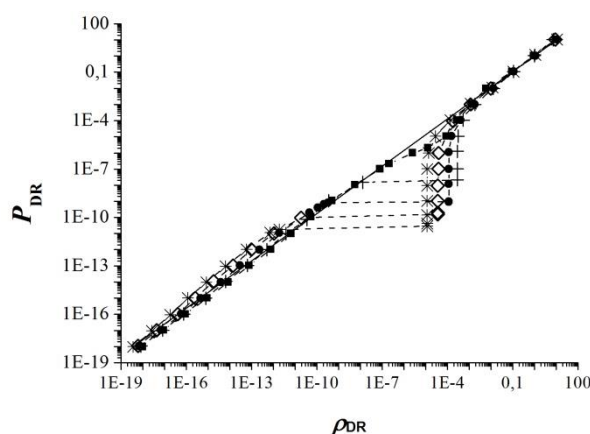


Рисунок 2 – Фазовое расслоение флюид–флюид в чисто отталкивательной системе с дебаевским потенциалом. Все линии оцифрованы с рисунка из работы [7]. Линия с квадратами соответствует $Z = 20$, линия с крестами – $Z = 40$, линия с кружками – $Z = 100$, линия с ромбами – $Z = 200$, линия со звездами – $Z = 400$, сплошная линия – идеальный газ.

Из рисунка 2 следует важный вывод, что с ростом асимметрии системы ($Z \rightarrow \infty$) скачок плотности рассматриваемого фазового перехода неограниченно растет (!).

Еще более важной является работа [13], где рассматривается уже двухкомпонентная модель – прототип дебаевской модели [7] – двухкомпонентная система классических макроионов конечных размеров и противоположно заряженных точечных микроионов, где заряд макроиона Z больше и/или много больше заряда микроиона. В этой работе [13] в рамках прямого численного моделирования с помощью метода Монте-Карло рассчитываются все три стандартных фазовых перехода: плавление (кристалл-жидкость), испарение (жидкость-газ) и сублимация (кристалл-газ), и видно фазовое расслоение флюида на газ и жидкость (часть результатов [13] представлена на рисунках 3 и 4). Подчеркнем, что скачок плотности на границе плавления достигает аномально высоких значений ($\sim 30\%$). Обозначения на рисунках 3 и 4 сохранены такими же, как в работе [13] – заряд макроиона $Z \equiv Q$ (только для этих рисунков), параметр упаковки

$$\eta = \frac{4\pi R_Z^3 n_Z}{3}, \quad (1.14)$$

безразмерная температура системы

$$T^* = \frac{2R_Z \epsilon k T}{e^2}. \quad (1.15)$$

Еще одним важным примером теоретического предсказания возможности фазового перехода флюид-флюид (в принципе отсутствующего на диаграмме [1] рисунка 1) с большой величиной межфазного скачка плотности в асимметричной системе зарядов, является работа [36], где в рамках строгого метода функционала плотности зафиксирован даже не один, а два типа таких переходов. В этой работе [36] рассматривалась система конечных по размеру положительно заряженных макроионов с зарядом Z в сочетании с микроионами двух сортов, отличающихся знаком заряда. Для расчета возможности фазового перехода флюид-флюид использовался упрощенный вариант метода функционала плотности, где корреляционная часть свободной энергии была учтена в приближении Дебая-Хюккеля и лишь для корреляций макроионов. Для упрощенной системы с одним сортом микроионов был зафиксирован фазовый переход типа газ–жидкость с

верхней критической точкой (рисунок 5), а для более сложной системы с двумя сортами микроионов в некотором интервале значений заряда макроионов был зафиксирован фазовый переход с двумя (!) критическими точками (рисунок 6). Если рассмотреть меньший заряд макроиона или большее значение $2R_Z\epsilon kT/e^2$, то диаграмма будет иметь только одну критическую точку (см. подробнее [36]).

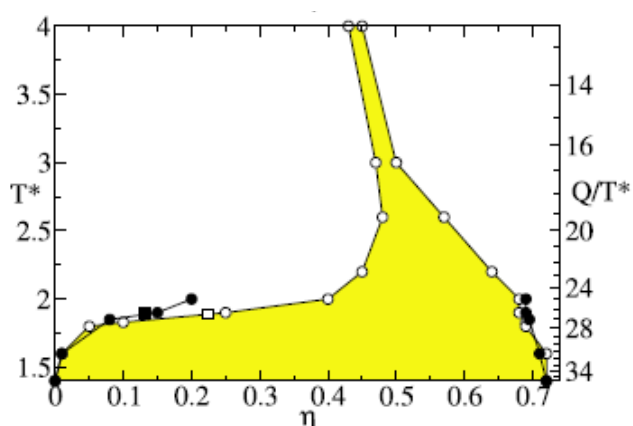
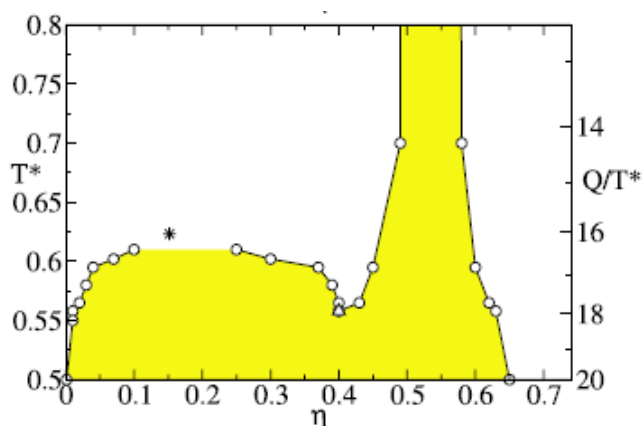


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма коллоидов ($Z = 10$). Белые и черные кружки – точки сосуществования фаз, полученные прямым моделированием и из оценочных вычислений [13] соответственно. Треугольник – тройная точка, звезда – критическая точка.

Рисунок 4 – Фазовая диаграмма коллоидов ($Z = 50$) из [13]. Обозначения совпадают с аналогичными в подписи к рисунку 3. Квадрат – точка перегиба. Рисунок взят из [13].

Рисунок взят из [13].

Подводя итог вышесказанному можно заключить, что проблема возможности реализации в комплексной плазме фазовых переходов с заметной или даже аномально высокой величиной межфазного скачка плотности далека от разрешения, что делает актуальным общий анализ проблемы термодинамической устойчивости в различных подвидов комплексной плазмы, упомянутых во введении (см. главу 3 настоящей диссертации). А такой анализ, прежде всего, требует знания поведения полного давления системы в зависимости от плотности и температуры, а также и неидеальной части внутренней энергии системы. Как известно, термодинамическое определение давления в системе с объемом V и

температурой T выражается через производную от свободную энергию системы F :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (1.16)$$

$$P_{\text{tot}} = n_Z k T_Z + n_{\text{micro}} k T_{\text{micro}} + P_{\text{ex}}, \quad (1.17)$$

где P_{tot} – давление в системе, n_{micro} и T_{micro} – концентрация и температура микроионов (при наличии одного сорта микроионов), P_{ex} – неидеальная часть давления.

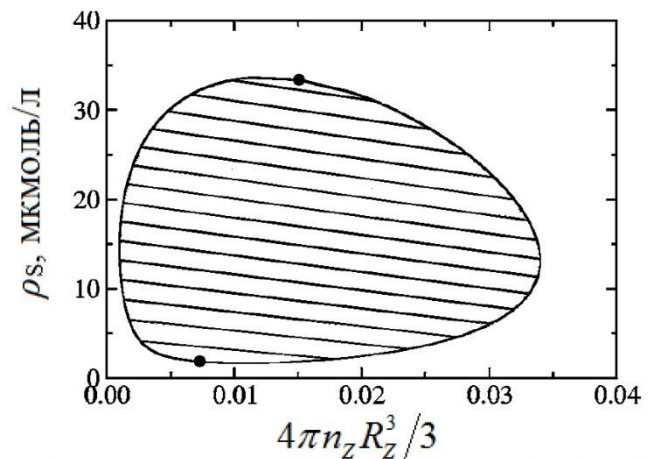
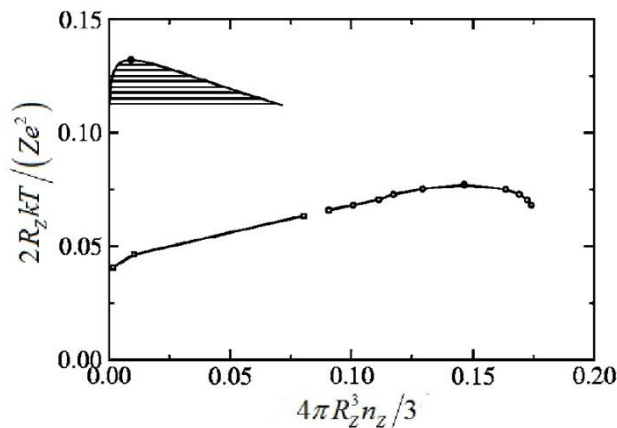


Рисунок 5 – Фазовое расслоение флюид–флюид, полученное в работе [36] (заштрихованная область под микроионов и одним сортом верхней кривой). Нижняя кривая – макроионов ($Z = 1000$, $\epsilon k T / e^2 = 0,72$ нм, численные расчеты [37] для $Z = 10$. $R_Z = 50$ нм). Рисунок 6 – Фазовое расслоение флюид–флюид с двумя сортами микроионов и одним сортом макроионов. Штрихованная область под микроионов и одним сортом верхней кривой). Нижняя кривая – макроионов ($Z = 1000$, $\epsilon k T / e^2 = 0,72$ нм, численные расчеты [37] для $Z = 10$. $R_Z = 50$ нм). Рисунок взят из работы [36].

Помимо давления важной термодинамической функцией системы является ее внутренняя энергия. В работе Розенфельда и Барама [38] 1981 года предложена достаточно точная аппроксимация для безразмерной внутренней энергии флюида $U_{\text{ex}}^{\text{Ros}} / (N_Z k T_Z)$, N_Z – количество макроионов, как функции от параметра Γ

$$\frac{U_{\text{ex}}^{\text{Ros}}}{N_Z k T_Z}(\Gamma) = a_m \Gamma + b_n \Gamma^{1/4} - 0,5, \quad (1.18)$$

где a_m и b_n – некоторые коэффициенты системы, и эта аппроксимация универсальна для всех отталкивательных систем. В статье [39] 1998 года подобная форма приведена для флюидного состояния однокомпонентной системы на несжимаемом фоне

$$u_{\text{ex}}^{\text{Ch}} = a_{\text{OCP}}\Gamma + b_{\text{OCP}}\Gamma^{s_{\text{OCP}}} - c_{\text{OCP}}, \quad (1.19)$$

где $a_{\text{OCP}} = -0,899126$, $b_{\text{OCP}} = 0,60712$, $c_{\text{OCP}} = -0,27998$, $s_{\text{OCP}} = 0,321308$. Ранее, в 1979 году форма для безразмерной внутренней энергии однокомпонентной плазмы на несжимаемом фоне во флюиде была предложена Девиттом и Розенфельдом [40]

$$\frac{U_{\text{ex}}^{\text{DR}}}{N_Z k T_Z} = a_{\text{DR}}\Gamma + b_{\text{DR}}\Gamma^{s_{\text{DR}}} + c_{\text{DR}} + d_{\text{DR}}\Gamma^{-s_{\text{DR}}}, \quad (1.20)$$

где $U_{\text{ex}}^{\text{DR}} / (N_Z k T_Z)$ – безразмерная внутренняя энергия, a_{DR} , b_{DR} , c_{DR} , d_{DR} – некоторые коэффициенты, $s_{\text{DR}} = 0,25$. Авторы исходной фазовой диаграммы [1] в статье [12] используют ту же форму [40] для безразмерной термической части внутренней энергии во флюиде

$$u_{\text{th}}^{\text{Ham}}(\kappa, \Gamma) = \delta a(\kappa)\Gamma + b(\kappa)\Gamma^s + c(\kappa) + d(\kappa)\Gamma^{-s}, \quad (1.21)$$

где $\delta a(\kappa)$, $b(\kappa)$, $c(\kappa)$ и $d(\kappa)$ – функции, зависящие от κ , которые Хамагучи и др. [1, 12, 22] вычисляют с помощью молекулярной динамики, $s = 1/3$. В статье [12] $u_{\text{ex}}^{\text{Ham}}(\kappa, \Gamma)$ была уже функцией от двух параметров системы κ и Γ , так как в работе [12], а затем и в [22] с большей степенью точности, авторы подбирали с помощью молекулярной динамики такую зависимость этих функций от κ , чтобы воспользоваться общей формой (1.21) для безразмерной термической внутренней энергии. Степень $s = 1/3$, на их взгляд, более точно подходила для описания зависимости внутренней энергии от κ и Γ . Но при этом расчеты, в которых рассчитывались степенные функции $\delta a(\kappa)$, $b(\kappa)$, $c(\kappa)$ и $d(\kappa)$ и степень s проводились все время для разных радиусов макроионов, которые указаны в работах [12, 22]. Полная безразмерная энергия взаимодействия вычисляется как

$$u_{\text{ex}}^{\text{Ham}}(\kappa, \Gamma) = u_{\text{th}}^{\text{Ham}}(\kappa, \Gamma) + u_{\text{M}}(\kappa, \Gamma), \quad (1.22)$$

где $u_M(\kappa, \Gamma)$ – безразмерная энергия Маделунга, которая представлена в виде $u_M(\kappa, \Gamma) = E_M(\kappa)\Gamma$, где $E_M(\kappa)$ – некоторая функция, аппроксимируемая степенной зависимостью от κ и вычисляемая численно. Вводится еще одна функция $a(\kappa) = E_M(\kappa) + \delta a(\kappa)$, и тогда

$$u_{ex}^{Ham}(\kappa, \Gamma) = a(\kappa)\Gamma + b(\kappa)\Gamma^s + c(\kappa) + d(\kappa)\Gamma^{-s}. \quad (1.23)$$

Аналитическое выражение для безразмерной свободной энергии во флюиде записывалось в виде

$$f_{ex}^{Ham}(\kappa, \Gamma) = \int_1^{\Gamma'} \frac{u_{ex}^{Ham}(\kappa, \Gamma')}{\Gamma'} d\Gamma' + f(\kappa, 1), \quad (1.24)$$

где $f(\kappa, 1)$ также аппроксимировалась степенной функцией от κ . С учетом формулы (1.11) и (1.16) было получено, что

$$p_{ex}^{Ham}(\kappa, \Gamma) = \frac{\Gamma}{3} \left(\frac{\partial f}{\partial \kappa} \right)_{\Gamma}^{Ham} + \frac{\kappa}{6} \left(\frac{\partial f}{\partial \Gamma} \right)_{\kappa}^{Ham}, \quad (1.25)$$

причем дифференцирование параметра κ проводилось так, как будто в системе был один сорт микроионов, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_z} \right)^{Ham} = \frac{\Gamma}{3n_z}, \quad (1.26)$$

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial n_z} \right)^{Ham} = \frac{\kappa}{6n_z}. \quad (1.27)$$

В последних двух соотношениях не указано, при каких постоянных параметрах проводится дифференцирование. Из (1.25) получено уравнение состояния рассматриваемой системы. Часть безразмерного давления выражается в работе [12] следующим образом

$$p^{Ham}(\kappa, \Gamma) = 1 + \frac{1}{3} \left(a(\kappa)\Gamma + b(\kappa)\Gamma^s + c(\kappa) + d(\kappa)\Gamma^{-s} \right) + \frac{\kappa}{6} \left(\frac{da(\kappa)}{d\kappa} (\Gamma - 1) + \frac{db(\kappa)}{d\kappa} \frac{\Gamma^s - 1}{s} + \frac{dc(\kappa)}{d\kappa} \ln \Gamma - \frac{dd(\kappa)}{d\kappa} \frac{\Gamma^{-s} - 1}{s} + \frac{df(\kappa, 1)}{d\kappa} \right). \quad (1.28)$$

В работе [12] было подчеркнуто, что (1.28) – это неидеальная часть давления системы, к которой необходимо добавлять идеальную часть, обусловленную микроионами. Действительно, из (1.28) кажется, будто термодинамика расписана для однокомпонентной системы, так как первое слагаемое отвечает за идеальную часть макроионов. Однако это не так, так как еще в самой первой работе [21] из серии [1, 12, 21, 22], посвященной построению фазовой диаграммы [1], авторы, один раз указав идеальную часть свободной энергии (уравнение (21) в [21])

$$F_{unif}^{bg} = V \sum_j kT n_j (\ln n_j \lambda_j^3 - 1), \quad (1.29)$$

где V – объем системы, j – сорт микроионов, n_j – средняя по объему концентрация, λ_j – длина волны де Бройля для j -го сорта микроионов, написали, что впредь записывать идеально-газовые слагаемые для микроионов не будут ввиду их простоты (см. текст после уравнения (21) в [21]). Таким образом, для получения безразмерного давления в работах [1, 12, 21, 22] с учетом рассмотрения двухкомпонентной системы, надо дописать еще одно слагаемое

$$p_{tot}^{Ham}(\kappa, \Gamma) = p^{Ham}(\kappa, \Gamma) + n_{micro} kT_{micro} / (n_z kT_z). \quad (1.30)$$

В начале работы [2] также записывается потенциал Юкавы, однако фактически рассматривается электронейтральная кулоновская система точечных макроионов и микроионов, поскольку используется соответствующее кулоновскому потенциалу уравнение Пуассона. Вычисление энергии кулоновского взаимодействия в работе [2] основано на применении приближения Дебая-Хюккеля в корреляционной полости. Впервые это приближение было предложено для однокомпонентной модели плазмы Грязновым и Иосилевским [41], а впоследствии было независимо перевыведено в работе [42]. В 2014 году Храпак С. и др. [2] использовали приближение Дебая-Хюккеля в корреляционной полости уже для многокомпонентной системы. Суть приближения Дебая-Хюккеля в корреляционной полости [2] заключается в следующем: концентрация макроионов должна быть нулевой в пределах некоторого расстояния от пробного макроиона, чтобы после линеаризации не стать отрицательной:

$$n_Z^{\text{DHH}}(r) = \begin{cases} n_{Z\infty} \left(1 + \frac{Ze\varphi_{\text{DHH}}(r)}{kT_i} \right), & r \geq h_{\text{DHH}}, \\ 0, & r \leq h_{\text{DHH}}, \end{cases} \quad (1.31)$$

где $n_Z^{\text{DHH}}(r)$ – зависимость концентрации макроионов в приближении Дебая-Хюккеля в корреляционной полости от расстояния, $n_{Z\infty}$ – концентрация макроионов на бесконечности от пробного макроиона, $\varphi_{\text{DHH}}(r)$ – средний электростатический потенциал в указанном приближении внутри корреляционной полости радиуса h_{DHH} . Известно, что, строго говоря, приближение Дебая-Хюккеля справедливо при $\Gamma \ll 1$, однако многие авторы применяют его и в области $\Gamma \gg 1$ для нестрогих «пилотных» расчетов.

В работе [2] концентрация микроионов внутри полости линеаризована:

$$n_i^{\text{DHH}}(r) = n_{i\infty} \left(1 - \frac{e\varphi_{\text{DHH}}(r)}{kT_i} \right). \quad (1.32)$$

где $n_{i\infty}$ – плотность микроионов на бесконечности от пробного макроиона ($n_{i\infty} = Zn_{Z\infty}$). В работе [2] рассматривались системы, где может быть два различных сорта микроионов с единичным зарядом (положительные и отрицательные), однако в результате был сделан переход к безразмерным параметрам κ и Γ . Таким образом, фактически может быть рассмотрена упрощенная система с одним сортом микроионов. В используемом приближении экранирование пробного макроиона внутри корреляционной полости осуществляется только микроионами

$$r_{\text{Din}} = \left(\frac{4\pi e^2 n_{i\infty}}{kT_i} \right)^{-1/2}, \quad (1.33)$$

где r_{Din} – дебаевский радиус внутри корреляционной полости, а снаружи экранирование осуществляется и микроионами, и макроионами совместно

$$r_{\text{Dout}} = \left(\frac{4\pi e^2 (n_{i\infty} + Z^2 n_{Z\infty})}{kT_i} \right)^{-1/2}, \quad (1.34)$$

где r_{Dout} – дебаевский радиус вне корреляционной полости.

В формуле (1.33) авторы [2] учитывали среднюю концентрацию микроионов ($n_{i\infty} = Zn_{Z\infty}$). Однако, на наш взгляд, при расчете дебаевского радиуса внутри корреляционной полости было бы более корректно учитывать микроионы, которые находятся внутри нее, и концентрация которых выше средней. Учет же вклада макроионов в (1.34) ведет к тому, что дебаевский радиус становится намного меньше размеров корреляционной полости, и, следовательно, среднего расстояния между макроионами. Это, строго говоря, означает нарушение условия применимости дебаевского приближения, так как в дебаевской сфере с радиусом, рассчитанным по формуле (1.34), может не оказаться ни одного макроиона!

Средний самосогласованный потенциал работы [2] за пределами корреляционной полости имеет вид

$$\varphi_{\text{out}}(r) = \frac{C_1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{Dout}}}\right), \quad (1.35)$$

где C_1 – константа, а средний самосогласованный потенциал внутри корреляционной полости –

$$\varphi_{\text{in}}(r) = \frac{C_2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{Din}}}\right) + \frac{C_3}{r} \exp\left(\frac{r}{r_{\text{Din}}}\right) + C_4, \quad (1.36)$$

где C_2, C_3, C_4 – константы. Граничные условия $\varphi_{\text{in}}(h_{\text{ДНН}}) = \varphi_{\text{out}}(h_{\text{ДНН}})$ и $\varphi_{\text{in}}'(h_{\text{ДНН}}) = \varphi_{\text{out}}'(h_{\text{ДНН}})$, где $\varphi_{\text{in}}'(r)$ и $\varphi_{\text{out}}'(r)$ – производные средних самосогласованных потенциалов внутри и снаружи корреляционной полости соответственно.

Энергия кулоновского взаимодействия вычисляется в [2] по следующей формуле

$$u_{\text{ex}}^{\text{Khr}} = \frac{Ze}{2kT} \left(\varphi_{\text{ДНН}}(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow 0}. \quad (1.37)$$

Здесь полагается, что температура всех компонент системы одинакова и равна T . В результате аналитических вычислений в работе [2] получается следующая зависимость для энергии кулоновского взаимодействия:

$$u_{ex}(\kappa, \Gamma) = \frac{x}{2} \left(1 - \left(1 + \frac{3\Gamma}{\kappa^2} \right)^{1/2} \right) e^{-x} + \frac{3\Gamma}{2\kappa^2} (x+1) e^{-x} - \frac{3\Gamma}{2\kappa^2} - \frac{\Gamma\kappa}{2}, \quad (1.38)$$

где $x = x(\kappa, \Gamma)$ – заданная неявная функция. В работе [2] предлагается следующие зависимости между Γ и n_z, κ и n_z

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_z} \right)^{Khr} = \frac{\Gamma}{3n_z}, \quad (1.39)$$

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial n_z} \right)^{Khr} = -\frac{\kappa}{3n_z}, \quad (1.40)$$

вторая из которых отличаются от (1.27), предложенной в работе [12]. В (1.39) и (1.40) также не указывается, при каких постоянных параметрах системы проводится дифференцирование. Отличие от (1.27) заключается в том, что в (1.40) дебаевский радиус не дифференцируется по концентрации макроионов, которая связана с концентрацией микроионов условием электронейтральности с постоянным зарядом макроиона (и в трехкомпонентной, и в двухкомпонентной системах). Это означает отсутствие вариаций объема у подсистемы микроионов, что ведет к отсутствию вариаций объема у подсистемы макроионов. В этом случае определение давления (1.16), которое также использовалось в работе [2], может быть некорректным, так как оно предполагает вариацию объема. Сама неидеальная часть давления, полученная в статье [2], выглядит следующим образом:

$$p_{ex}^{Khr}(\kappa, \Gamma) = \frac{\Gamma}{2\kappa^2} \left(-3 + e^{-x} (3 + 3x + x^2) - e^{-x} \frac{x + x^2 + x / \left(1 + \left(1 + 3\Gamma/\kappa^2 \right)^{1/2} \right)}{1 + \left(1 + 3\Gamma/\kappa^2 \right)^{1/2}} \right), \quad (1.41)$$

причем она не была получена дифференцированием свободной энергии, хотя формула, аналогичная (1.24), приводится в работе [2]. Неидеальная часть давления получена по формуле вириала путем интегрирования эффективного экранированного потенциала

$$p_{ex}^{Khr} = -\frac{2\pi n_{Z\infty}}{3kT} \int_0^{\infty} r^3 V'(r) (g(r) - 1) dr, \quad (1.42)$$

где $V(r) = (Ze)^2/r \exp(-r/r_{Din})$,

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r \leq h_{DHH}, \\ 1 - Ze\varphi_{out}(r)/kT, & r > h_{DHH}. \end{cases} \quad (1.43)$$

Помимо работ [1, 2, 12, 21, 22] следует отметить также уравнения состояния, полученные для однокомпонентной системы [20, 43]. В работе [20] 2018 года уравнение состояния однокомпонентной системы с *дебаевским* потенциалом численно рассчитывалось в рамках интегральной теории простых жидкостей на сетке задаваемых параметров Γ и κ . Полученная в результате решения уравнения Орнштейна – Цернике корреляционная функция использовалась для расчета неидеальной части давления и внутренней энергии. Следует подчеркнуть, что в статье [20] рассматривалась чисто отталкивательная система, поэтому вычисленная по вириальной формуле неидеальная часть давления была всегда положительной, как в ранней работе [7], где тоже рассматривалась система с дебаевским потенциалом, и с помощью прямого численного моделирования было обнаружено фазовое расслоение во флюиде. К сожалению, в работе [20] не было проведено сравнение с результатами статьи [7]. В работе [43] предложено аналитически рассчитанное уравнение состояния для системы с потенциалом Юкавы. В этой статье [43] неидеальная часть давления системы также всегда является положительной, в отличие от [1, 2, 12, 21, 22], где фактически рассматривается термодинамика системы с притяжением макроионов и микроионов, и как следствие, поправка на неидеальность в давлении является отрицательной и неограниченно растет с ростом неидеальности Γ .

Как известно, дебаевский потенциал получается из уравнения Пуассона-Больцмана

$$\Delta\varphi(r) = 4\pi e \left(n_{e0} \exp\left(\frac{e\varphi(r)}{kT_i}\right) - n_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT_i}\right) \right), \quad (1.44)$$

где $\varphi(r)$ – средний электростатический потенциал вокруг макроиона, создаваемый экранированием его микроионами. Здесь, n_{e0} и n_{i0} – средние концентрации электронов и положительных микроионов на бесконечном расстоянии от пробного макроиона или же на границе ячейки в случае использования приближения средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца. Затем к решению уравнения (1.44) применяется условие линеаризации $|e\varphi(r)/(kT_i)| \ll 1$, в результате чего получается экранированный дебаевский потенциал. Следует заметить, что приближение Пуассона-Больцмана справедливо, если можно пренебречь корреляциями микроионов друг с другом и эффектами «упаковки» вследствие конечных размеров микроионов. Первое означает, что локальный параметр кулоновской неидеальности $\Gamma_{ii}(r)$ для микроион-микроионной подсистемы должен быть мал на любом расстоянии от пробного макроиона, где

$$\Gamma_{ii}(r) = \frac{e^2}{kT_i} \left(\frac{4\pi}{3} n_i(r) \right)^{1/3}. \quad (1.45)$$

Этот параметр, который часто называют маделунговским, неразрывно связан с другим, асимптотически эквивалентным, параметром неидеальности

$$\Gamma_{Di}(r) = \frac{e^2}{kT_i r_{Di}(r)}, \quad (1.46)$$

где

$$r_{Di}(r) = \left(\frac{4\pi e^2 n_i(r)}{kT_i} \right)^{-1/2}, \quad (1.47)$$

и связанным с ним третьим параметром – числом микроионов в дебаевской сфере

$$N_{Di}(r) = \frac{4\pi}{3} n_i(r) r_{Di}^3(r). \quad (1.48)$$

Малость параметра $\Gamma_{ii}(r)$ эквивалентна условию, что в дебаевской сфере (1.47) должно быть много микроионов. В предельном случае $N_{Di}(r) \geq 1$, т.е. $\Gamma_{ii}(r) \leq 1/3$ и $\Gamma_{ii}(r) \leq 1/27$.

Следует отметить, что задачи, где комплексная плазма моделировалась в виде системы с дебаевским потенциалом (или с потенциалом Юкавы с

фиксированным радиусом экранирования) рассматривались во многих работах [1, 12, 20-22, 24-27, 43]. Однако не всегда в них выполнялось условие линеаризации, необходимое для применимости дебаевского приближения. В таких случаях необходимо использовать исходное приближение Пуассона-Больцмана (1.44). Например, в работе [44] уравнение Пуассона-Больцмана для системы с пробным макроионом конечного размера в бесконечной электронейтральной плазме микроионов двух сортов решается численно. Для некоторых случаев, например, сферически симметричной задачи, в работе [45] уравнение Пуассона-Больцмана для такой же системы было решено аналитически, и результаты расчета практически совпадают с численным решением [44]. Также, некоторые частные случаи аналитического решения уравнения Пуассона-Больцмана для выше описанной системы рассматривались в работе [9]. Более того, оба случая – когда условие линеаризации и выполняется, и не выполняется – рассмотрены в обзоре [46], однако там основное внимание уделяется кинетическим процессам, происходящим в комплексной плазме, в том числе, рассеянию ионов на пылевых частицах.

Главным результатом нарушения условия линеаризации является то, что концентрация противоположно заряженных микроионов, резко возрастает вблизи поверхности последнего. Эффект нелинейного экранирования рассматривался во многих работах (см., например, [8, 9, 47, 48]). Этот эффект ведет к тому, что на средних расстояниях между макроионами заряд макроиона кажется меньше, чем он есть на самом деле. Такой заряд логично назвать эффективным, или видимым зарядом Z^* . Микроионы в таком случае логично разделить на два сорта – свободные и связанные. Таким образом, на средних расстояниях между макроионами заряд кажется меньше за счет связанных микроионов, а экранирование макроиона на этих расстояниях осуществляется свободными микроионами. Это процедура разделения зарядов известна [47]. Также, эффекты нелинейного экранирования и, в том числе, уменьшение вследствие этого эффекта абсолютного значения среднего электростатического потенциала по сравнению с

приближением линейного экранирования, рассматривалась в статье [48]. В работе [8] было показано, что учет нелинейного экранирования ведет к тому, что область фазового перехода газ-жидкость, рассчитанная без учета этого эффекта, либо становится меньше, либо исчезает вовсе.

До этого в обзоре рассматривались работы с одним сортом макроионов. Однако более общим случаем является наличие в системе нескольких сортов не только микроионов, но и макроионов (см., например, [49]). Согласно правилу линейного смешивания полная свободная энергия Гельмгольца всей системы равна

$$F_{\text{total}} = \sum_j \alpha_j F_j, \quad (1.49)$$

где j – номер подсистемы, $\alpha_j = N_j/N$, N_j – количество «единиц» j -й подсистемы (например, средних ячеек Вигнера-Зейтца с центральным макроионом j -го сорта), N – количество всех единиц системы, F_j – полная свободная энергия Гельмгольца подсистемы j -го сорта. Хорошо известно [50], что для однотемпературной системы

$$f_j = u_{\text{ex}j} + f_{\text{ij}j}, \quad (1.50)$$

где $f_j = F_j/(N_j kT)$, $u_{\text{ex}j} = U_j/(N_j kT)$, $f_{\text{ij}j} = F_{\text{ij}j}/(N_j kT)$, U_j и F_j – энергия кулоновского взаимодействия и свободная энергия микроионов подсистемы j -го сорта. Для средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца с центральным макроионом j -го сорта безразмерная свободная энергия микроионов имеет вид

$$f_{\text{ij}j} = \int_{R_Z}^{R_j} 4\pi r^2 n_{\text{ion}j}(r) \left(\ln(n_{\text{ion}j}(r) \lambda_1^3 - 1) \right) dr, \quad (1.51)$$

где R_j – радиус ячейки j -го сорта, $n_{\text{ion}j}(r)$ – распределение микроионов внутри ячейки j -го сорта, $\lambda_1 = \hbar/(2m_1 kT)^{1/2}$ – длина волны де Бройля (m_1 – масса микроиона (аргон или неон часто используются, например, в газоразрядной пылевой плазме)).

Следует подчеркнуть, что термодинамика комплексной плазмы с двумя и более сортами макроионов, и в особенности теория фазовых превращений в таких системах, является неразработанной. Одной из главных качественных

особенностей указанных фазовых превращений является их *неконгруэнтность*, то есть возможность фазового расслоения на фазы с разным «химическим составом», то есть с разным соотношением макроионов в сосуществующих фазах. Такой тип фазовых переходов является достаточно типичным для переходов в химически реагирующей плазме высокотемпературных продуктах разложения химических соединений (компаундов) в земных приложениях, например оксидах (UO_2 , SiO_2 и др. [51]) гидридах, галогенидах и др. (см. подробнее [50, 52]), а также в планетарных науках (напр. [53, 54]) и даже в астрофизике компактных звезд (напр. [55]). Еще раз подчеркнем, что в приложении к комплексной плазме теория неконгруэнтных фазовых переходов является неразработанной, и ограничивается первыми качественными работами и оценочными соображениями [56-61].

Глава 2

Фазовая диаграмма равновесной комплексной плазмы в переменных температура–концентрация–давление

Вторая глава посвящена анализу причин несоответствия общей структуры фазовой диаграммы трех вышеназванных работ [1, 7, 13], а также оценке величины скачка плотности при плавлении, отсутствующего в результатах [1]. Для этих целей целесообразно перестроить исходную фазовую диаграмму [1] в традиционные термодинамические переменные: температура–концентрация–давление.

Однако перевод диаграммы [1] из переменных k – Γ в переменные температура–концентрация–давление может быть сделан не единственным образом [60, 62]. Конкретный вариант зависит от точного определения термодинамической роли фона микроионов [60, 62]. В подходе [1, 12, 21, 22] эта роль ограничивается поддержанием локальной электронной нейтральности и реализацией дебаевского экранирования макроионов положительными микроионами и электронами, что процедурно необходимо для перехода от реальной двух- или даже трехкомпонентной системы (макроионы, положительные микроионы и электроны) к однокомпонентной системе макроионов с эффективным попарно-аддитивным (дебаевским) потенциалом с радиусом, зависящим от температуры и плотности положительных микроионов и электронов. Принципиальным при вычислении параметров фазовых переходов в этой однокомпонентной системе макроионов является вопрос, как формулировать условия фазового равновесия в системе с переменным парным потенциалом взаимодействия? Т.е. учитывать или нет, и если учитывать – то как именно неизбежный (согласно стандартам термодинамики) скачок плотности при плавлении и полиморфном (ОЦК–ГЦК) переходе и, соответственно, изменение самого эффективного парного потенциала макро-макро (описывающего эффективное взаимодействие макроионов друг с другом) в расчете фазового превращения. Судя по текстам [1, 12, 21, 22], авторы уклонились от решения этой

физической проблемы и использовали упрощенный *изохорический сценарий* (только) двух рассмотренных им фазовых переходов – плавления и ОЦК–ГЦК-перехода, как происходящих при *постоянной плотности*, и, следовательно, при неизменном эффективном потенциале макро-макро. Соответственно, параметры двух рассмотренных в [1, 12, 21, 22] фазовых превращений авторы вычисляли не из стандартных условий [23] равенства температур, давлений и удельных потенциалов Гиббса в сосуществующих фазах, а из упрощенного (изохорического) условия равенства температур и удельных потенциалов Гельмгольца. Соответственно, обе фазовые границы плавления и ОЦК–ГЦК-перехода на общепринятой диаграмме [1] являются одномерными кривыми, а не двумерными зонами. Но даже с учетом этого ограничения диаграмме [1] может быть сопоставлена соответствующая физически информативная диаграмма в термодинамических переменных температуры и концентрации макроионов [60, 62]. Первым шагом является построение диаграммы однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура – концентрация – давление. Следующим шагом уже является построение диаграммы в переменных температура – концентрация, но уже для однокомпонентной системы с дебаевским потенциалом, зависящим от плотности и температуры фона микроионов (одного или двух сортов).

2.1 Фазовая диаграмма однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура – концентрация – давление и оценка скачка плотности на границе плавления

Раздел 2.1 посвящен рассмотрению фазовой диаграммы однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура–концентрация–давление и оценке скачка плотности на границе плавления.

2.1.1 Фазовая диаграмма однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура–концентрация

Поскольку фазовая диаграмма (см. рисунок 7) однокомпонентной системы Юкавы (с фиксированным радиусом экранирования) в переменных температура – концентрация получена путем перестроения фазовой диаграммы [1] в переменных κ – Γ , на ней отсутствует скачок плотности, который должен наблюдаться в фазовых переходах первого рода. В этом случае дебаевский радиус является фиксированной величиной, а не функцией от температуры и плотности макроионов, как в (1.11). Обозначим в этом случае дебаевский радиус как r_{sc} . На рисунке 7 отмечены тройная точка (ТТ) ($T_{ТТ}^* = 4,17 \cdot 10^{-5}$, $n_{ТТ}^* = 0,00305$) и конечная по температуре точка (КТТ, или в англоязычной литературе TEP - temperature end-point) ($T_{КТТ}^* = 4,28 \cdot 10^{-4}$, $n_{КТТ}^* = 0,03851$) в новых переменных [63-66]. Подчеркнем, что КТТ является точкой поворота, но не является критической точкой [63-66].

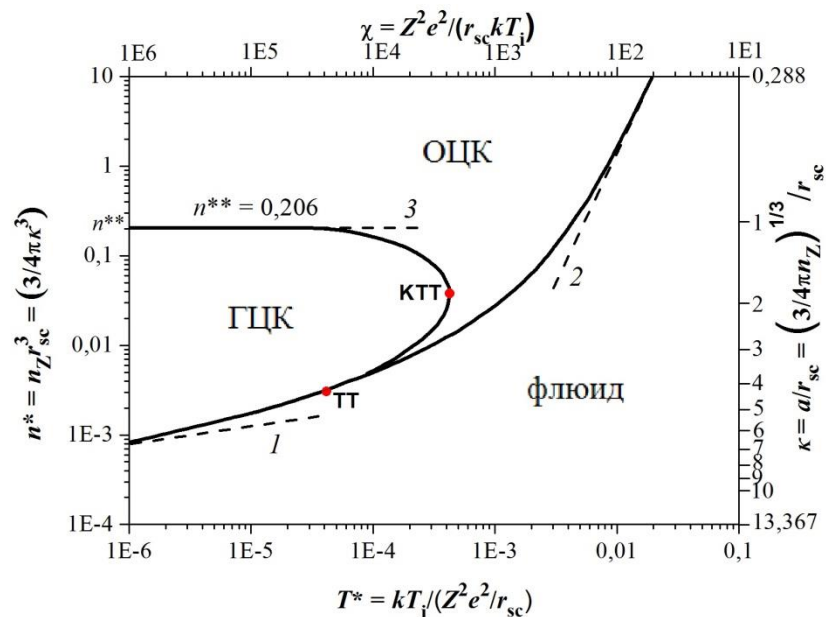


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы с фиксированным дебаевским радиусом r_{sc} [64, 67]. Линии 1 и 2 – асимптотики кривой плавления. Линия 1 при $T^* \rightarrow 0$ соответствует пределу системы твердых сфер, где $\ln T^* \sim -\ln n_Z^* / 3 - c_1 / n_Z^{*1/3} + c_2$, где c_1 и c_2 – константы, а линия 2 соответствует пределу однокомпонентной плазмы (ОКП), где $n_Z^* \sim T^{*3}$ при $T^* \rightarrow \infty$. Аппроксимация 3 соответствует $n^{**} = 0,206$.

Также, на рисунке 7 приведена примечательная линия максимальной концентрации существования фазы ГЦК ($n^{**} = 0,206$, линия 3 на рисунке 7). При ее построении использованы асимптотики кривой плавления (линии 1 и 2), полученные из известной аппроксимации (1.8) [63-66].

2.1.2 Кривая плавления однокомпонентной системы Юкавы в переменных температура – давление. Анализ выполнения закона Симона

В этом подразделе показывается результат перестроения кривой плавления однокомпонентной системы Юкавы (с фиксированным радиусом экранирования) из переменных κ – Γ [1] в переменные температура–давление. Безразмерное (полное) давление в системе (так называемый фактор сжимаемости) определяется как

$$\frac{P}{n_z k T_z}(\kappa, \Gamma) = 1 + \frac{\Delta P}{n_z k T_z}(\kappa, \Gamma), \quad (2.1)$$

где P – размерное давление в системе, $\Delta P/(n_z k T_z)$ – безразмерная неидеальная часть давления. Последняя была рассчитана как функция κ и Γ с использованием программы вычисления уравнения состояния, любезно предоставленной А.В. Филипповым [20] и основанной на расчете термодинамики флюидной системы Юкавы в рамках интегральной теории простых жидкостей [63-65].

В настоящей работе было сделано предположение, что плавление в однокомпонентной системе с потенциалом Юкавы близко по своим свойствам к плавлению в системе мягких сфер с потенциалом $\Phi(r) \sim 1/r^m$ (в англоязычной литературе SS – soft spheres или IPL – inversed power law) [60, 62-66, 68-71]. Так как для юкавской системы $P(T_z = 0) = 0$, то с учетом (1.9) получаем (здесь $T_z = T$)

$$P = a_{\text{Sim1}} T^{c_{\text{Sim1}}}, \quad (2.2)$$

где a_{Sim1} и c_{Sim1} – константы. Приведенное на рисунке 8 сравнение показывает, что для однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы правило Симона не выполняется в полной мере, а лишь частично, и производная на кривой плавления

$(dP^*/dT^*)_{\text{melt}}$ меняет свое значение от 0 (предел твердых шаров) до некоторой константы (предел однокомпонентной модели плазмы на компенсирующем фоне – ОКП), т.е. эффективное значение степени мягкости m в модели Юкавы меняется вдоль кривой плавления [60, 62-65, 68-71].

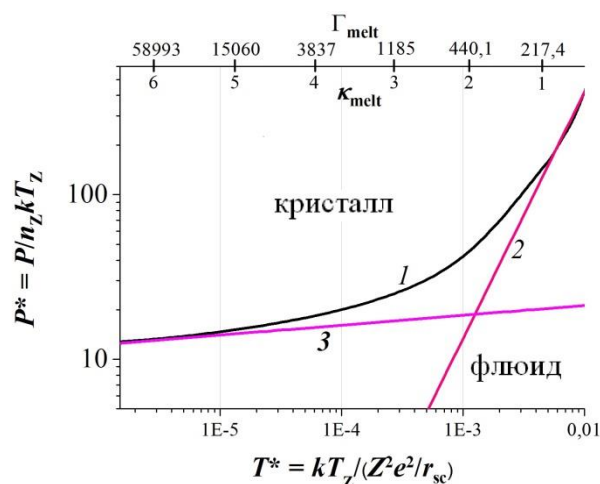


Рисунок 8 – Проверка справедливости выполнения правила Симона для однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы [67]. Линия 1 соответствует кривой плавления однокомпонентной системы Юкавы с фиксированным радиусом экранирования r_{sc} в переменных температура–давление. Линии 2 и 3 рассчитаны с помощью формулы (2.2) и соответствуют константам $a_{\text{Sim1}} = 418865$, $c_{\text{Sim1}} = 1,4988$ и $a_{\text{Sim1}} = 28$, $c_{\text{Sim1}} = 0,06$ соответственно. Значения κ_{melt} и Γ_{melt} – значения параметров κ и Γ на кривой плавления [1].

2.1.3 Оценка скачка плотности на границе плавления в однокомпонентной системе Юкавы

Результаты этого подраздела основаны на предположении соотношения подобия при плавлении юкавской системы и системы мягких сфер [60, 62-66, 68-71]. В этом случае при $\kappa \rightarrow \infty$ параметры плавления в модели Юкавы должны стремиться к параметрам плавления в системе твердых шаров, т.е. при $m \rightarrow \infty$ в системе с потенциалом Юкавы можно ожидать скачок плотности примерно 10%, как и в системе твердых шаров [33]. При $\kappa \rightarrow 0$ же, напротив, скачок плотности

должен отсутствовать, как в системе однокомпонентной плазмы с несжимаемым фоном (модель ОКП) $m \rightarrow 1$.

Из литературы известно (см. главу 1), что для модели мягких сфер (SS или IPL) при степени мягкости $m \approx 6$ объемно-центрированная решетка кристалла становится нестабильной и переходит в гранецентрированную [30] (см. подробнее [60, 62-66, 68-71]). На кривой плавления однокомпонентной системы Юкавы [1] только тройная точка соответствует сосуществованию двух фаз с объемно-центрированной и гранецентрированной кубическими решетками. Также из результатов прямого численного моделирования [31] известно, что при $m \approx 6$ для системы мягких сфер скачок плотности в тройной точке составляет около 3% (подробнее в [60, 62-65, 68-71]). Таким образом, мы можем оценить скачок плотности при плавлении системы Юкавы в трех «опорных» точках. Результат такой оценки приведен на рисунке 9, где изображена кривая плавления однокомпонентной системы Юкавы с оценкой обсуждаемого скачка плотности и зависимостью расщепления кривой плавления на границу замерзания жидкости («ликвидус») и плавления кристалла («солидус») от параметра κ в соответствии с указанными выше значениями скачков плотности.

В настоящей работе построена аппроксимация, которая удовлетворяет всем трем значениям скачка плотности, которые указаны выше, можно записать в виде

$$\left(\frac{\Delta n_Z}{n_Z} \right)_{\text{melt}}(\kappa) \approx 0,103\kappa / (\kappa + 10,42), \quad (2.3)$$

где $(\Delta n_Z/n_Z)_{\text{melt}}(\kappa)$ – зависимость скачка плотности на кривой плавления от κ .

Другой, более физический, подход к оценке величины скачка плотности при плавлении юкавской системы также основывается на предположении о подобии плавления рассматриваемой системы и системы мягких сфер и опирается на использование уравнения Клапейрона–Клаузиуса в сочетании с использованием зависимости давления на кривой плавления $n^*(T^*)$ и $P^*(T^*)$ на основе расчета этой зависимости с использованием упомянутого выше кода А.В. Филиппова

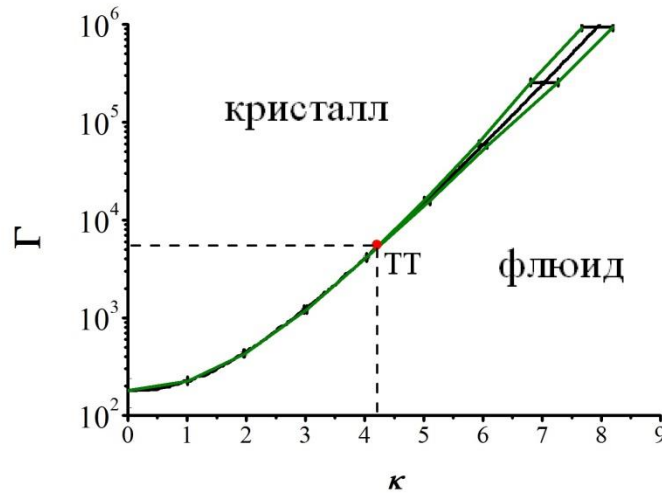


Рисунок 9 – Оценка скачка плотности на кривой плавления однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы в предположении подобия свойств ее плавления со свойствами плавления системы мягких сфер [56-58, 60, 62-65, 67-71]. ТТ – тройная точка.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{melt}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (2.4)$$

где $(\Delta P/\Delta T)_{\text{melt}}$ – производная, взятая на границе плавления, ΔS и ΔV – удельный скачок энтропии (на одну частицу) и удельный скачок объема (на одну частицу) на границе плавления. Другое фундаментальное допущение, принятое в настоящей работе, состоит в том, что скачок энтропии в рассматриваемой системе Юкавы остается постоянным вдоль всей кривой плавления и равен $\Delta S/R \approx 0,82$ [33], так же, как и в системе мягких сфер (см. подробнее [60, 62-65, 68-71]). Здесь R – универсальная газовая постоянная. Переход от безразмерных переменных давление P^* – температура T^* на рисунке 3 к производной $(dP/dT)_{\text{melt}}$ был сделан следующим образом:

$$P = n_z k T P^*, \quad kT = \frac{(Ze)^2}{r_{\text{sc}}} T^*, \quad (2.5)$$

с учетом зависимости, изображенной на рисунке 7,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{melt}} = \frac{n_z^*}{r_{\text{sc}}^3} T^* \left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*}\right)_{\text{melt}} + \frac{1}{r_{\text{sc}}^3} P^* T^* \left(\frac{\partial n_z^*}{\partial T^*}\right)_{\text{melt}} + \frac{1}{r_{\text{sc}}^3} n_z^* P^*, \quad (2.6)$$

где $\left(\partial P^*/\partial T^*\right)_{\text{melt}}$ и $\left(\partial n_Z^*/\partial T^*\right)_{\text{melt}}$ – производные, взятые на границе плавления на рисунках 8 и 7 соответственно. Таким образом,

$$\left(\frac{\Delta n_Z}{n_Z}\right)_{\text{melt}}(\kappa) \approx \frac{0,82}{n_Z^* T^* \left(\partial P^*/\partial T^*\right)_{\text{melt}} + P^* T^* \left(\partial n_Z^*/\partial T^*\right)_{\text{melt}} + n_Z^* P^*}, \quad (2.7)$$

где значения всех величин, в том числе n_Z^* , T^* , P^* , берутся с кривой плавления. На графике (рисунок 10) приведены зависимости, полученные по (2.3) и (2.7). Видно, что аппроксимационная зависимость (2.3) хорошо соответствует (2.7) только в окрестности тройной точки и в пределе модели однокомпонентной плазмы (при $\kappa \rightarrow 0$) [60, 62-65, 68-71]. Также соответствие будет наблюдаться при $\kappa \rightarrow \infty$. На рисунке 10 приведена еще одна аппроксимация, которая более точно соответствует (2.7)

$$\left(\frac{\Delta n_Z}{n_Z}\right)_{\text{melt}}(\kappa) \approx \frac{0,103\kappa\sqrt{19,5\kappa}}{\kappa\sqrt{19,5\kappa+10,42}}. \quad (2.8)$$

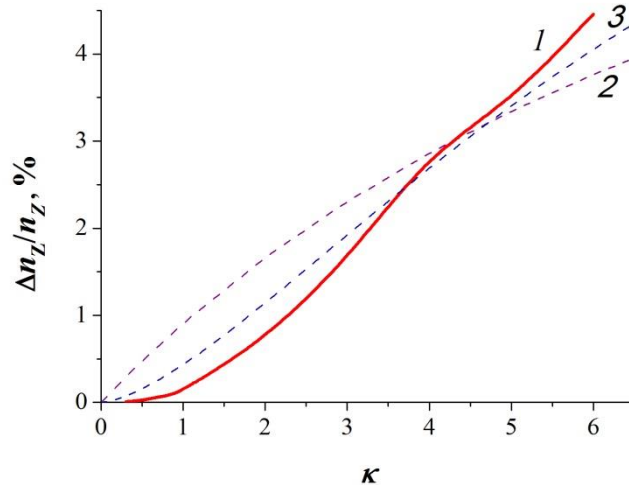


Рисунок 10 – Зависимость скачка плотности на границе плавления от параметра κ в предположении подобия плавления системы мягких сфер и однокомпонентной системы с потенциалом Юкавы (с фиксированным радиусом экранирования) [67]. Кривая 1 построена по формуле (2.7), кривая 2 – по формуле (2.3), кривая 3 построена по формуле (2.8).

2.2 Фазовая диаграмма в переменных температура–концентрация для однотемпературной дебаевской асимметричной комплексной плазмы с дебаевским радиусом экранирования микроионами фона

В этом разделе рассматривается однотемпературная электронейтральная система классических макроионов с зарядом Z и микроионов фона с единичным зарядом $(+Z,-1)$ или $(-Z,+1)$. В этом случае эквивалент диаграммы [1] в стандартных термодинамических переменных температура–плотность выглядит совершенно иначе, нежели исходная диаграмма [1] в переменных κ – Γ . Главной причиной этого является тот факт, что в случае выполнения условия электронейтральности параметры κ и Γ уже не являются независимыми. С учетом условия электронейтральности $Zn_Z = n_{\text{micro}}$, где n_{micro} – плотность микроионов фона (электронов или положительных микроионов), дебаевский радиус r_D , определяемый как в (1.11), является функцией от плотности и температуры. Из определения Γ и κ (см. (1.3) и (1.11)) следует

$$\Gamma = \frac{Z}{3} \kappa^2. \quad (2.9)$$

Таким образом, при фиксированном Z все двумерное пространство значений плотности и температуры в координатах Γ и κ редуцируются на единую одномерную кривую – параболу (2.9). На рисунке 11 на исходную фазовую диаграмму [1] нанесены параболы $\Gamma \sim \kappa^2$ для различных значений заряда Z [60, 62].

Рисунок 11 требует комментариев. Рассмотрим, изохорическое охлаждение и/или изотермическое сжатие при фиксированном значении Z . Выберем для определенности параболу, соответствующую $Z = 1000$. Изохорическое охлаждение и изотермическое сжатие соответствует движению вдоль стрелок из нижнего левого угла в правый верхний. Если изохорически охлаждать или изотермически сжимать систему, начиная с флюида, то фазовые состояния будут меняться в следующем порядке: сначала флюид замерзнет, и система перейдет в двухфазное состояние флюид-ОЦК, после этого ОЦК, затем ГЦК (скачок

плотности между ОЦК и ГЦК не оценивался, однако перед ГЦК должно идти еще двухфазное состояние ОЦК–ГЦК), затем начнется плавление ГЦК, и система перейдет в двухфазное состояние ГЦК–флюид, после чего конечным состоянием опять будет флюид.

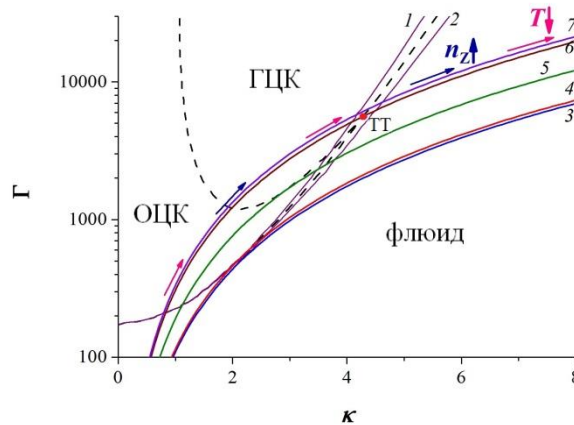


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма однотемпературной дебаевской системы с параболой состояний, соответствующих $Z = \text{const}$ [67, 72, 73]. Пунктир – границы фазовых переходов исходной диаграммы [1], 1 – граница плавления кристалла (солидус), 2 – граница замерзания жидкости (ликвидус), 3–7 – параболы $\Gamma \sim \kappa^2$ для разных Z : 3 – $Z = 327$, касательная к ликвидусу, 4 – $Z = 345$, касательная к солидусу, 5 – $Z = 570$, касательная к границе ОЦК-ГЦК, 6 – $Z = 920$, проходит через тройную точку диаграммы [1], 7 – $Z = 1000$. Стрелки: направление изменения температуры при изохорическом охлаждении и концентрации при изотермическом сжатии вдоль $\Gamma \sim \kappa^2$.

Таким образом, каждая парабола соответствует некоторой последовательности фазовых состояний. Теперь рассмотрим, соответствие между этими фазовыми состояниями и зарядом макроиона Z (рисунок 11). Итак, в случае изохорического охлаждения или изотермического сжатия:

- 1) при $Z < 327$ единственным фазовым состоянием будет флюид;
- 2) при $327 \leq Z \leq 345$ фазовые состояния будут меняться следующим образом: флюид, двухфазное состояние флюид+ОЦК, флюид;

3) при $345 < Z < (570-\varepsilon)$ – флюид, двухфазное состояние флюид+ОЦК, ОЦК, двухфазная область ОЦК+флюид, флюид (ε соответствует значению, обусловленному скачком плотности между ОЦК и ГЦК, который не оценивался);

4) при $(570-\varepsilon) \leq Z \leq (570+\varepsilon)$ – флюид, двухфазная область флюид+ОЦК, ОЦК, ОЦК+ГЦК, ОЦК, ОЦК+флюид, флюид;

5) при $(570+\varepsilon) < Z < 920$ – флюид, двухфазная область флюид+ОЦК, ОЦК, ОЦК+ГЦК, ГЦК, ГЦК+ОЦК, ОЦК, ОЦК+флюид, флюид; трехкомпонентная область вблизи тройной точки исходной фазовой диаграммы ($Z = 920$) не рассчитывалась;

6) при $Z = 920$ – флюид, двухфазная область флюид+ОЦК, ОЦК, ОЦК+ГЦК, ГЦК, трехкомпонентная область (парабола проходит через тройную точку исходной фазовой диаграммы, размеры области не рассчитывались) ГЦК+ОЦК+флюид, флюид;

7) при $Z > 920$ – флюид, двухфазная область флюид+ОЦК, ОЦК, ОЦК+ГЦК, ГЦК, ГЦК+флюид (размеры трехкомпонентной зоны сосуществования ГЦК+ОЦК+флюид не рассчитывались), флюид.

Главным результатом перестроения диаграммы [1] для *дебаевской плазмы* в стандартные термодинамические переменные температура–концентрация в отличие от системы Юкавы (с фиксированным радиусом экранирования – рисунок 7) является появление своеобразной и примечательной «полосатой» фазовой диаграммы [59, 60, 62, 65, 70, 71, 74-80]. На рисунке 12 для $Z = 1000$ показано, как меняются фазовые состояния при изохорическом понижении температуры. Аналогичные рассуждения можно привести и для изотермического растяжения.

Необычным и обращающем на себя внимание на рисунке 12 является то, что при изохорическом понижении температуры или изотермическом сжатии системы с дебаевским потенциалом конечным стабильным состоянием такой диаграммы [1] является флюид, а не кристалл! Анализ данной работы показывает, что, строго говоря, это является артефактом системы, так как при

$n_Z = const$ и $T_Z \rightarrow 0$ дебаевский радиус уменьшается *быстрее*, чем среднее расстояние между макроионами. Т.е. $r_D \ll r_{cp}$, где r_{cp} – среднее расстояние между макроионами, и система *искусственно* становится идеальной, что и выражается в необычном для привычных представлений плавлении кристаллического состояния. Помимо этого, при расчете исходной фазовой диаграммы [1] в переменных κ – Γ нарушались еще два условия применимости дебаевского приближения. А именно, не учитывалась ограниченная сжимаемость системы макроионов, связанная с наличием у них собственный объема, а также не учитывался эффект нелинейного экранирования макроионов микроионами, чему посвящена глава 4 настоящей работы, т.е. в этом случае не выполнялись условия $4\pi n_Z R_Z^3 / 3 < 1$ (случай изотермического сжатия) и $Ze^2 / (R_Z k T_i) \ll 1$ (случай изохорического охлаждения) соответственно.

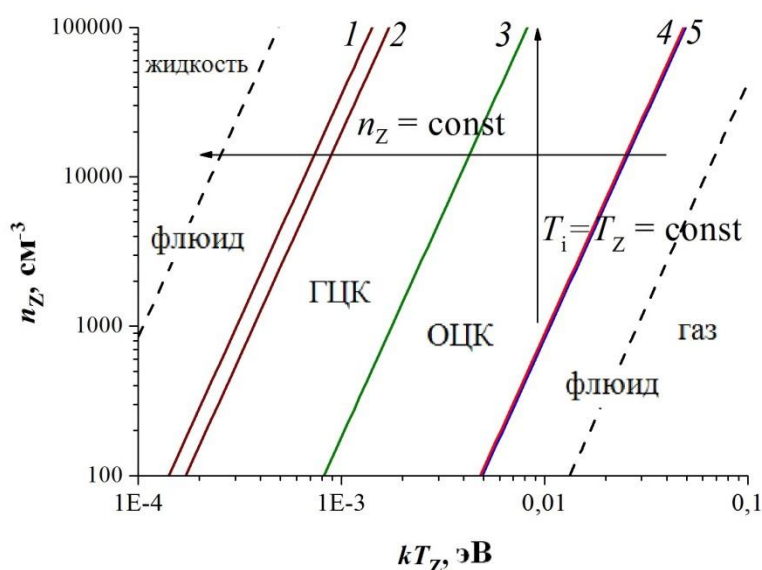


Рисунок 12 – Фазовая диаграмма однотемпературной дебаевской системы для $Z = 1000$ в переменных температура–концентрация [73]. Линии 1 и 2 – границы двухфазной зоны флюид+ГЦК, 3 – граница ГЦК–ОЦК (скачок плотности не оценивался), 4 и 5 – границы двухфазной зоны ОЦК+флюид. Пунктирные линии – экстраполированные границы фазового расслоения во флюиде согласно результатам прямого численного моделирования методом Монте-Карло [7].

На рисунке 13 изображены области характерных значений температуры микроионов и концентрации макроионов рассматриваемых видов плазм и показаны границы применимости условия линеаризации ($kT_{\min} = Ze^2/R_Z$) и максимально возможной концентрации ($4\pi n_Z R_Z^3/3 \approx 0,7$ – эта формула является оценочной) для макроионов с радиусом 1 мкм и зарядом $Z = 1000$. Максимальное значение концентрации коллоидной плазмы рассчитано из выражения для параметра упаковки (1.14) с учетом того, что радиус коллоидной плазмы $R_Z \sim 0,01\text{--}1$ мкм, а предельный параметр упаковки составляет доли единицы. На рисунках 14 и 15 приведены аналогичные границы для макроионов с радиусами 1 мкм и 10 мкм для трех видов рассматриваемых плазм. Характерные значения для концентрации макроионов указаны вне зависимости от того, для какого радиуса построена граница максимальной плотности на рисунках 13–15. Видно, что для характерного заряда $Z = 1000$ условие линеаризации практически всегда не выполняется.

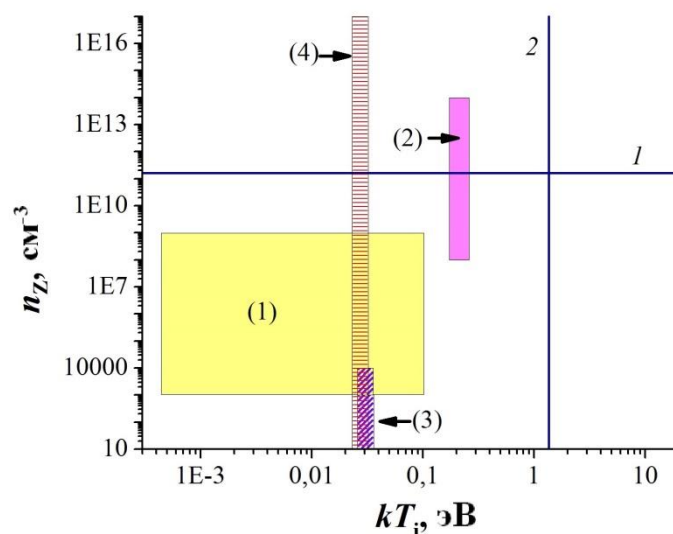


Рисунок 13 – Области характерных значений температуры микроионов и концентрации макроионов газоразрядной пылевой плазмы (область (1)); то же для КДФ-плазмы – область (2); то же для пылевой плазмы серебристых облаков (область (3)) и коллоидной плазмы (область (4)) ($Z = 1000$). Линия 1 соответствует максимально возможной плотности системы для $R_Z = 1$ мкм, линия 2 – границе применимости условия линеаризации (справа от линии) для $R_Z = 1$ мкм.

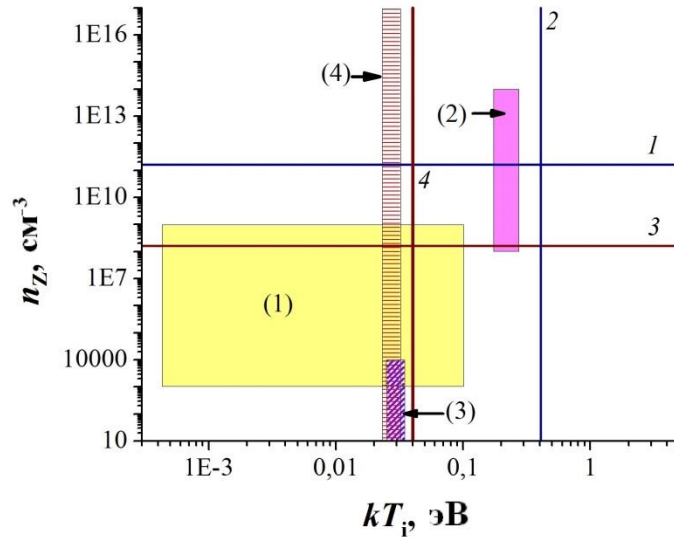


Рисунок 14 – Области характерных значений температуры микроионов и концентрации макроионов газоразрядной пылевой плазмы (область (1)); то же для КДФ-плазмы (область (2)); то же для пылевой плазмы серебристых облаков (область (3)) и коллоидной плазмы (область (4)) ($Z = 300$). Линии 1 и 3 соответствуют максимально возможным плотностям системы для $R_Z = 1$ мкм и $R_Z = 10$ мкм соответственно, линии 2 и 4 – границам применимости условия линеаризации (справа от линий) для $R_Z = 1$ мкм и $R_Z = 10$ мкм соответственно.

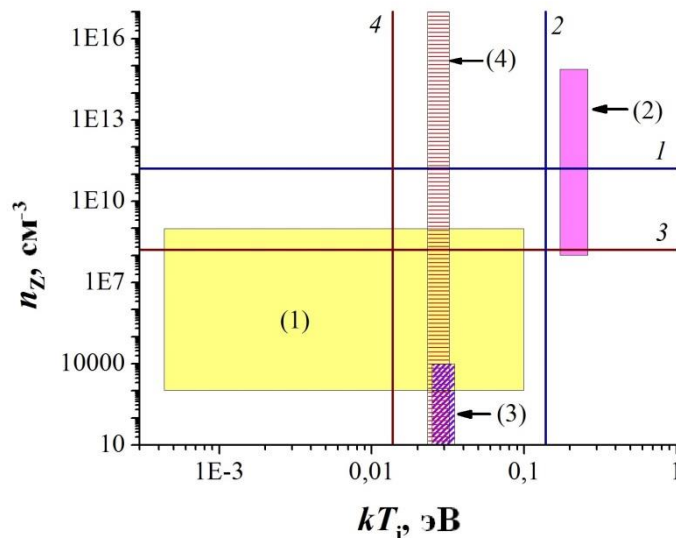


Рисунок 15 – Области характерных значений температуры микроионов и концентрации макроионов газоразрядной пылевой плазмы ($Z = 100$). Обозначения линий и областей (1) – (4) аналогичны указанным в подписи к рисунку 14.

Глава 3

Границы термодинамической устойчивости и проблема фазовых переходов в асимметричной комплексной плазме

Как уже отмечено в главе 2, фазовые границы на диаграмме [1] искусственно ограничены условием фазовых переходов только при постоянной плотности макроионов. Тем самым из анализа [1] искусственно удалена возможность фазовых переходов типа газ–жидкость и/или газ–кристалл и других переходов со значительными межфазными скачками плотности. Между тем, как отмечено в обзоре главы 1, в литературе существует целый ряд работ в рамках достаточно строгих подходов, где прямым численным моделированием для асимметричной комплексной плазмы зафиксированы фазовые переходы флюид–флюид как с традиционной топологией фазовых границ, так и совершенно нетрадиционной структурой ([7, 36] и др.). Именно эта возможность проанализирована в этой главе. Кроме того, в данной главе проведен общий анализ возможности нарушения условий абсолютной термодинамической устойчивости в асимметричной комплексной плазме с наличием сильного притяжения между макроионами и фоном микроионов. Точнее, будем рассматривать двухкомпонентную систему конечных по размеру макроионов с зарядом Z и противоположно заряженных точечных микроионов с единичным зарядом. Для определенности будем рассматривать модель $(-Z,+1)$, хотя все рассуждения этой главы применимы и к модели $(+Z,-1)$.

3.1 Границы нарушения термодинамической устойчивости в двухкомпонентной комплексной плазме при использовании уравнений состояния [1] и [2]

В качестве основы для анализа означенной возможности нарушения условий абсолютной термодинамической устойчивости в асимметричной комплексной плазме с притяжением между макроионами и микроионами будут

использованы результаты расчетов уравнения состояния комплексной плазмы макроионов и микроионов, проведенных в работах [1, 2]. Результаты расчетов этих работ существенно различаются. Анализ, проведенный в настоящей работе, показывает, что основной причиной этого расхождения в рекомендуемых в работах [2, 12] уравнениях состояния является неоднозначность в точном определении термодинамической роли фона в системе [81, 82], что является принципиальным в процедуре вычисления давления в плазме. Неидеальные части давления как функции параметра Γ при фиксированных значениях параметра κ , взятые непосредственно из работ [2, 12] не совпадают не только друг с другом, но и аппроксимацией для однокомпонентной плазмы ($\kappa = 0$), рассчитанной с использованием результатов [39] (рисунок 16). Более того, наклон кривых при фиксированных параметрах κ [2, 12] при увеличении параметра κ меняется в разные стороны. Это происходит потому, что в работе [12] при выводе зависимости параметра κ от концентрации макроионов n_Z фон считается сжимаемым, поскольку вследствие условия электронейтральности дебаевский радиус зависит от концентрации макроионов (см. (1.26)). Это дает право дифференцировать дебаевский радиус по n_Z . В работе же [2] дебаевский радиус не дифференцируется по концентрации макроионов n_Z (см. (1.39)). Вследствие электронейтральности системы последнее условие приводит, в частности, как бы к несжимаемости макроионной компоненты и требует введения нового определения давления, отличного от (1.16). Еще более впечатляющим является обстоятельство, что, если использовать упомянутые уравнения состояния [2, 12] для расчета неидеальной части давления на кривой плавления фазовой диаграммы [1], то получаются две существенно разных кривых, причем значения поправки на неидеальность будут принимать достаточно большие значения (рисунок 17). Это является ключевым обстоятельством при анализе возможности нарушения условий термодинамической устойчивости.

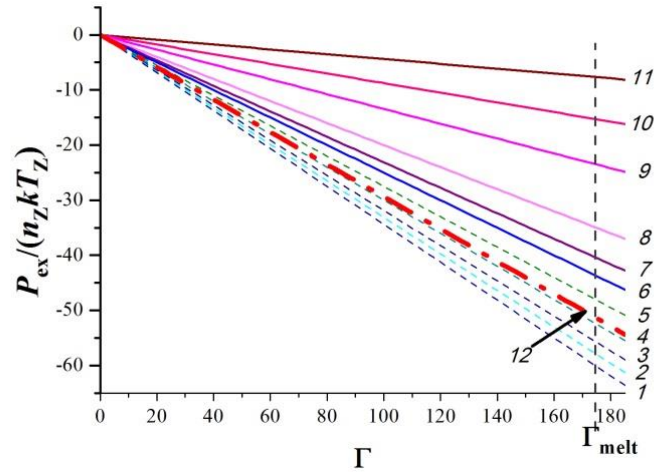


Рисунок 16 – Поправка на неидеальность для давления системы в зависимости от параметра неидеальности Γ при постоянных значениях параметра κ [57]. Линии 1–5 взяты из работы [12], линии 6–11 – из работы [2]. Линия 12 – аппроксимация для однокомпонентной плазмы ($\kappa = 0$) из [39]. Линии соответствуют следующим значениям κ : 1 – $\kappa = 1.0$, 2 – $\kappa = 0.8$, 3 – $\kappa = 0.6$, 4 – $\kappa = 0.4$, 5 – $\kappa = 0.0$, 6 – $\kappa = 0.0$, 7 – $\kappa = 0.6$, 8 – $\kappa = 1.0$, 9 – $\kappa = 2.0$, 10 – $\kappa = 3.0$, 11 – $\kappa = 5.0$.

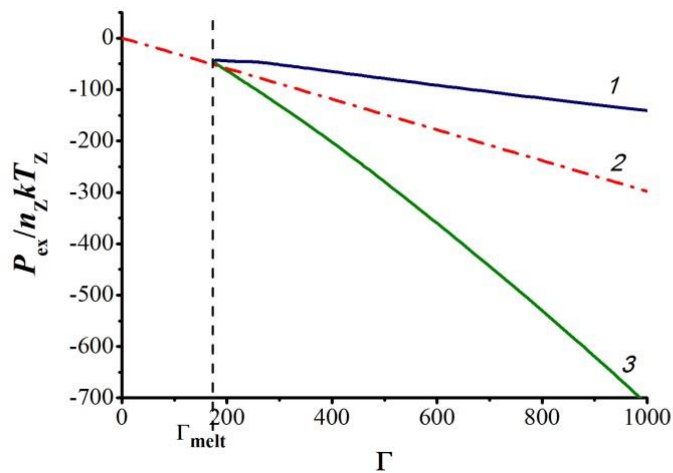


Рисунок 17 – Поправки на неидеальность для давления комплексной плазмы в зависимости от Γ на кривой плавления диаграммы [1] (см. [57]). Линия 1 соответствует уравнению состояния из [2], линия 3 – из [12]. Линия 2 – аппроксимация неидеальной части давления для однокомпонентной модели плазмы (ОКП) [39]. Кривая 2 – универсальная (не только на кривой плавления) зависимость от Γ .

Переходя к анализу выполнения условий термодинамической устойчивости, будем рассматривать далее систему, в которой температура всех компонент равна kT . Тогда для безразмерного давления во флюиде $p_{\text{tot}} = P_{\text{tot}}/n_z kT$ (так называемый «фактор сжимаемости») запишем

$$p_{\text{tot}} = 1 + Z + p_{\text{ex}}. \quad (3.1)$$

Таким образом, что если прибавлять к постоянной идеальной части $1+Z$ растущую по абсолютной величине с ростом Γ отрицательную (вследствие притяжения макроионов и микроионов) поправку на неидеальность, давление в системе при некотором значении параметра Γ неизбежно станет отрицательным (!). Более того, еще раньше станет отрицательной и изотермическая сжимаемость системы $(\partial n_z / \partial P_{\text{tot}})_T$, что и является, как известно, условием наступления абсолютной термодинамической неустойчивости системы. В настоящей работе в качестве примера для асимметричной комплексной плазмы для $Z = 1000$ были рассчитаны области отрицательного давления и отрицательной изотермической сжимаемости согласно уравнениям состояния, предложенным в работах [1, 2, 12, 21, 22], для заряда $Z = 1000$ [81-89]. Результаты приведены на рисунке 18.

Однако следует учитывать, что параметры Γ и κ в двухкомпонентной однотемпературной системе связаны соотношением $\Gamma = \kappa^2 Z / 3$. Это означает, что в системе с зарядом $Z = 1000$ соответствуют только те точки границ отрицательных значений давления и сжимаемости, где эти границы пересекаются параболой $\Gamma \sim \kappa^2$.

Еще один вопрос, который требует дополнительного обсуждения – это вывод уравнения состояния в работе [2]. В этой статье, как уже было отмечено выше, рассматривается электронейтральная кулоновская система точечных макроионов и микроионов. Известно, что в такой системе согласно теореме вириала неидеальные части давления и внутренней энергии должны быть связаны соотношением:

$$p_{\text{ex}} = \frac{u_{\text{ex}}}{3}, \quad (3.2)$$

где p_{ex} – безразмерная поправка на неидеальность для давления, а u_{ex} – безразмерная поправка на неидеальность для кулоновской энергии. Однако в работе [2] используется процедура расчета неидеальной части давления с учетом специфики именно пылевой плазмы, при которой соотношение (3.2) не выполняется. Если же рассчитать поправку на неидеальность для давления по вычисленной в [2] неидеальной части кулоновской энергии, формула для которой выведена в той же работе [2] с использованием соотношения (3.2), то рисунок 16 можно дополнить альтернативными линиями $\kappa = const$, а также альтернативными вариантами границ отрицательных давления и сжимаемости. В этом случае наклон получившихся кривых $\kappa = const$ будет при увеличении параметра κ меняться аналогичным образом с кривыми, изображенными в работе [12] (см. рисунок 19, линии 12, 13 и 14).

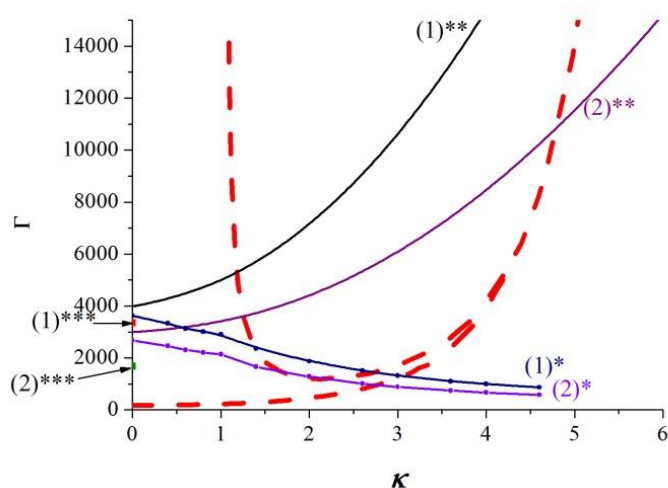


Рисунок 18 – Области отрицательного давления и отрицательной сжимаемости ($Z = 1000$). Пунктирные линии – границы исходной фазовой диаграммы [1]. Линии (1)** и (2)** – границы отрицательного давления и отрицательной изотермической сжимаемости при расчете по уравнению состояния [2] соответственно. Линии (1)* и (2)* – границы отрицательного давления и отрицательной сжимаемости по уравнению состояния [12] соответственно. Области отрицательных значений находятся над соответствующими кривыми. Точки (1)*** и (2)*** – значения отрицательного давления и отрицательной сжимаемости соответственно для однокомпонентной плазмы [39].

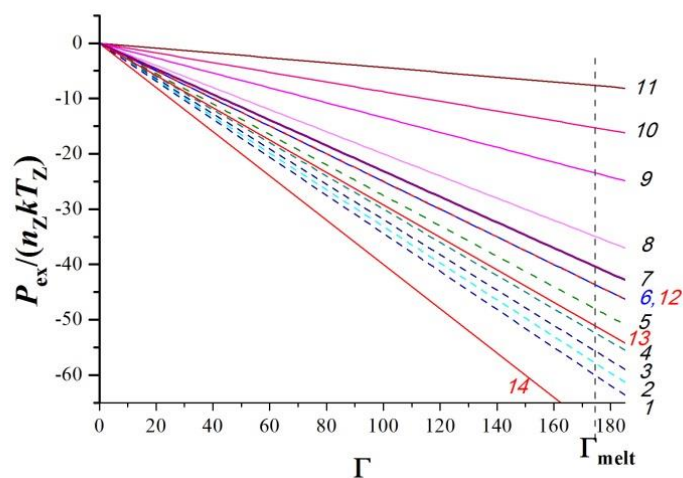


Рисунок 19 – Поправка на неидеальность по давлению в зависимости от параметра неидеальности Γ при постоянных значениях κ . Линии 1–5 взяты из работы [12], линии 6–11 – из работы [2]. Линии 12–14 получены с учетом (3.2) и уравнения для $u_{ex}(\kappa, \Gamma)$ из [2]. Линии соответствуют следующим значениям κ : 1 – $\kappa = 1.0$, 2 – $\kappa = 0.8$, 3 – $\kappa = 0.6$, 4 – $\kappa = 0.4$, 5 – $\kappa = 0.0$, 6 – $\kappa = 0.0$, 7 – $\kappa = 0.6$, 8 – $\kappa = 1.0$, 9 – $\kappa = 2.0$, 10 – $\kappa = 3.0$, 11 – $\kappa = 5.0$, 12 – $\kappa = 0.1$, 13 – $\kappa = 1.0$, 14 – $\kappa = 2.0$.

В рамках указанной выше процедуры расчета неидеальной части давления в модели [2] по вычисленной в этой модели неидеальной части внутренней энергии с использованием соотношения (3.2) в настоящей работе были рассчитаны альтернативные варианты границ отрицательного давления и сжимаемости для модели [2] для нескольких значений заряда макроионов Z . Результаты этих вычислений приведены на рисунке 20. Уравнение состояния [12] также уточнено для двухкомпонентной системы, где $\Gamma \sim \kappa^2$.

Смысл рисунка 20 следующий: при движении слева направо вдоль параболы $\Gamma \sim \kappa^2$, соответствующей некоторому значению заряда макроиона Z , система изохорически охлаждается (или изотермически сжимается), и в некоторый момент ее сжимаемость становится отрицательной. В этом случае некоторые области на фазовой диаграмме становятся недостижимыми. Например, следует подчеркнуть, что таким образом нельзя достичь тройную точку на исходной фазовой диаграмме.

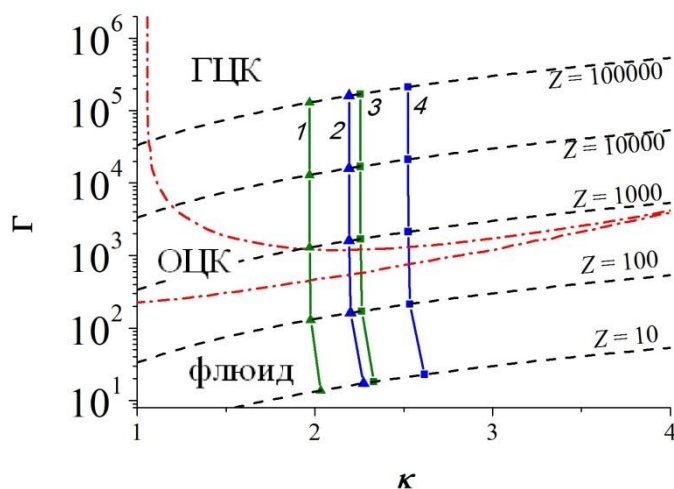


Рисунок 20 – Границы отрицательной сжимаемости (справа от линий 1 и 2) и отрицательного давления (справа от 3 и 4) на исходной диаграмме [1] согласно уравнениям состояния [12] (линии 1 и 3) и [2] (линии 2 и 4). Штрихпунктир – границы фазовых переходов [1]. Пунктир – параболы $\Gamma = \kappa^2 Z / 3$ (цифры – заряд макроиона).

3.2 Сравнительный анализ границ фазовых переходов в трехмерной комплексной плазме

3.2.1 Сравнительный анализ границ фазовых переходов в дебаевских системах

Выше в подразделе 3.1 было показано, что предложенные в литературе модели уравнений состояния предсказывают возможность потери термодинамической устойчивости в асимметричной комплексной плазме с *притяжением* макроионов и микроионов разных знаков. Из стандартной термодинамики известно, что в указанной зоне абсолютной термодинамической неустойчивости (отрицательной изотермической сжимаемости) равновесная система не может существовать в однородном макроскопическом состоянии, а должна неизбежно распасться на две (и/или более) термодинамически устойчивые фазы различающейся плотности. Этот факт оправдывает анализ возможностей

появления фазовых расслоений, прежде всего типа флюид-флюид, с заметным или даже значительным межфазным скачком плотности, как уже описанных в литературе, так и пока неизвестных.

Особо примечательным в этом ряду является нестандартный фазовый переход типа флюид-флюид в *однокомпонентной* системе макроионов с дебаевским потенциалом взаимодействия, описанный в работе [7], где для системы ионов с чисто *отталкивательным* дебаевским потенциалом прямым численным моделированием (Монте-Карло) зафиксирован обширный фазовый переход с существенным скачком плотности (см. рисунок 2 в главе 1). Первый вопрос – как границы этого фазового перехода [7] соотносятся с границами плавления и полиморфного перехода на традиционной диаграмме Хамагучи и др. [1] в координатах $k-\Gamma$? Результат такого переноса [90] показан на рисунке 21 и будет прокомментирован ниже.

Еще одной работой, где также рассматривалась чисто *отталкивательная* система ионов с дебаевским потенциалом, является работа Решетняка и др. [20]. Давление в этой системе, как и в расчетах [7], всегда является положительным. На рисунке 21 видно, что расчеты [20] заходят в зону фазового расслоения, зафиксированного в [7]. Однако никаких фазовых переходов во флюидной фазе в расчетах [20] не зафиксировано. Возможным объяснением этого противоречия является то, что техника интегральных уравнений теории простых жидкостей, положенная в основу расчетов [20], не позволяет напрямую фиксировать самопроизвольное фазовое расслоение в системе, а техника работы [7] позволяет.

Главный вывод, который может быть сделан из сравнения границ фазовых переходов [1, 7] на рисунке 21, состоит в том, что большая часть границ *изохорического* плавления и *изохорического* же перехода ГЦК-ОЦК из [1] попадает в двухфазную зону перехода флюид-флюид из [7], и, следовательно, не может реализоваться вне искусственного ограничения изохоричности в моделировании фазовых превращений [1]. Этот же эффект выявлен и в координатах $\lg(kT_Z)-\lg(n_Z)$ (рисунок 12), где двухфазная область расслоения флюид-флюид согласно [7] оказывается обширной полосой, захватывающей всю зону существования кристалла согласно [1]. Кроме того, эта зона расслоения

флюид-флюид [7] качественно соответствует полученным ранее границам отрицательной сжимаемости согласно [2, 12] (рисунок 20).

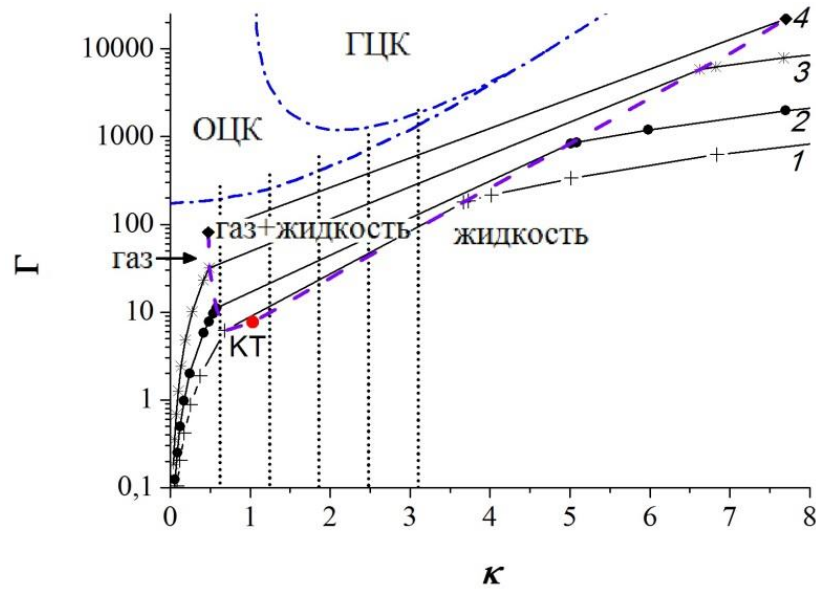


Рисунок 21 – Границы плавления и полиморфного перехода в однокомпонентной дебаевской системе на исходной диаграмме [1] (штрихпунктир) и фазового перехода флюид-флюид в прямом моделировании методом Монте-Карло [7]. Пунктир – границы двухфазной области флюид-флюид (КТ – критическая точка согласно [7]). Линии 1-3 [7]: 1 – $Z = 40$, 2 – $Z = 100$, 3 – $Z = 400$; 4 – экстраполяция данных [7] для $Z = 1000$). Вертикальный пунктир – область расчетов флюидной дебаевской системы [20] с положительным давлением.

3.2.2 Сравнительный анализ границ фазовых переходов в однокомпонентной и асимметричных двухкомпонентных ионных системах

Преыдущее обсуждение касалось проблемы фазовых переходов с заметным скачком плотности в *однокомпонентной* системе, но с *эффективным* парным потенциалом макро-макро! Гораздо важнее в контексте настоящей работы ситуация с фазовыми переходами с заметным (или даже значительным) скачком плотности в модели-прототипе однокомпонентной дебаевской системы – в *двухкомпонентной* (или более) асимметричной системе зарядов *разных* знаков, в которой наличествует притяжение макроионов и микроионов и, соответственно, возможность отрицательного вклада межиионного взаимодействия в уравнение

состояния. Именно такая система служила объектом исследования в работе [13], где для прототипа комплексной плазмы – асимметричной двухкомпонентной системы разнозаряженных твердых сфер прямым численным моделированием методом Монте-Карло зафиксированы три (!) типа фазовых переходов с существенным скачком плотности: плавление, кипение и сублимация (см. рисунок 3 в главе 1).

Как и в подразделе 3.2.1, границы всех трех фазовых переходов из работы [13] перенесены в настоящей работе в координаты κ – Γ на исходную диаграмму [1] (рисунок 22). При этом, как уже отмечено в главе 2, для каждого фиксированного Z вся (!) совокупность фазовых переходов с диаграммы температура–концентрация из [13] оказывается ограниченной одной двумерной кривой – параболой $\Gamma = Z\kappa^2/3$ [90]. Анализ приведенных в [13] фазовых диаграмм показывает, что на фазовой диаграмме [1] в координатах κ – Γ не удастся найти *никакого соответствия* между фазовыми переходами в двухкомпонентной модели-прототипе [13] и в эффективной однокомпонентной модели [1].

Таким образом, из проведенного сравнения можно сделать вывод, что фазовая диаграмма однокомпонентной дебаевской системы [1] *не описывает никакие* фазовые переходы, выявленные прямым численным моделированием двухкомпонентной асимметричной плазмы заряженных твердых сфер [13].

Еще более впечатляющим является сравнение фазовой диаграммы, предсказываемой [1] с результатами прямого численного расчета параметров фазовых переходов в асимметричной двухкомпонентной модели заряженных частиц в работе [36] (см подробнее главу 1), выполненного в рамках одного из вариантов первопринципного подхода – метода функционала плотности, использованного для вычисления не только параметров сосуществующих фаз гипотетического перехода (переходов) флюид–флюид, но также и для расчета параметров межфазного слоя, включая и такую электрофизическую характеристику этого слоя как скачок электростатического потенциала на границе двух фаз [91, 92] – так называемого потенциала Гальвани.

Как и в предыдущем случае сравнения с результатами [13], при попытке перенесения параметров фазовых границ работы [36] на диаграмму в координатах

κ - Γ [1] ключевую роль играет тот факт, что подобная ситуация, когда для фиксированного значения Z вся совокупность фазовых границ в размерных переменных температура–концентрация с диаграммы [36] оказывается ограниченной одной параболой $\Gamma = Z\kappa^2/3$ (см. рисунок 23). И вновь, как и в случае сравнения с границами фазового расслоения в расчетах [7] выше, заметная часть границ (изохорического) плавления и полиморфного перехода, рассчитанных [1], оказывается в зоне двухфазной области фазового расслоения расчетов [36], и, следовательно, не может реализоваться вне искусственного ограничения только изохорическим сценарием фазовых расслоений [1].

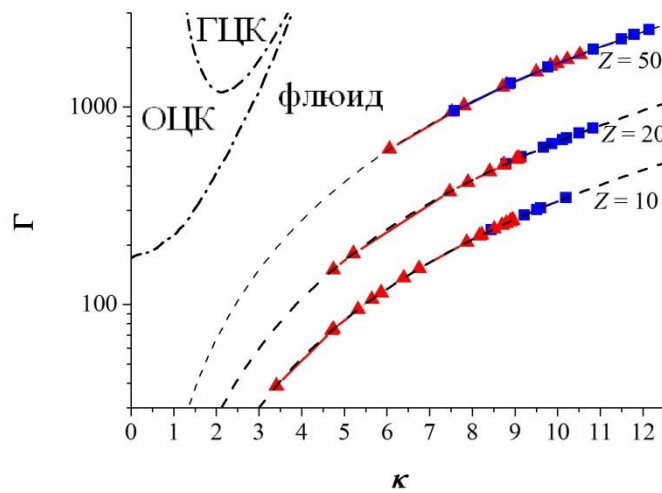


Рисунок 22 – Сравнительный анализ границ плавления и полиморфного перехода в однокомпонентной дебаевской системе на исходной диаграмме [1] (штрихпунктир) с границами плавления, испарения и сублимации в асимметричной двухкомпонентной модели заряженных твердых сфер в работе [13]: - часть линий с красными треугольниками – границы конденсации газовой фазы (или замерзания жидкой фазы) и двухфазной зоной газ-кристалл (или жидкость-кристалл) для соответствующих значений Z , часть линий с синими квадратами – границы плавления между кристаллом и двухфазной зоной кристалл-газ (или кристалл-жидкость). Пунктир – параболы $\Gamma = \kappa^2 Z/3$ для разных Z .

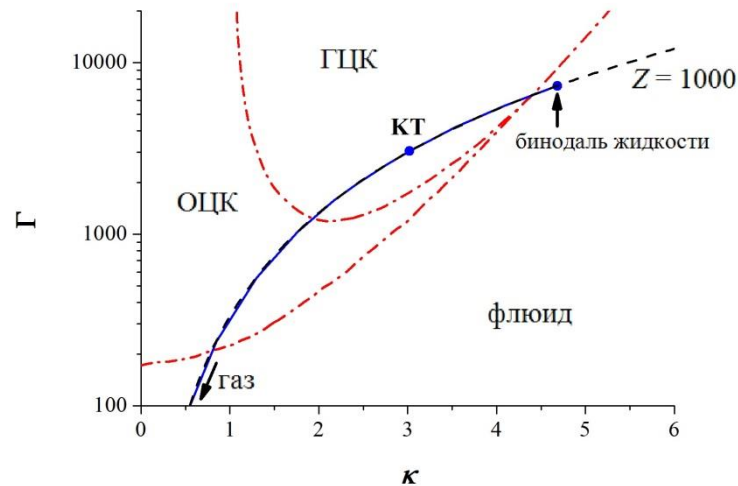


Рисунок 23 – Фазовое расслоение флюид-флюид в асимметричной двухкомпонентной модели заряженных частиц согласно первопринципным расчетам работы [36], перенесенное на исходную фазовую диаграмму [1]. Обозначения: КТ – критическая точка перехода флюид-флюид согласно [36]. Штрихпунктир – границы фазовых переходов [1]. Пунктир – парабола $\Gamma = \kappa^2 Z/3$. Сплошная линия – двухфазная область перехода типа газ+жидкость [36].

Таким образом, подводя итог материалу главы 3, можно сделать общий вывод, что являющаяся общепринятой и чуть ли не исчерпывающей фазовая диаграмма [1] *существенно неполна* и не отражает все доступные для асимметричной комплексной плазмы фазовые переходы с заметным межфазным скачком плотности из-за искусственного ограничения в походе [1] только *изохорическим* вариантом рассматриваемых фазовых превращений и, соответственно, только *изохорическим* вариантом условий межфазного равновесия.

Глава 4

Влияние эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами на параметры комплексной плазмы и положение ее фазового состояния на фазовой диаграмме

Глава 4 посвящена изучению влияния эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами на параметры комплексной плазмы, положение ее фазового состояния на фазовой диаграмме и термодинамику системы.

4.1 Приближение Пуассона-Больцмана в модели средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца

В разделе 2.2 было показано, что дебаевский потенциал не является адекватным для описания взаимодействия между макроионами вследствие неправомерного пренебрежения эффектом нелинейного экранирования макроионов микроионами [82, 84, 85]. Поэтому в этой главе проводится анализ влияния эффекта нелинейного экранирования на параметры трехмерной комплексной плазмы и, в частности, на то, как указанный эффект влияет на положение фазового состояния комплексной плазмы на исходной фазовой диаграмме [1].

Двухкомпонентная комплексная плазма рассматривается в виде средних сферически-симметричных ячеек Вигнера-Зейтца. Ячейки электронейтральны и не взаимодействуют друг с другом. В центре каждой ячейки находится макроион с радиусом R_Z и абсолютным по величине зарядом Z , а в остальной части ячейки – противоположно заряженные точечные микроионы с модулем заряда (зарядового числа), равным 1. Радиус ячейки R , так что $4\pi R^3 n_Z = 1$, где n_Z – концентрация макроионов. Система находится в состоянии полного термодинамического равновесия, т.е. отсутствуют потоки микроионов на и с поверхности макроионов и температуры всех компонент одинаковы.

4.1.1 Средний самосогласованный электростатический потенциал и профиль микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца

Для определенности будем считать макроион заряженным отрицательно, а микроионы положительно. Так как рассматриваемая система $(-Z,+1)$ электронейтральна, то

$$Z = \int_{R_Z}^R 4\pi r^2 n_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT_i}\right) dr, \quad (4.1)$$

где n_{i0} – плотность микроионов на границе ячейки, $\varphi(r)$ – средний электростатический потенциал, создаваемый взаимодействием макроиона и микроионов. По закону Гаусса $r^2 E(r) = q(r)$, где $q(r)$ – полный заряд в сфере радиуса r , $E(r)$ – напряженность электрического поля на границе сферы с радиусом r , тогда

$$E(r) = \frac{e}{r^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^r 4\pi r_1^2 n_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi(r_1)}{kT_i}\right) dr_1 \right). \quad (4.2)$$

С учетом (4.1) и (4.2)

$$E(r) = -\frac{Ze}{r^2} \left(1 - \frac{\int_{R_Z}^r 4\pi r_1^2 \exp(-e\varphi(r_1)/(kT_i)) dr_1}{\int_{R_Z}^R 4\pi r_1^2 \exp(-e\varphi(r_1)/(kT_i)) dr_1} \right). \quad (4.3)$$

Введем безразмерные переменные для всех будущих нижних индексов: расстояние $x = r/R$, потенциал $\Phi(x) = e\varphi(x)/(kT_i)$, напряженность $E(x) = eR/(kT_i)E(x)$, и тогда

$$E(x) = -\frac{\delta^2}{3} \frac{1}{x^2} \left(1 - \frac{\int_{x_Z}^x 4\pi x_1^2 \exp(-\Phi(x_1)) dx_1}{\int_{x_Z}^1 4\pi x_1^2 \exp(-\Phi(x_1)) dx_1} \right), \quad (4.4)$$

где $x_Z = R_Z/R$,

$$\delta^2 = \frac{3Ze^2}{RkT_i}. \quad (4.5)$$

Таким образом, надо решить систему из следующих двух уравнений:

$$E(x) = -\frac{3Ze^2}{RkT_i} \frac{1}{x^2} \left(1 - \frac{\int_{x_z}^x 4\pi x_1^2 \exp(-\Phi(x_1)) dx_1}{\int_{x_z}^1 4\pi x_1^2 \exp(-\Phi(x_1)) dx_1} \right), \quad (4.6)$$

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = -E(x), \quad (4.7)$$

где $x \in [x_z, 1]$. Граничным условием выбрано $\Phi(x) = 0$ (условие $E(x) = 0$ выполняется автоматически, так как в (4.1) учитывается, что ячейка электронейтральна). Мы сравнили наши результаты с работой [44], где численно решалось уравнение Пуассона-Больцмана и рассматривался пробный макроион в бесконечной электронейтральной плазме двух сортов микроионов. Для сравнения введем следующие два параметра:

$$\chi = \frac{Ze^2}{kT_i R_z}, \quad (4.8)$$

$$\Gamma_{ii} = \frac{e^2}{kT_i} (4\pi n_i)^{1/3}. \quad (4.9)$$

Результаты сравнения приведены на рисунке 24. Наше решение системы (4.6) (черная сплошная кривая) практически совпадает с решением задачи работы [44] (красная пунктирная кривая). В статье [45] уравнение Пуассона-Больцмана было решено аналитически, и полученное решение также практически совпадает с приведенным в работе [44]. Также, было проведено сравнение полного заряда $q(r)$ в сфере радиуса r (рисунок 25). Расхождение в правой части обусловлено различием в постановках нашей задачи и задачи [44]. Мы рассматривали макроион в сферической электронейтральной ячейке, где располагались микроионы противоположного знака, а Быстренко и Загородний [44] – пробный макроион в бесконечной электронейтральной плазме двух сортов микроионов.

Более того, средний самосогласованный потенциал, создаваемый взаимодействием макроиона и микроионов, полученный в результате решения системы (4.6) [82, 84], также сравнивался с двумя другими потенциалами, рассчитанными в приближении Дебая-Хюккеля (ДХ) в средней сферической

ячейке Вигнера-Зейтца и в ситуации, когда все микроионы искусственным образом удерживались вокруг макроиона в ячейке Вигнера-Зейтца так, что их распределение было равномерное (РР). В общем виде потенциал в приближении ДХ выглядит следующим образом:

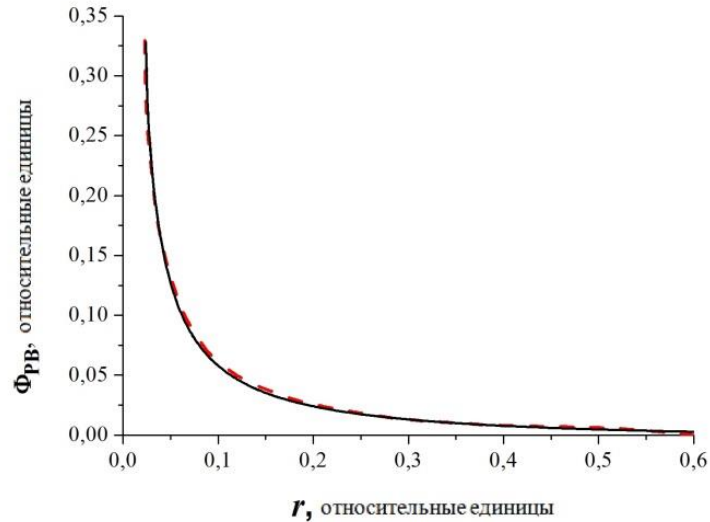


Рисунок 24 – Средние самосогласованные потенциалы, полученные в приближении Пуассона-Больцмана ($Z = 25$, $\chi = 45$, $\Gamma_{ii} = 0,1$) [73, 93]. Черная сплошная линия рассчитана диссертантом, красная пунктирная линия рассчитана в работе [44].

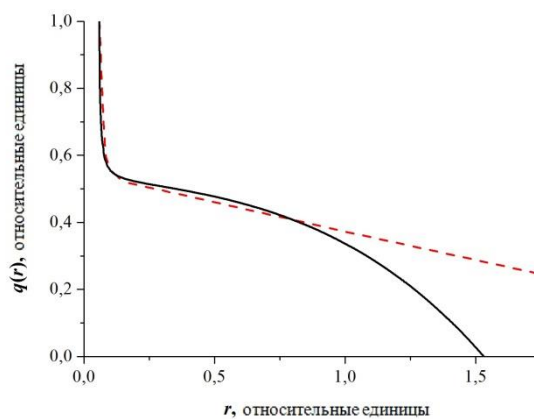


Рисунок 25 – Полный заряд в сфере радиуса r ($Z = 25$, $\chi = 20$, $\Gamma_{ii} = 0,1$) [93, 94]. Черная сплошная линия рассчитана диссертантом, красная пунктирная линия рассчитана в работе [44].

$$\varphi_{LDH}(r) = \begin{cases} \frac{C_1 \exp(\kappa_{LDH} r) + C_2 \exp(-\kappa_{LDH} r)}{r} + \varphi_1, & R_Z \leq r \leq R, \\ 0, & r \geq R, \end{cases} \quad (4.10)$$

где C_1 , C_2 , κ_{LDH} и φ_1 – некоторые константы. Уравнение Пуассона-Больцмана в приближении Дебая-Хюккеля линеаризуется

$$\Delta \varphi_{LDH}(r) = -4\pi e n_{LDH0} \left(1 - \frac{e \varphi_{LDH}(r)}{kT_i} \right), \quad (4.11)$$

где n_{LDH0} – концентрация микроионов на границе ячейки в приближении Дебая-Хюккеля, и, подставляя в него частное решение φ_1 , получаем его значение $\varphi_1 = kT_i/e$. Константы C_1 и C_2 определяются из равенств $\varphi_{LDH}(R) = 0$ и $\varphi'_{LDH}(R) = 0$. Из условия

$$\varphi'_{LDH}(R_Z) = -\frac{Ze}{R_Z^2} \quad (4.12)$$

можно численно найти константу κ_{LDH} . Тогда для безразмерного среднего электростатического потенциала в приближении Дебая-Хюккеля $\Phi_{LDH}(r) = e\varphi_{LDH}(r)/(kT_i)$ внутри ячейки получаем

$$\Phi(r) = -\frac{R \exp(\kappa_{LDH} r)(\kappa_{LDH} R + 1) + \exp(2\kappa_{LDH} R - \kappa_{LDH} r)(\kappa_{LDH} R - 1)}{r \exp(\kappa_{LDH} R)(\kappa_{LDH} R + 1) + \exp(\kappa_{LDH} R)(\kappa_{LDH} R - 1)} + 1. \quad (4.13)$$

Общий вид потенциала РР, когда микроионы распределены равномерно в ячейке вокруг макроиона,

$$\varphi_{UP}(r) = \begin{cases} C_3 r^2 + \frac{C_4}{r} + \varphi_2, & R_Z \leq r \leq R, \\ 0, & r \geq R, \end{cases} \quad (4.14)$$

где C_3 , C_4 и φ_2 – некоторые константы, две из которых (C_4 и φ_2) можно найти, приравняв потенциал и напряженность на границе ячейки нулю. Оставшаяся константа C_3 находится из подставления общего вида потенциала внутри ячейки в уравнение Пуассона-Больцмана

$$6C_3 = -4\pi \frac{Ze}{4\pi(R^3 - R_Z^3)/3}. \quad (4.15)$$

В результате внутри ячейки потенциал имеет вид

$$\varphi_{\text{UP}}(r) = -\frac{Ze}{2(R^3 - R_Z^3)} r^2 - \frac{ZeR^3}{(R^3 - R_Z^3)} \frac{1}{r} + \frac{3ZeR^2}{2(R^3 - R_Z^3)}. \quad (4.16)$$

Сравнение средних электростатических потенциалов в приближениях Пуассона-Больцмана и Дебая-Хюккеля, а также в случае равномерного распределения микроионов в ячейке Вигнера-Зейтца приведено на рисунках 26-30.

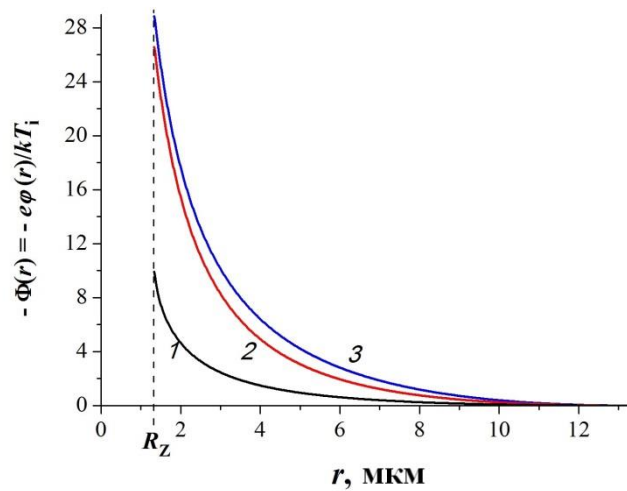


Рисунок 26 – Сравнение безразмерных средних электростатических потенциалов, создаваемых взаимодействием макроиона и микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^8$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм) [93, 95]. Черная (нижняя) линия 1 построена в приближении Пуассона-Больцмана, красная (средняя) линия 2 – в приближении Дебая-Хюккеля, а синяя (верхняя) линия 3 соответствует случаю равномерного распределения микроионов.

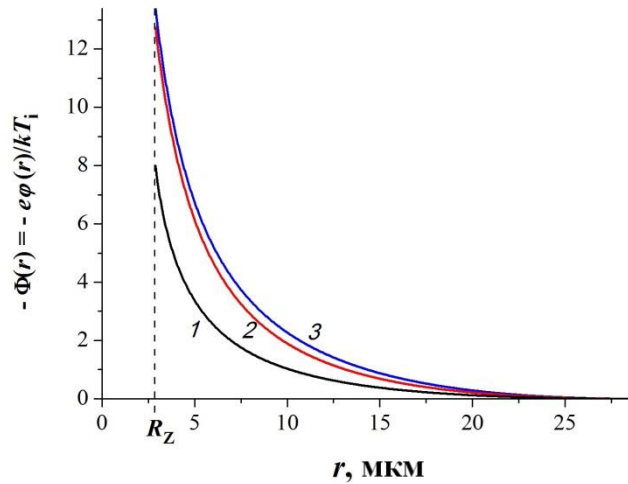


Рисунок 27 – Сравнение безразмерных средних электростатических потенциалов, создаваемых взаимодействием макроиона и микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^7$ см⁻³, $R = 28,8$ мкм). Обозначения линий как на рисунке 26.

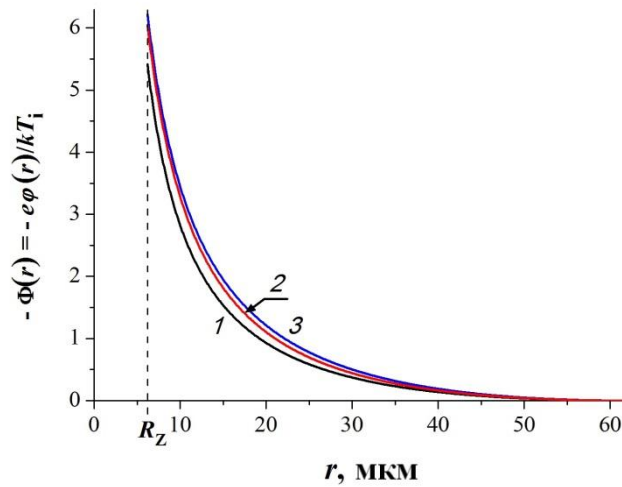


Рисунок 28 – Сравнение безразмерных средних электростатических потенциалов, создаваемых взаимодействием макроиона и микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^6$ см⁻³, $R = 62,0$ мкм) [93]. Обозначения линий как на рисунке 26.

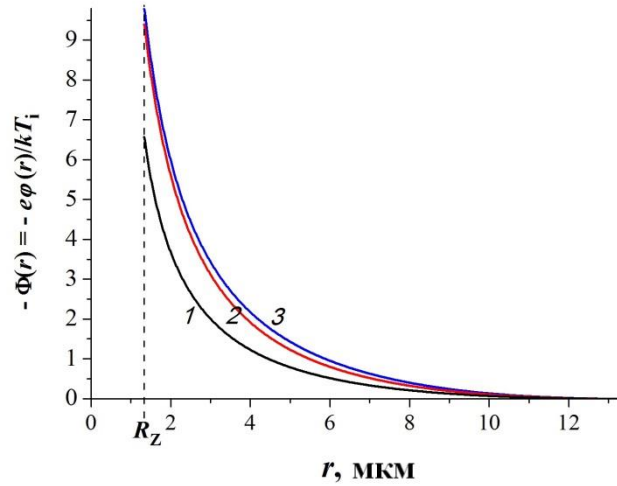


Рисунок 29 – Сравнение безразмерных средних электростатических потенциалов, создаваемых взаимодействием макроиона и микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 339$, $n_Z = 10^8$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм). Обозначения линий как на рисунке 26.

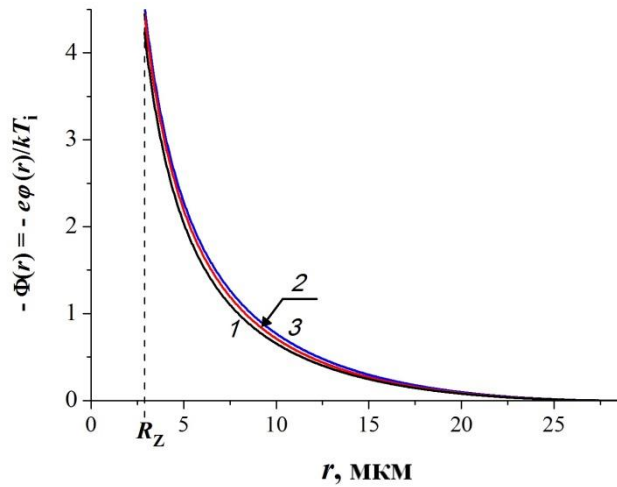


Рисунок 30 – Сравнение безразмерных средних электростатических потенциалов, создаваемых взаимодействием макроиона и микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 339$, $n_Z = 10^7$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм). Обозначения линий как на рисунке 26.

Распределение микроионов в ячейке в приближении Пуассона-Больцмана выглядит следующим образом

$$n_i(r) = n_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT_i}\right), \quad (4.17)$$

в приближении Дебая-Хюккеля

$$n_{\text{LDH}_i}(r) = n_{\text{LDH}_{i0}} \left(1 - \frac{e\varphi(r)}{kT_i} \right), \quad (4.18)$$

а в ситуации равномерного распределения микроионов

$$n_{\text{UP}_i}(r) = \frac{3Ze}{4\pi(R^3 - R_Z^3)}. \quad (4.19)$$

Сравнение распределения микроионов изображено на рисунках 31-35 (см. также [83]).

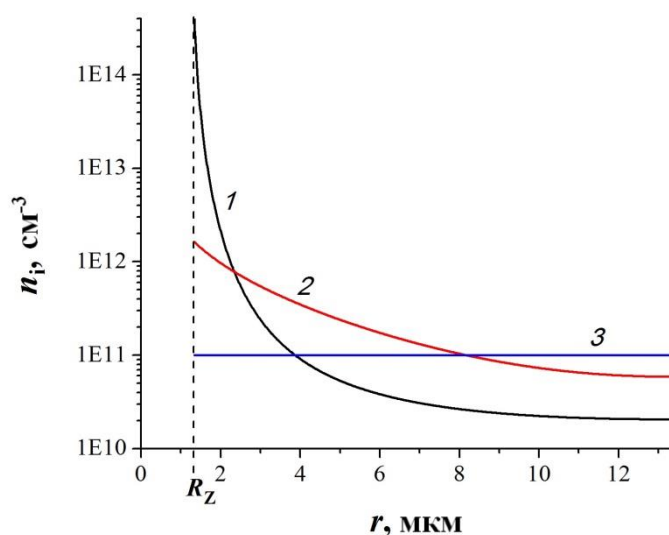


Рисунок 31 – Распределения микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^8$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм) [93, 95]. Черная линия 1 построена в приближении Пуассона-Больцмана, красная линия 2 – в приближении Дебая-Хюккеля, а синяя линия 3 соответствует случаю равномерного распределения микроионов.

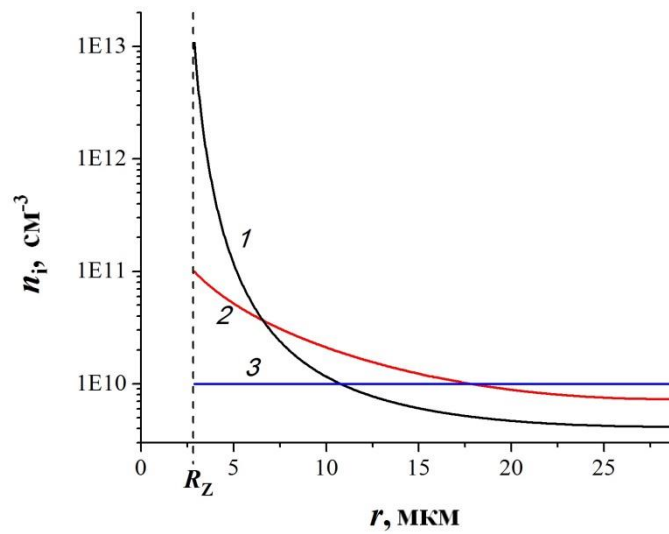


Рисунок 32 – Распределения микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^7$ см $^{-3}$, $R = 28,8$ мкм). Обозначение линий как на рисунке 31.

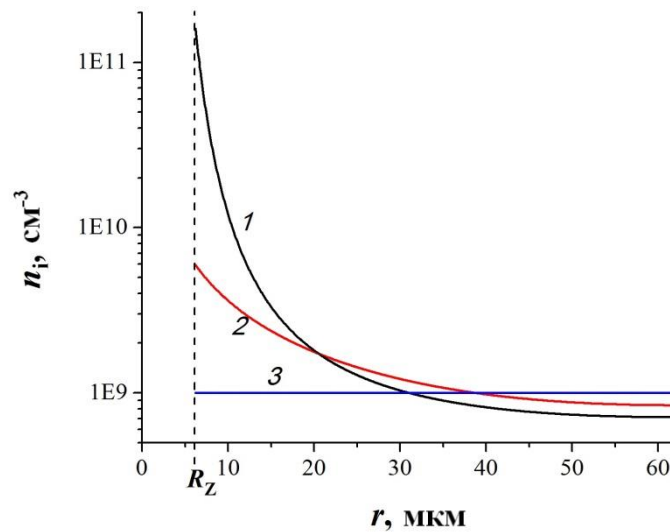


Рисунок 33 – Распределения микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 1000$, $n_Z = 10^6$ см $^{-3}$, $R = 62,0$ мкм) [93]. Обозначение линий как на рисунке 31.

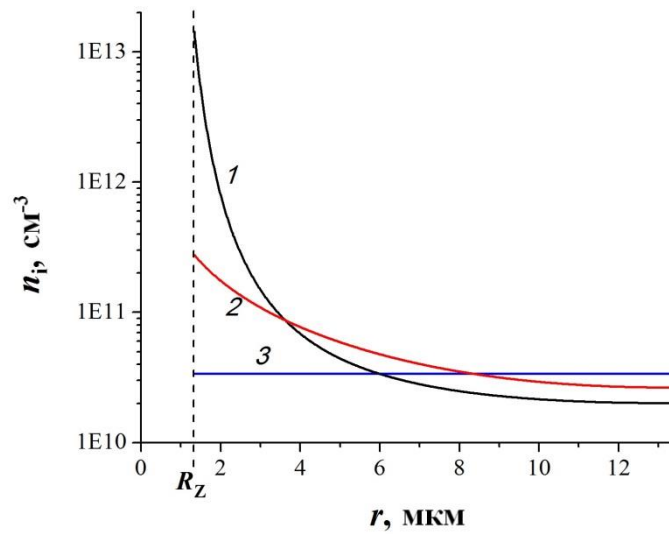


Рисунок 34 – Распределения микроионов в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 339$, $n_Z = 10^8$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм). Обозначение линий как на рисунке 31.

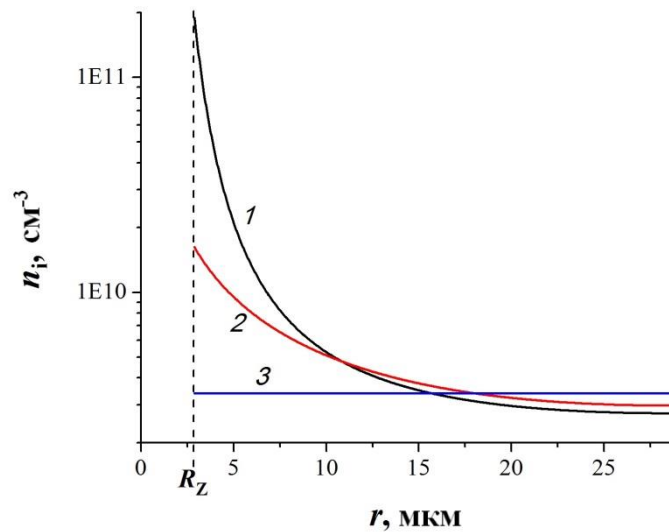


Рисунок 35 – Распределения микроионов в сферической ячейке Вигнера-Зейтца ($kT_i = 0.03$ эВ, $R_Z = 0.1R$; $Z = 339$, $n_Z = 10^7$ см⁻³, $R = 13,4$ мкм). Обозначения линий как на рисунке 31.

Известно, что приближение Пуассона-Больцмана справедливо, если можно пренебречь размерами микроионов и их корреляциями. В задаче рассматривались точечные микроионы (их размеры много меньше размеров макроиона), а параметр Γ_{ii} должен быть много меньше единицы, чтобы можно было пренебречь

корреляциями микроионов. Максимального значения он достигает в той части сферы, где максимальна плотность микроионов, а именно на поверхности макроиона. В расчетах максимальное значение этого параметра было примерно равно 0,547, поэтому можно пренебречь корреляциями микроионов. На рисунке 36 показана зависимость параметра неидеальности, описывающего микроион-микроионные взаимодействия.

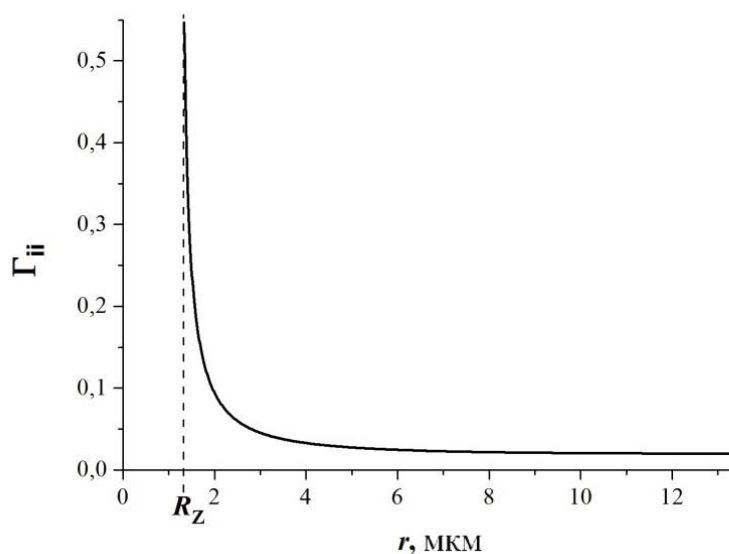


Рисунок 36 – Локальный параметр кулоновской неидеальности, описывающий микроион-микроионные взаимодействия ($Z = 1000$, $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $R = 13,4 \text{ мкм}$, $R_Z = 13,4 \text{ мкм}$, $kT_i = 0.03 \text{ эВ}$) [93].

4.1.2 Концепция "видимого" (эффективного) заряда макроионов и разделение микроионов на "свободные" и "связанные". Зависимость эффективного заряда макроиона от исходного

В подразделе 4.1.2 предложено разделение всех микроионов на свободные и связанные [89, 96-98]. За счет связанных микроионов, локализованных вблизи макроиона, заряд последнего на средних расстояниях между макроионами фактически кажется меньше, чем он есть на самом деле. Этот меньший (видимый) заряд называют эффективным [9]. Обозначим его абсолютное значение Z^* . Экранирование обуславливается в таком случае только свободными микроионами

с концентрацией n_{i0} , которая равна концентрации микроионов на границе ячейки [89, 96-98]. Введем определение эффективного заряда как $Z^* = Z - Z_{\text{bound}}$, Z_{bound} – абсолютное значение заряда связанных микроионов. Тогда в сферической электронейтральной ячейке

$$Z^* = \frac{4\pi}{3} n_{i0} (R^3 - R_Z^3). \quad (4.20)$$

В работе рассчитана зависимость эффективного заряда макроиона Z^* от его реального заряда Z (рисунок 37). В зависимости $Z^*(Z)$ выявлено существование двух участков – участка линейного нарастания Z^* от Z при малых значений Z , и режима насыщения – слабо растущего Z^* от Z из-за проявления эффекта нелинейного экранирования, учитываемого в рамках приближения Пуассона–Больцмана. В работе проведено сравнение с результатами расчета, предложенными в работе [8], и отмечена общая тенденция двухстадийного изменения эффективного заряда в зависимости от исходного заряда.

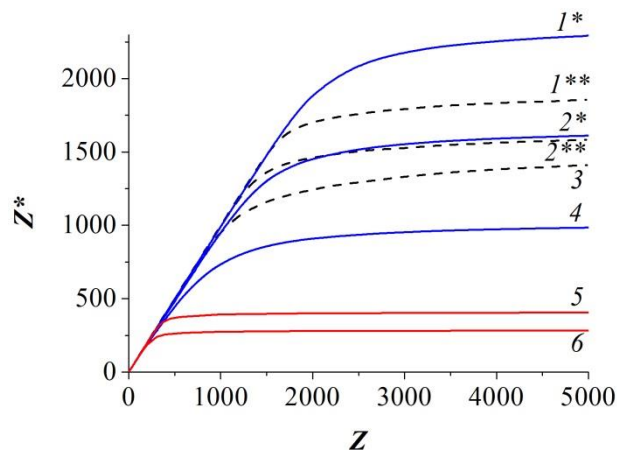


Рисунок 37 – Эффективный заряд Z^* как функция от реального заряда Z [94]. Пунктирные линии взяты из работы [8]. Сплошные линии 1^* , 2^* и 4 рассчитаны для радиуса $R_Z = 5.9$ мкм, сплошные линии 5 и 6 – для $R_Z = 1$ мкм. Линии 1^* , 1^{**} и 5 соответствуют $\eta = 5 \cdot 10^{-8}$, линии 2^* , 2^{**} и 6 – $\eta = 5 \cdot 10^{-6}$, линия 3 – $\eta = 5 \cdot 10^{-1}$, линия 4 – $\eta = 5 \cdot 10^{-4}$.

С физической точки зрения рисунок 37 можно объяснить следующим образом. При росте заряда макроиона Z его эффективный заряд растет практически прямо пропорционально, т.е. связанные микроионы практически

отсутствуют. В некоторый момент кривая $Z^*(Z)$ выходит на насыщение, и тогда рост связанных микроионов практически не ограничен.

Для потенциала на поверхности макроиона также была рассчитана зависимость от Z (рисунок 38).

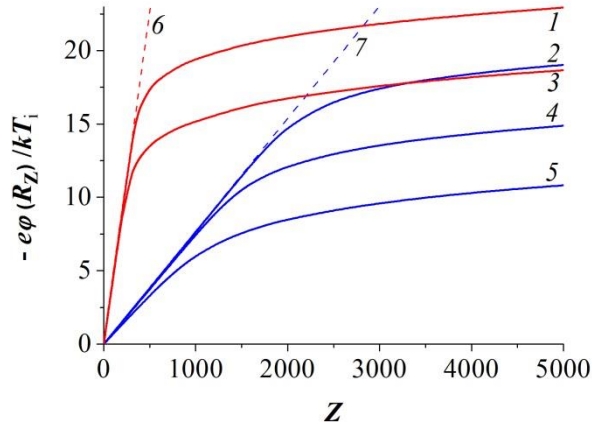


Рисунок 38 – Зависимость потенциала на поверхности макроиона от его заряда Z [94]. Пунктирные кривые – касательные $Ze^2/(R_Z kT_i)$ к сплошным линиям. Красные сплошные линии 1 и 3 и красная пунктирная кривая 6 рассчитаны для $R_Z = 1$ мкм, синие сплошные линии 2, 4 и 5 и синяя пунктирная кривая 7 рассчитаны для $R_Z = 5,9$ мкм. Параметр $\eta = 5 \times 10^{-8}$ для линий 1 и 2, $\eta = 5 \times 10^{-6}$ для линий 3 и 4, $\eta = 5 \times 10^{-4}$ для линии 5.

4.2 Влияние нелинейного экранирования на фазовое состояние асимметричной комплексной плазмы

В разделе 4.2 проведена приближенная оценка влияния эффекта нелинейного экранирования на *реальное* фазовое состояние двухкомпонентной комплексной плазмы. В основу положено допущение, что фазовое состояние системы в первую очередь определяется *эффективным* взаимодействием макроионов на *средних расстояниях* между ними [86, 88, 96, 97]. Предполагается, что последнее определяется *эффективным зарядом* Z^* , экранируемым только *свободными микроионами* с концентрацией $n_{i0}(r)$:

$$\Gamma^* = \frac{(Z^* e)^2}{kT_i} \left(\frac{4\pi n_Z}{3} \right)^{1/3}, \quad (4.21)$$

$$\kappa^* = \left(\frac{3}{4\pi n_Z} \right)^{1/3} \left(\frac{4\pi e^2 n_{i0}}{kT_i} \right)^{-1/2}. \quad (4.22)$$

В работе делается утверждение, что *структура* диаграммы Хамагучи *приблизительно* сохраняется, но уже в переменных $\kappa^* - \Gamma^*$ [86, 88, 96, 97]!

Во всех подразделах данного раздела рассматривается двухкомпонентная система. Используется приближение Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца, в центре которой находится макроион конечного размера с зарядом Z , а в остальной части противоположно заряженные точечные микроионы с единичным зарядом.

4.2.1 Смещение ожидаемого фазового состояния на фазовой диаграмме комплексной плазмы в системах при вариации температуры системы

На рисунке 39 проведено сравнение, как изменяется фазовое состояние в системах, если макроионы в них имеют одинаковые заряды Z , а температуры у систем разные, причем температуры макроионной и микроионной компонент в каждой системе одинаковы. Группа линий 3 соответствует ситуации, когда нелинейный эффект не рассматривается. В этом случае каждая из кривых этой группы лежит на параболе $\Gamma = \kappa^2 Z/3$. Правый символ (треугольник, ромб и т.д.) на каждой из линий группы 3 и линий 4–7 соответствует концентрации $n_Z = 10^{10} \text{ см}^{-3}$. При движении влево вдоль каждой из указанных кривых каждый следующий символ соответствует в 100 раз меньшей концентрации. Таким образом, самая маленькая рассчитанная концентрация равна 10^2 см^{-3} . Можно проследить, как меняет свое положение на фазовой диаграмме каждый из указанных символов. Закрашенный символ соответствуют ситуации, когда эффект нелинейного экранирования не принят во внимание, а незакрашенный – когда принят. Например, самая правая закрашенная звезда ($n_Z = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $kT = 0.01 \text{ эВ}$)

соответствует ГЦК недалеко от тройной точки, а после учета эффекта нелинейного экранирования оказывается, что истинное положение на фазовой диаграмме находится практически на кривой плавления в области ОЦК.

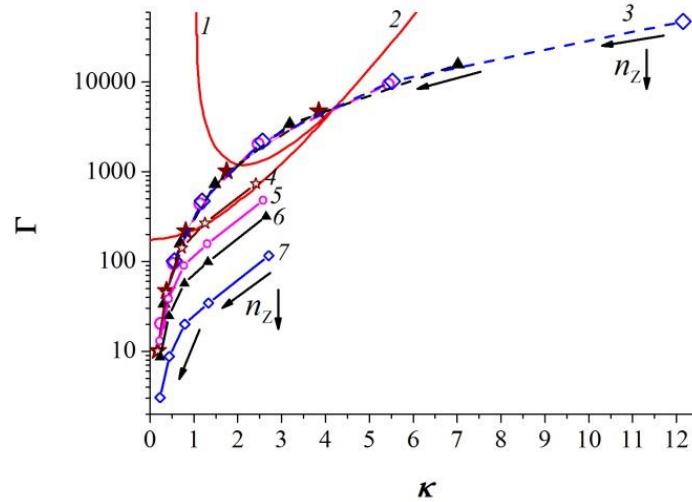


Рисунок 39 – Фазовое положение системы, если эффект нелинейного экранирования учитывается (линии 4–7) или не учитывается (группа линий 3) [95]. Линии 1 и 2 – границы фазовых переходов исходной диаграммы [1]. Заряд макроиона $Z = 1000$, радиус $R_Z = 1$ мкм. Пунктирные и сплошные линии с одинаковыми символами соответствуют одинаковой температуре подсистем ($kT_i = kT_Z = kT = 0.1$ эВ для линий с коричневыми звездами, $kT_i = kT_Z = kT = 0.05$ эВ для линий с розовыми кружками, $kT_i = kT_Z = kT = 0.03$ эВ для линий с черными треугольниками, $kT_i = kT_Z = kT = 0.01$ эВ для линий с синими ромбами). Правый символ на каждой из линий группы 3 и линий 4–7 соответствует $n_Z = 10^{10}$ см⁻³. При движении влево вдоль каждой из указанных кривых каждый следующий символ соответствует в 100 раз меньшей концентрации.

Рисунок 39 также иллюстрирует, что чем выше температура системы, тем больше значение параметра Γ^* по сравнению с системами с более низкой температурами. Это очевидно, так как чем выше температура, тем больше свободных микроионов в системе, поэтому выше Z^* , а, следовательно, и Γ^* .

В этом подразделе рассматриваются одинаковые поступательные температуры микроионов и макроионов. Однако температура макроионов не

используется при решении уравнений, описанных в разделе 3.1. Она нужна для определения положения на фазовой диаграмме по второй формуле (4.21). Таким образом, если считать, что температура макроионов отлична от температуры микроионов, и равна, например, 1 эВ, то положение системы на фазовой диаграмме сместится еще ниже по сравнению с тем, что изображено сейчас на рисунке 39.

4.2.2 Смещение ожидаемого фазового состояния на фазовой диаграмме комплексной плазмы в системах с одинаковой температурой при вариации заряда макроиона

Проведено сравнение положений фазовых состояний систем с разными значениями зарядов макроионов и одинаковыми макроионными и микроионными температурами на фазовой диаграмме комплексной плазмы (рисунки 40 и 41).

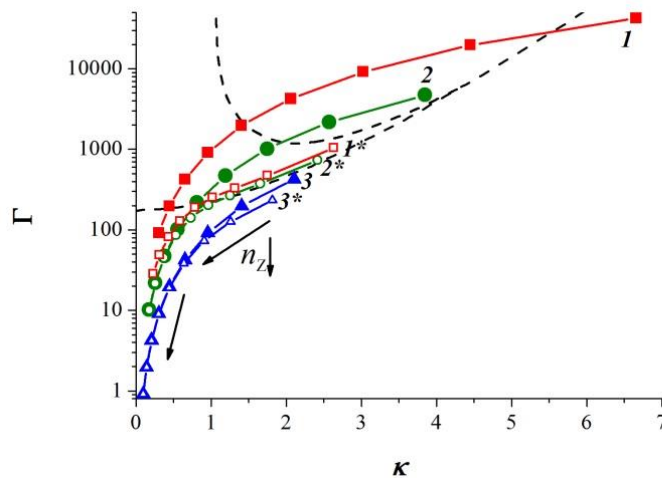


Рисунок 40 – Фазовое состояние комплексной плазмы, если эффект нелинейного экранирования принят во внимание (линии 1–3) или не принят (линии 1*–3*) [95], $kT_i = kT_z = kT = 0.1$ эВ, $R_z = 1$ мкм. Правый символ на каждой линии соответствует $n_z = 10^{10}$ см⁻³. При движении влево вдоль каждой из линий каждый следующий символ соответствует в 100 раз меньшей концентрации. $Z = 300$ – красные линии с квадратами, $Z = 1000$ – зеленые линии с кружками, $Z = 3000$ – синие линии с треугольниками. Пунктир – границы фазовых переходов диаграммы [1].

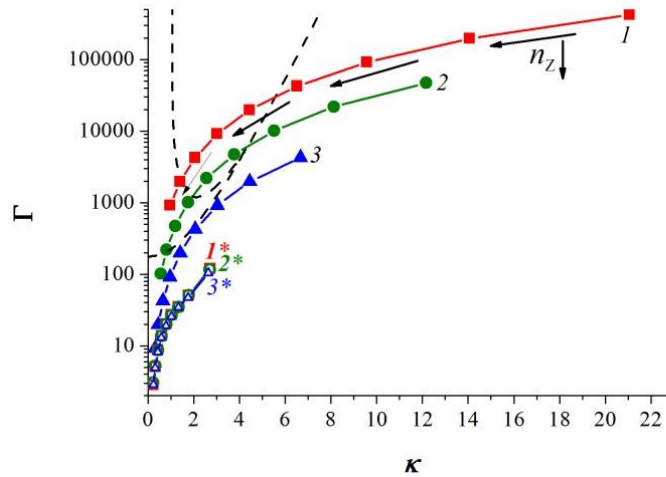


Рисунок 41 – Фазовое состояние комплексной плазмы, если эффект нелинейного экранирования принят во внимание (линии 1, 2, 3) или не принят (линии 1*, 2*, 3*) [95]. Температура системы $kT_i = kT_z = kT = 0.01$ эВ. Радиус макроиона $R_z = 1$ мкм. Обозначения символов на линиях и самих линий соответствуют указанным на рисунке 40.

Аналогичные предыдущему подразделу рассуждения про различные поступательные температуры микроионов и макроионов в системах можно привести и здесь. Если рассмотреть макроионную температуру большую, чем микроионную, положение системы на фазовой диаграмме будет ниже по Γ^* , чем сейчас.

4.2.3 Смещение области характерных параметров системы на фазовой диаграмме комплексной плазмы по сравнению с ожидаемым положением, полученным без учета эффекта нелинейного экранирования

Зная характерные значения концентрации и температуры макроионов и температуры микроионов, можно рассчитать ожидаемые области ее характерных положений на фазовой диаграмме трехмерной комплексной плазмы. Однако эти области получаются без учета эффекта нелинейного экранирования.

Было проведено сравнение ожидаемых и реальных областей характерных значений на фазовой диаграмме (рисунки 42-44 – отличие в том, какая

температура рассматривается для линий 1 и 2). Поскольку $Z^* < Z$ и $n_{i0}^* < n_{i_cp}$, то при учете эффекта нелинейного экранирования реальное положение фазового состояния на исходной фазовой диаграмме смещается в сторону меньших Γ и κ . Например, при $kT = 0,1$ эВ трехмерная двухкомпонентная система может быть кристаллизована, но область положений на фазовой диаграмме чрезвычайно мала по сравнению с ожидаемой.

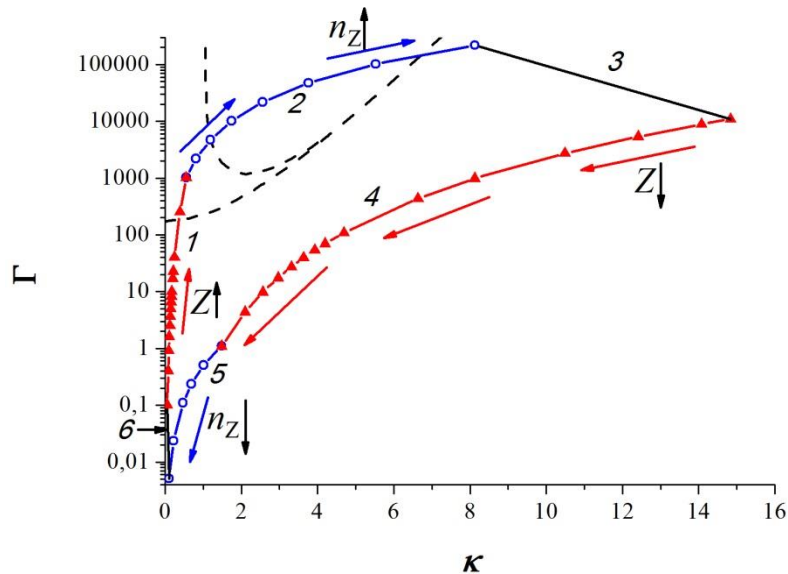


Рисунок 42 – Ожидаемая область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы ($R_Z = 1$ мкм) [95]. Красная линия 1: $kT_Z = kT_i = kT = 0.1$ эВ, $n_Z = 10^2$ см $^{-3}$, Z изменяется в пределах (100, 10000) вдоль линии 1 так, как показано стрелками. Синяя линия 2: $kT_Z = kT_i = kT = 0.1$ эВ, $Z = 10000$, n_Z изменяется вдоль линии 2 в пределах (10^2 , 10^9) см $^{-3}$ так, как показано синими стрелками. Черная линия 3: $Z = 10000$, $n_Z = 10^9$ см $^{-3}$. Красная линия 4: $kT_Z = 2$ эВ, $kT_i = 0.03$ эВ, $n_Z = 10^9$ см $^{-3}$, Z изменяется вдоль линии 4 в пределах (10000, 100) так, как показано красными стрелками. Синяя линия 5: $kT_Z = 2$ эВ, $kT_i = 0.03$ эВ, $Z = 100$, n_Z изменяется вдоль линии 5 в пределах (10^9 , 10^2) см $^{-3}$ так, как показано синими стрелками. Черная линия 6: $Z = 100$, $n_Z = 10^2$ см $^{-3}$. Пунктирные линии соответствуют границам фазовых состояний на исходной диаграмме комплексной плазмы [1].

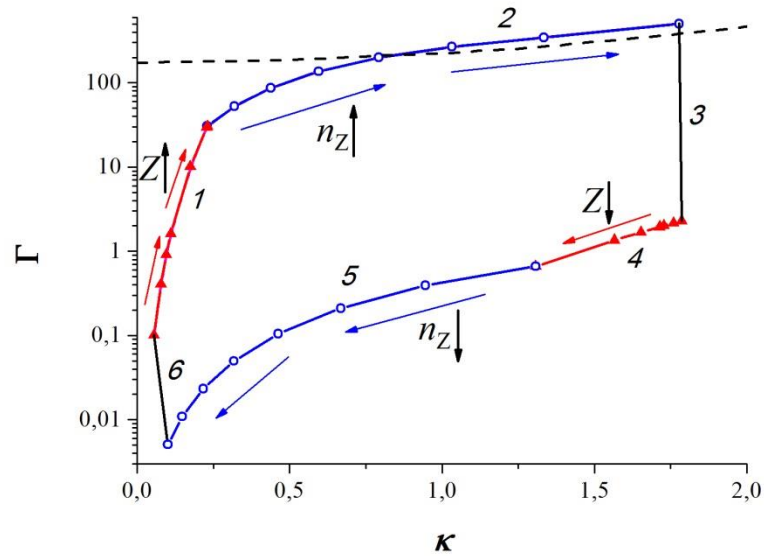


Рисунок 43 – Реальная область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы [95]. Параметры системы и линий соответствуют обозначенным в подписи к рисунку 42.

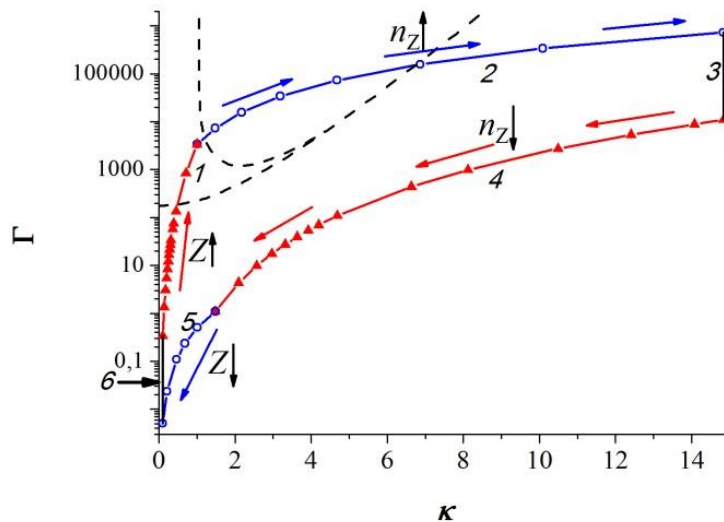


Рисунок 44 – Ожидаемая область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы ($R_Z = 1$ мкм). Красная линия 1: $kT_Z = kT_i = kT = 0.03$ эВ, $n_Z = 10^2$ см⁻³, Z изменяется в пределах (100, 10000) вдоль линии 1 так, как показано стрелками. Синяя линия 2: $kT_Z = kT_i = kT = 0.03$ эВ, $Z = 10000$, n_Z изменяется вдоль линии 2 в пределах (10^2 , 10^9) см⁻³ так, как показано синими стрелками. Параметры линий 3–6 и пунктирных линий такие же, как в подписи к рисунку 42.

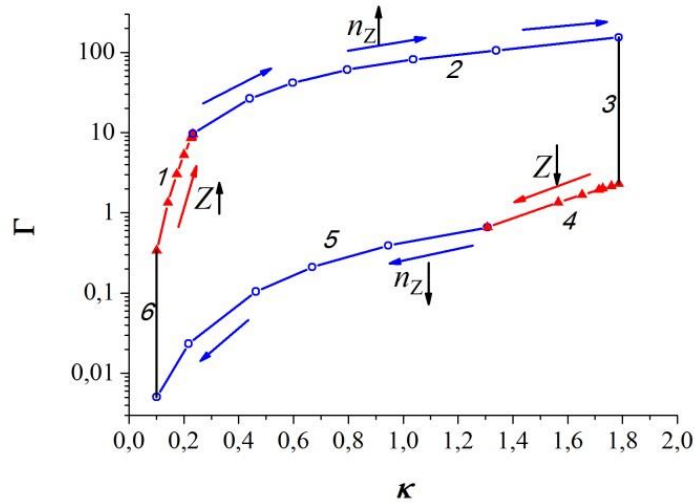


Рисунок 45 – Реальная область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы ($R_Z = 1$ мкм). Параметры системы и линий соответствуют обозначенным в подписи к рисунку 42.

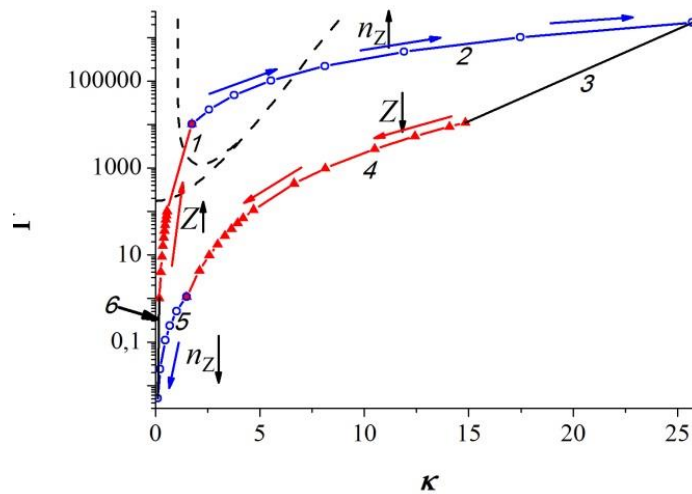


Рисунок 46 – Ожидаемая область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы ($R_Z = 1$ мкм). Красная линия 1: $kT_Z = kT_i = kT = 0.01$ эВ, $n_Z = 10^2$ см $^{-3}$, Z изменяется в пределах (100, 10000) вдоль линии 1 так, как показано стрелками. Синяя линия 2: $kT_Z = kT_i = kT = 0.01$ эВ, $Z = 10000$, n_Z изменяется вдоль линии 2 в пределах (10^2 , 10^9) см $^{-3}$ так, как показано синими стрелками. Параметры линий 3–6 и пунктирных линий такие же, как в подписи к рисунку 42.

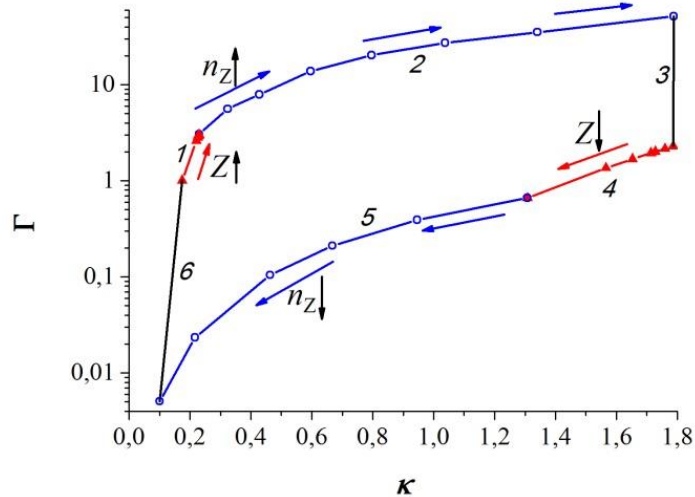


Рисунок 47 – Реальная область характерных значений параметров трехмерной двухкомпонентной комплексной плазмы ($R_Z = 1$ мкм). Параметры системы и линий соответствуют обозначенным в подписи к рисунку 42.

Очевидно, что область характерных параметров системы на фазовой диаграмме комплексной плазмы приводит к смещению не только кривой плавления, но и гипотетической границы стеклования, рассчитанной в [32].

4.3 Эффект нелинейного экранирования макроионов в термодинамике комплексной плазмы

4.3.1 Модификация приближения Дебая-Хюккеля в корреляционной полости с учетом эффекта нелинейного экранирования

Приближение Дебая-Хюккеля в корреляционной области для двухкомпонентной системы было рассмотрено в обзоре литературы. Пусть для определенности макроионы будут заряжены отрицательно, а микроионы положительно. Полный заряд микроионов в корреляционной полости равен

$$\alpha_1(h_1)Ze = \int_{R_Z}^{h_1} en_{11}(r)4\pi r^2 dr, \quad (4.23)$$

где $\alpha_1(r)$ – доля от заряда макроиона в сфере радиуса r , меньшего, чем радиус корреляционной полости h_1 (во всем разделе 4.3 нижний индекс «1» будет

применяться к величинам, получаемым при учете эффекта нелинейного экранирования в приближении Дебая-Хюккеля в корреляционной полости), $n_{i1}(r)$ – распределение микроионов при учете нелинейного экранирования. По теореме Гаусса $r^2 E_1(r) = (-1 + \alpha_1(r))Ze$, следовательно,

$$E_1(r) = \frac{e}{r^2} \left(-Z + \int_{R_Z}^{h_1} n_{i1}(r) 4\pi r^2 dr \right). \quad (4.24)$$

Потенциал за пределами корреляционной полости имеет вид

$$\varphi_1(r) = \frac{D_1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_{Dout1}}\right), \quad (4.25)$$

где D_1 – константа, r_{Dout1} – дебаевский радиус за пределами корреляционной полости. Константу D_1 тоже можно использовать для определения эффективного заряда в неэлектронейтральной корреляционной полости, так как она показывает, насколько эффективный заряд Z^* меньше исходного Z . Однако это определение было бы неприменимо для электронейтральной средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца, так как в этом случае электрическое поле на границе ячейки равно нулю.

Система на бесконечно далеком расстоянии от корреляционной полости является электронейтральной, так что $Zn_Z = n_{i1}$, где n_Z – концентрация макроионов на бесконечности, n_{i1} – концентрация микроионов на бесконечности. Тогда

$$r_{Dout1} = \left(\frac{4\pi e^2}{kT_i} n_Z Z(Z+1) \right)^{-1/2}. \quad (4.26)$$

Определим как в подразделе 3.1.1 безразмерные переменные (для всех будущих нижних индексов): расстояние $x = r/R$, потенциал $\Phi(x) = e\varphi(x)/(kT_i)$, напряженность $E(x) = eR/(kT_i)E(x)$. Тогда концентрация макроионов определяется как

$$n_{z1}(x) = \begin{cases} n_Z (1 + Z\Phi_{out1}(x)), & x \geq h_1, \\ 0, & x \leq h_1, \end{cases} \quad (4.27)$$

где $\Phi_{out1}(x)$ – средний безразмерный электростатический потенциал за пределами корреляционной полости. Это означает, что $\Phi_{out1}(h_1) = -1/Z$. Тогда

$$D_1 = -\frac{h_1 k T_i}{Z e} \exp\left(\frac{h_1}{r_{Dout1}}\right). \quad (4.28)$$

Значения средних электростатических потенциалов внутри и снаружи корреляционной полости должны совпадать, поэтому для среднего безразмерного потенциала внутри корреляционной полости верно $\Phi_1(h_1) = -1/Z$. Концентрация микроионов

$$n_{i1}(x) = \begin{cases} n_{i1}(1 - \Phi_{out1}(x)), & x \geq h_1, \\ n_{i01} \exp(-(\Phi_1(x) - \Phi_1(h_1))), & x \leq h_1, \end{cases} \quad (4.29)$$

где n_{i01} – концентрация микроионов на границе корреляционной полости. Из условия электронейтральности и уравнения (4.29) получаем, что

$$n_{i01} = n_Z(1 + Z). \quad (4.30)$$

Также, необходимо приравнять значения электрического поля на границе корреляционной полости, тогда

$$-\frac{Z(1 - \alpha_1(1))e}{x^2 h_1^2} \frac{e h_1}{k T_i} = -\Phi_1'(1). \quad (4.31)$$

Таким образом, была численно решена система следующих четырех уравнений для $x \in [x_{z1}, 1]$, $x_{z1} = R_Z / h_1$, где последнее уравнение было получено из (4.31):

$$E_1(x) = \frac{e}{k T_i h_1} \frac{1}{x^2} \left(-Z + \int_{x_{z1}}^{x_1} n_{i01} \exp(-(\Phi_1(x) - \Phi_1(1))) 4\pi x^2 h_1^3 dx \right), \quad (4.32)$$

$$\frac{d\Phi_1(x)}{dx} = -E_1(x), \quad (4.33)$$

$$\Phi_1(1) = -\frac{1}{Z}, \quad (4.34)$$

$$h_1 = -\frac{r_{Dout1}}{2} \left(-1 + \left(1 + \frac{4Ze^2}{k T_i r_{Dout1}} \left(Z - \int_{x_{z1}}^1 n_{i01} \exp(-(\Phi_1(x) - \Phi_1(1))) 4\pi x^2 h_1^3 dx \right) \right)^{1/2} \right). \quad (4.35)$$

Таким образом, суть модификации приближения Дебая-Хюккеля в корреляционной полости с учетом эффекта нелинейного экранирования сводится

к тому, что, во-первых, распределение микроионов внутри корреляционной полости рассматривалось экспоненциально зависящим от среднего потенциала согласно формуле Больцмана, а не линеаризованным согласно дебаевскому приближению; во-вторых, самосогласованный средний электростатический потенциал рассчитывался численно, а не аналитически; в-третьих, макроион не был точечным, а имел конечные размеры [97, 99-101].

4.3.2 Расчет профиля микроионов в корреляционной полости в приближении Пуассона-Больцмана

Зависимости концентрации макроионов и микроионов от расстояния, полученные с учетом эффекта нелинейного экранирования, представлены на рисунке 48. Там же приведены зависимости, рассчитанные по формулам из работы [2]. Видно, что радиус корреляционной полости h_1 , рассчитанный с учетом эффекта нелинейного экранирования, заметно меньше, чем рассчитанный в линейном (дебаевском) приближении радиус $h_{ДНН}$ из статьи [2]. Этот факт является ожидаемым, так как концентрация микроионов вблизи макроиона при учете нелинейного экранирования оказывается заметно выше, чем в случае линеаризованного распределения микроионов [2].

Радиус корреляционной полости для параметров, указанных в подрисуночной подписи к рисунку 48, составляет примерно 6,72 мкм. Дебаевский радиус внутри корреляционной полости, согласно разделу 4.2, определяется как

$$r_D^* = \left(\frac{4\pi e^2 n_{i0}}{kT} \right)^{-1/2}. \quad (4.36)$$

Его значение для тех же параметров системы составляет 4 мкм. Тогда количество микроионов внутри дебаевской сферы

$$N_D = \int_{R_z}^{r_D^*} 4\pi r^2 n_1(r) dr \quad (4.37)$$

примерно равно 288. Это означает, что в дебаевской сфере находится большое количество микроионов, которые осуществляют дебаевское экранирование макроиона.

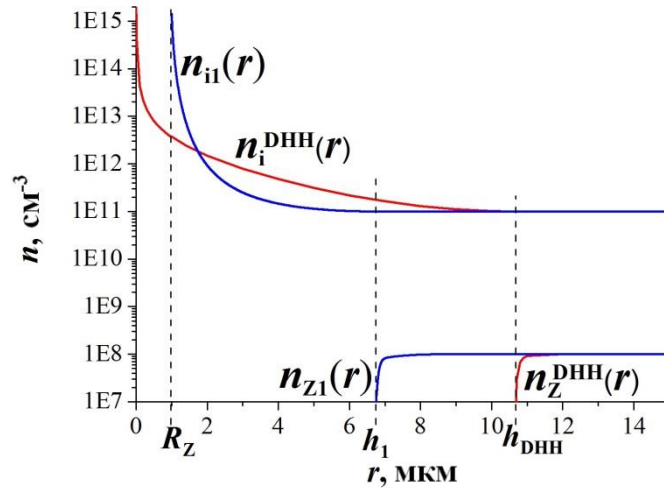


Рисунок 48 – Концентрации микроионов и макроионов в зависимости от расстояния от центра корреляционной полости ($n_{ii}(r)$ и $n_i^{\text{DHH}}(r)$ – концентрации микроионов, рассчитанные по формулам (3.27) и (1.32) соответственно, $n_{Z1}(r)$ и $n_Z^{\text{DHH}}(r)$ – концентрации макроионов, рассчитанные по формулам (3.25) и (1.31) соответственно ($Z = 1000$, $kT = 0,03$ эВ, $R_Z = 1$ мкм, $n_Z = 10^8$ см⁻³) [102]. Уравнения для расчета $n_i^{\text{DHH}}(r)$, $n_Z^{\text{DHH}}(r)$ и h_{DHH} взяты из [2], $n_{ii}(r)$, $n_{Z1}(r)$ и h_1 рассчитаны с использованием приближения Пуассона-Больцмана в корреляционной полости.

4.3.3 Расчет энергии кулоновского взаимодействия в приближении Пуассона-Больцмана в модифицированной модели корреляционной полости

В работе [2] для расчета внутренней энергии используется следующее выражение

$$u_{ex}^{Khr} = \frac{Ze}{2kT_i} \left(\varphi(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow 0} \quad (4.38)$$

На наш взгляд, однако, это выражение не является вполне корректным. Дело в том, что для расчета внутренней энергии (или, по-другому, кулоновской энергии

взаимодействия) необходимо внутри корреляционной полости учесть (а) – взаимодействие макроиона с микроионами и (б) – взаимодействие всех микроионов друг с другом. Как известно, энергия взаимодействия ионов q_1 и q_2 рассчитывается как $u_{\text{inter}}(r) = \varphi_{12}(r)q_2$, где $\varphi_{12}(r)$ – потенциал, создаваемый первым зарядом в точке, где находится второй заряд q_2 . В случае суммирования по всем ионам, то необходимо сумму умножить на множитель 0,5, чтобы не учитывать каждое взаимодействие дважды. Однако взаимодействие макроиона с микроионами не требуется умножать на 0,5, и можно записать его в виде

$$u_{Zi}(r) = -\frac{Ze}{kT_i} \left(\varphi_{Zi}(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow R_Z}, \quad (4.39)$$

где

$$\left(\varphi_{Zi}(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow R_Z} \equiv \Delta\varphi(R_Z) \quad (4.40)$$

является потенциалом, который создают микроионы на поверхности макроиона. Средний электростатический потенциал здесь обозначен как $\varphi_{Zi}(r)$, так как формула (4.39) будет использоваться далее для расчета внутренней энергии не только в приближении Пуассона-Больцмана, и данный потенциал будет заменяться на соответствующий. На рисунке 49 изображена зависимость потенциала, создаваемого микроионами на поверхности макроиона, от заряда Z для различных приближений (расчет для линий 2, 5 и 6 проводился из соотношения (4.40)). Черная пунктирная линия 1 соответствует случаю, когда все микроионы расположены на поверхности макроиона (потенциал $-(Ze)^2/(kT_i R_Z)$). Черная сплошная линия 2 соответствует приближению Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца. Зеленая сплошная линия 3 рассчитана по формулам из работы [2]. Коричневая пунктирная линия 4 соответствует внеячеечному приближению Дебая-Хюккеля и потенциалу $-(Ze)^2/(kT_i r_D)$. Линия 5 соответствует приближению Дебая-Хюккеля (то есть линеаризованному приближению Пуассона-Больцмана) в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца (далее ДХ), а синяя линия 6 – случаю, когда микроионы

искусственным образом удерживаются равномерно распределенными (PP) вокруг макроиона в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца.

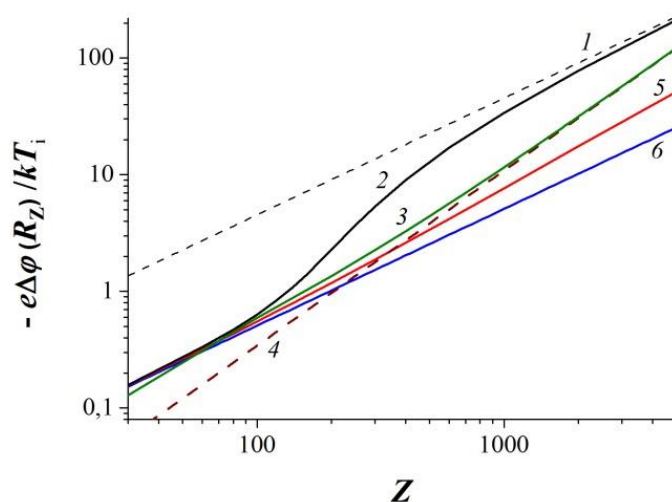


Рисунок 49 – Зависимость потенциала на поверхности макроиона от заряда макроиона Z ($kT_i = 0,03$ эВ, $n_Z = 10^8$ см⁻³, $R_Z = 1$ мкм, $R_Z/R \approx 0,075$) [94]. Черная пунктирная линия 1 соответствует случаю, когда все микроионы расположены на поверхности макроиона. Черная сплошная линия 2 соответствует приближению Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца. Зеленая сплошная линия 3 рассчитана по формулам из работы [2]. Коричневая пунктирная линия 4 соответствует внеячеечному приближению Дебая-Хюккеля. Линия 5 соответствует линеаризованному приближению Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца, а синяя линия 6 – случаю, когда микроионы искусственным образом удерживаются равномерно распределенными вокруг макроиона в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца.

Качественно рисунок 49 можно объяснить следующим образом. При уменьшении заряда Z дебаевский радиус (1.11) увеличивается, и в какой-то момент становится больше радиуса средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца. В этом случае линия 4, соответствующая внеячеечному приближению Дебая-Хюккеля, уходит ниже линии 6. При увеличении заряда Z дебаевский радиус, наоборот, уменьшается. Когда он достигает значения радиуса макроиона R_Z , линия 2 начинает аппроксимироваться линией 1, а после того, как дебаевский

радиус становится еще меньше радиуса макроиона, линии 3 и 4 практически соединяются (так как в работе [2] рассматриваются точечные макроионы).

Вклад взаимодействия микроионов друг с другом описывается соотношением, включающим в соответствие с вышесказанным множитель 0,5

$$u_{ii} = \frac{1}{2} \int_{R_z}^h \left(\frac{e\varphi_{Zi}(r)}{kT_i} + \frac{Ze^2}{rkT_i} \right) 4\pi r^2 n_{ion}(r) dr, \quad (4.41)$$

где h – радиус корреляционной полости или радиус средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца (в зависимости от того, для какого приближения применяется формула), $n_{ion}(r)$ – концентрация микроионов внутри корреляционной полости или средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца. Таким образом, итоговая кулоновская энергия взаимодействия состоит из двух слагаемых и рассчитывается как

$$u_{inter}(r) = -\frac{Ze}{kT_i} \left(\varphi_{Zi}(r) - \frac{Ze}{r} \right)_{r \rightarrow R_z} + \frac{1}{2} \int_{R_z}^h \left(\frac{e\varphi_{Zi}(r)}{kT_i} + \frac{Ze^2}{rkT_i} \right) 4\pi r^2 n_{ion}(r) dr. \quad (4.42)$$

Уравнение (4.42) является, на наш взгляд, более корректным для расчета внутренней энергии, чем уравнение (4.38) [99-101].

На рисунке 50 энергия взаимодействия, полученная в приближении Пуассона-Больцмана (розовая линия 6 с незаполненными квадратами), сравнивается с энергиями взаимодействия, рассчитанными в других приближениях. Синяя линия 1 соответствует равномерному распределению микроионов (РР). Черная сплошная линия 5 с ромбами соответствует приближению Пуассона-Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера-Зейтца. Для расчета линий 1 и 5 использовались формулы (4.39)–(4.42). Красная пунктирная линия 2 соответствует внеячеечному приближению Дебая-Хюккеля. Фиолетовая линия 3 с треугольниками и зеленая линия 4 с кружками соответствуют энергиям взаимодействия, рассчитанным по формулам из работ [1, 12, 21, 22] и [2] соответственно. Линия 7 соответствует случаю, когда все микроионы расположены на поверхности макроиона (потенциал $-(Ze)^2/(kT_i R_z)$).

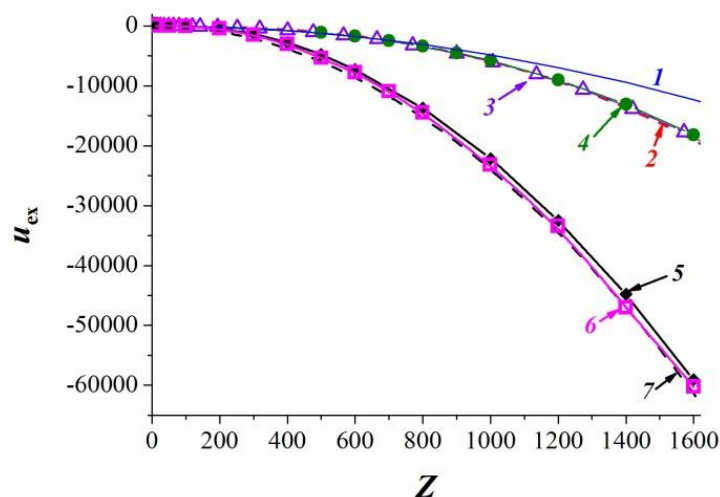


Рисунок 50 – Безразмерная энергия взаимодействия в зависимости от заряда макроиона Z ($n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kT_i = 0,03 \text{ эВ}$, $R_Z/R \approx 0,075$, $R_Z = 1 \text{ мкм}$) [94, 102, 103]. Приближения: линия 1 и линия 5 с ромбами – равномерное распределение микроионов и приближение Пуассона-Больцмана в средних сферических ячейках Вигнера-Зейтца соответственно, пунктирная линия 2 – внеячеечное приближение Дебая-Хюккеля ($-Ze/(r_D kT_i)$ – потенциал), линия 3 с треугольниками и линия 4 с кружками – расчет по уравнениям [12] и [2] соответственно. Линия 6 с квадратами – модифицированное приближение. Линия 7 – приближение микроионов, локализованных на поверхности макроиона (потенциал $-Ze/(R_Z kT_i)$).

Видно, что энергия взаимодействия, рассчитанная с использованием нелинейного приближения Пуассона-Больцмана в корреляционной полости, существенно отличается от энергий взаимодействий, полученных с помощью формул из статей [1, 2, 12, 21, 22] (см. [99, 100]).

Максимальное значение локального параметра неидеальности $\Gamma_{ii}(r)$ (1.45) при $Z = 1600$ (максимальный заряд на рисунке 50) достигается на границе макроиона. Оно незначительно превышает единицу и составляет примерно 1,22. Таким образом, при указанных параметрах в узкой зоне вблизи поверхности макроиона подсистема микроионов становится неидеальной, и как следствие, необходима дальнейшая коррекция «безкорреляционного» приближения Пуассона-Больцмана и учет влияния индивидуальных корреляций микроионов

при самосогласованном расчете среднего потенциала и профиля микроионов (см. например, [50, 92, 104]). Выполнение такой коррекции необходимо, но это выходит за рамки настоящей работы.

4.4 Термодинамика изохорического смешения в комплексной плазме с двумя сортами макроионов

В данном разделе рассматривается задача о равновесном смешении двух асимметричных ионных систем с различающимися величинами зарядов макроионов Z_1 и Z_2 . Задача решается в рамках приближения средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца, используемого для каждой из подсистем макроионов.

Рассмотрим смесь двух типов средних сферических ячеек Вигнера-Зейтца, в центре каждой из которых находится макроион одного из двух сортов, а в остальной части точечные микроионы противоположного знака. Радиус макроиона вне зависимости от сорта равен R_Z . Абсолютные значения зарядов макроионов обозначены Z_1 и Z_2 . Температура всех трех компонент одинакова и равна kT .

Пусть есть некоторая воображаемая коробка фиксированного объема с перегородкой, которая делит коробку на две части. Поместим ячейки одного сорта по одну сторону от перегородки, ячейки другого сорта – по другую, сдвигая при этом перегородку так, чтобы доля ячеек первого сорта была равна α , где $\alpha = N_1/(N_1+N_2)$, N_1 – количество ячеек первого сорта, N_2 – второго. В начальный момент объемы всех ячеек одинаковы и равны V_0 . Затем уберем перегородку. Ячейки начнут перемешиваться, одни из них начнут расширяться, а другие сжиматься, чтобы достичь устойчивого термодинамического равновесия – минимума свободной энергии Гельмгольца, что соответствует условию равенства локальных давлений или, другими словами, равенства концентраций микроионов на границах ячеек разных сортов.

Полная свободная энергия Гельмгольца всей системы равна $F_{tot} = \alpha F_1 + (1 - \alpha) F_2$, где F_1 и F_2 – полные свободные энергии Гельмгольца

подсистем с ячейками первого и второго сортов соответственно. Безразмерная полная свободная энергия Гельмгольца $f_{tot} = \alpha F_1 / (N_1 kT) + (1 - \alpha) F_2 / (N_2 kT)$ с учетом (1.50) равна

$$f_{tot} = \alpha(u_{ex1} + f_{ii1}) + (1 - \alpha)(u_{ex2} + f_{ii2}), \quad (4.43)$$

где u_{ex1} и u_{ex2} – безразмерные энергии кулоновского взаимодействия и f_{ii1} и f_{ii2} – безразмерные свободные энергии микроионов в ячейках первого и второго сортов соответственно. Энергии кулоновского взаимодействия, как и в подразделе 4.3.3, состоят из энергий взаимодействия макроиона с микроионами и всех микроионов друг с другом. Тогда, например, для ячеек первого сорта можно записать

$$u_{ex1}(r) = -\frac{Z_1 e}{kT} \left(\varphi_{Zi1}(r) - \frac{Z_1 e}{r} \right)_{r \rightarrow R_Z} + \frac{1}{2} \int_{R_Z}^{R_1} \left(\frac{e \varphi_{Zi1}(r)}{kT} + \frac{Z_1 e^2}{rkT} \right) 4\pi r^2 n_{ion1}(r) dr, \quad (4.44)$$

где $\varphi_{Zi1}(r)$ – средний электростатический потенциал, создаваемый взаимодействием макроиона и микроионов, R_1 – радиус средней сферической ячейки Вигнера-Зейтца первого сорта в момент достижения полного термодинамического равновесия, $n_{ion1}(r)$ – концентрация микроионов в ячейке первого сорта. Кулоновскую энергию взаимодействия для ячейки второго сорта можно вычислить по аналогичной формуле. Полная кулоновская энергия взаимодействия равна

$$u_{ex} = \alpha u_{ex1} + (1 - \alpha) u_{ex2}. \quad (4.45)$$

Безразмерная свободная энергия микроионов для ячеек первого сорта

$$f_{ii1} = \int_{R_Z}^{R_1} 4\pi r^2 n_{ion1}(r) \left(\ln(n_{ion1}(r) \lambda_1^3 - 1) \right) dr. \quad (4.46)$$

Так как все ячейки электронейтральны, и, например, для ячейки первого сорта верно

$$\int_{R_Z}^{R_1} 4\pi r^2 n_{ion1}(r) dr = Z_1, \quad (4.47)$$

то можно выделить постоянную часть свободной энергии микроионов в формуле (4.46). Тогда полная постоянная часть свободной энергии микроионов равна

$$f_{const} = (\ln(\lambda_i^3) - 1)(\alpha Z_1 + (1 - \alpha)Z_2). \quad (4.48)$$

На рисунке 51 изображена зависимость полной свободной энергии Гельмгольца (линия 3) от доли макроионов первого сорта, а также аналогичные зависимости для полной кулоновской энергии системы (линия 2), постоянной части свободной энергии микроионов (линия 4) и ее остальной части

$$f_{var} = \alpha f_{ii1} + (1 - \alpha)f_{ii2} - f_{const} \quad (4.49)$$

(линия 1). Очевидно, что линия 2 вогнута, так как в устойчивом термодинамическом равновесии свободная энергия Гельмгольца понижается [90]. Однако это уменьшение намного меньше, чем величина самой свободной энергии Гельмгольца для соответствующих значений α . Это особенно хорошо видно на рисунке 52, где изображено, насколько изменяется свободная энергия Гельмгольца в устойчивом термодинамическом равновесии f_{tot} по сравнению с исходной свободной энергией f_{V_0} в ситуации, когда у всех ячеек был одинаковый объем V_0 .

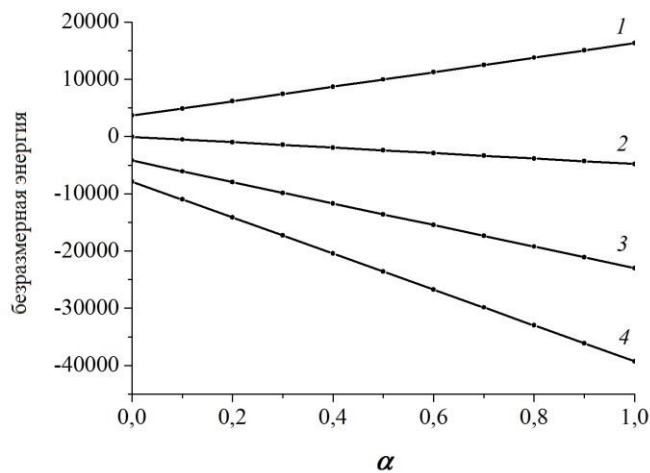


Рисунок 51 – Безразмерная энергия как функция от доли макроионов первого сорта. Радиусы макроионов $R_Z = 1$ мкм, температура $kT = 0.03$ эВ, $Z_1 = 500$, $Z_2 = 100$, начальный объем ячеек $V_0 = 10^{-8}$ см³. Линия 3 соответствует полной свободной энергии Гельмгольца (см. (4.43)), линия 2 – полной кулоновской энергии системы (см. (4.45)), линия 4 – постоянной части свободной энергии микроионов (см. (4.48)), линия 1 – ее остальной части (см. (4.49)).

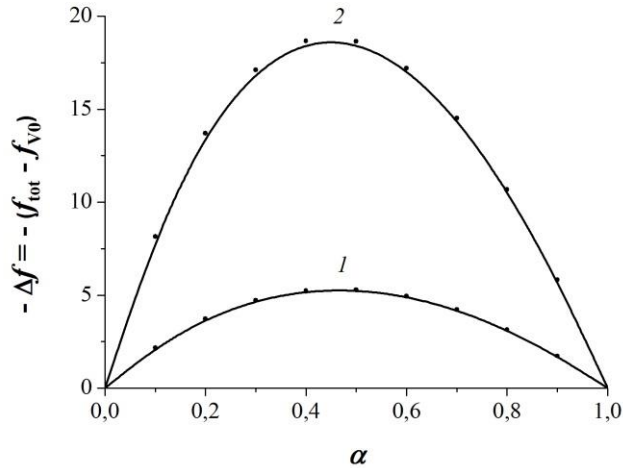


Рисунок 52 – Абсолютное значение отличия свободной энергии Гельмгольца в устойчивом термодинамическом равновесии f_{tot} от свободной энергии Гельмгольца f_{V_0} в момент, когда объемы всех ячеек одинаковы и равны V_0 ($R_Z = 1$ мкм, $kT = 0,03$ эВ eV, $Z_1 = 500$, $Z_2 = 100$). Линия 1 соответствует $V_0 = 10^{-8}$ см⁻³, линия 2 – $V_0 = 10^{-6}$ см⁻³.

В этом разделе рассматривалась система с двумя различными сортами макроионов. Однако правило линейного смешивания можно применять и для большего количества сортов макроионов. Тогда полная свободная энергия Гельмгольца в этом случае будет равна

$$f_{\text{total}} = \sum_j \alpha_j (u_{\text{ex}j} + f_{\text{ij}j}), \quad (4.50)$$

где j – номер сорта макроиона, α_j – доля макроионов j -го сорта от общего количества макроионов, $u_{\text{ex}j}$ – кулоновская энергия взаимодействия в ячейке j -го сорта, $f_{\text{ij}j}$ – свободная энергия микроионов в ячейке j -го сорта.

Заключение

1) Фазовая диаграмма однокомпонентной системы с фиксированным (не дебаевским) потенциалом Юкавы перестроена в термодинамические переменные температура–концентрация с выделением ключевых точек, предельных асимптотик и аппроксимаций. Кривая плавления однокомпонентной системы с фиксированным потенциалом Юкавы перестроена в термодинамические переменные температура–давление.

2) Проведена теоретическая оценка величины скачка плотности вдоль всей границы плавления, отсутствующего в оригинальной работе [1], и получена аналитическая зависимость скачка плотности на границе плавления от параметров κ и Γ на этой кривой. Максимальный скачок плотности составил $\sim 10\%$. Проанализировано выполнение закона Симона для границы плавления и выявлены отличия между полученными зависимостями давления в системе от температуры и этим законом.

3) Фазовая диаграмма однокомпонентной плазмы макроионов с экранированным (дебаевским) потенциалом, зависящим от температуры и плотности фоновых микроионов [1], перестроена в термодинамические переменные температура–концентрация. Проанализирована полосатая структура фазовых состояний в плоскости $n_Z - T_Z$ и подчеркнута нефизичность флюидного состояния в пределе $T_Z \rightarrow 0$ и $n_Z \rightarrow \infty$.

4) Проведен расчет профиля самосогласованного потенциала и пространственного распределения микроионов в рамках модели средней сферической ячейки Вигнера–Зейтца в приближении Пуассона–Больцмана.

5) Продемонстрированы сдвиги фазовых границ плавления и перехода между двумя кристаллическими решетками исходной диаграммы на основе введения понятий эффективного (видимого) заряда макроиона и разделения микроионов на свободные и связанные.

6) Проведен сравнительный анализ нарушения условий термодинамической устойчивости в приближенных уравнениях состояния [2, 12]. Рассчитаны границы неустойчивости относительно самопроизвольного распада флюидного состояния системы на фазы разной плотности. Проведен анализ и сравнение полученных

результатов с известными результатами прямого численного моделирования методом Монте-Карло асимметричной дебаевской системы [7] и асимметричной системы заряженных твёрдых сфер [13].

7) Модифицирована линеаризованная схема расчета [2] самосогласованного потенциала и профиля микроионов в двухкомпонентной асимметричной комплексной плазме в приближении корреляционной полости с использованием численного решения приближения Пуассона–Больцмана.

8) Рассчитана энергия кулоновского взаимодействия асимметричной комплексной плазмы в рамках построенной модификации приближения корреляционной полости. Рассчитанная энергия существенно отличается от полученной в линеаризованном (дебаевском) приближении корреляционной полости.

9) Проведен расчет эффекта изохорического смешения двух сортов макроионов в приближении смеси средних сферических ячеек Вигнера-Зейтца с учетом эффектов нелинейного экранирования по Пуассону–Больцману.

Словарь терминов

Макроионы и микроионы: заряженные частицы рассматриваемых систем. В данной работе макроионы преимущественно имеют конечные размеры, микроионы – точечные. Под макроионами в коллоидной плазме понимаются сами коллоиды, в пылевой – пылинки и т.д.

Асимметричная система: система, в которой заряд макроиона превосходит заряд микроиона по абсолютному значению.

Система с потенциалом Юкавы: однокомпонентная система макроионов, в которой их взаимодействие описывается потенциалом в форме потенциала Юкавы с фиксированным (постоянным) радиусом экранирования.

Система с дебаевским потенциалом: однокомпонентная система макроионов, в которой их взаимодействие описывается потенциалом в форме потенциала Юкавы с дебаевским радиусом, который является функцией от плотности и температуры.

Список литературы

1. Hamaguchi S., Farouki R., Dubin D. Triple point of Yukawa systems // *Physical Review E*. – 1997. – V. 56, № 4. – P. 4671-4682.
2. Khrapak S., Khrapak A., Ivlev A., Morfill G. Simple estimation of thermodynamic properties of Yukawa systems // *Physical Review E*. – 2014. – V. 89, № 2. – P. 023102.
3. Debye P., Hückel E. The theory of electrolytes. I. Freezing point depression and related phenomena // *Physicalische Zeitschrift*. – 1923. – V. 24. – P. 185-206.
4. Fisher M. E., Levin Y. Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel theory, Bjerrum, and beyond // *Physical Review Letters*. – 1993. – V. 71, № 23. – P. 3826-3829.
5. Stell G., Wu K., Larsen B. Critical point in a fluid of charged hard spheres // *Physical Review Letters*. – 1976. – V. 37, № 21. – P. 1369-1372.
6. Verwey E. J. Theory of the stability of lyophobic colloids // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1947. – V. 51, № 3. – P. 631-636.
7. Dijkstra M., van Roij R. Vapour-liquid coexistence for purely repulsive point-Yukawa fluids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10, № 6. – P. 1219-1228.
8. Diehl A., Barbosa M. C., Levin Y. Charge renormalization and phase separation in colloidal suspensions // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2001. – V. 53, № 1. – P. 86-92.
9. Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // *Теплофизика высоких температур*. – 1984. – Т. 22, № 5. – С. 833-840.
10. Фортов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. Учеб.пособие. / . – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 528 с.
11. Клумов Б., Морфилл Г., Попель С. Формирование структур в запыленной ионосфере // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2005. – Т. 127, № 1. – С. 171-185.
12. Farouki R. T., Hamaguchi S. Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. II. Molecular dynamics simulations // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 101, № 11. – P. 9885-9893.

13. Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A. Z. Disappearance of the gas-liquid phase transition for highly charged colloids // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 98, № 19. – P. 198301.
14. Fortini A., Hynninen A.-P., Dijkstra M. Gas-liquid phase separation in oppositely charged colloids: Stability and interfacial tension // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 125, № 9. – P. 094502.
15. Maiorov S. A. Influence of the trapped ions on the screening effect and frictional force in a dusty plasma // *Plasma Physics Reports*. – 2005. – V. 31, № 8. – P. 690-699.
16. Zobnin A., Nefedov A., Sinel'Shchikov V., Fortov V. On the charge of dust particles in a low-pressure gas discharge plasma // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2000. – V. 91, № 3. – P. 483-487.
17. Фортов В. Е., Морфилл Г. Е. Комплексная и пылевая плазма: из лаборатории в космос / Под ред. Фортова В. Е., Морфилла Г. Е. (перевод с английского под ред. Храпака А.Г.) – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 443с.
18. Хомкин А. Л., Муленко И. А. Фазовый переход в моделях электролитов, несимметричных по размеру и заряду // *Теплофизика высоких температур*. – 2003. – Т. 41, № 5. – С. 659-663.
19. Kim Y. C., Fisher M. E., Panagiotopoulos A. Z. Universality of ionic criticality: size-and charge-asymmetric electrolytes // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95, № 19. – P. 195703.
20. Решетняк В. В., Старостин А. Н., Филиппов А. В. Теоретическое исследование равновесных свойств жидкости Юкавы в широком диапазоне параметров // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2018. – Т. 154, № 6(12). – С. 1258-1270.
21. Hamaguchi S., Farouki R. Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. I. Derivation of the excess energy // *The Journal of chemical physics*. – 1994. – V. 101, № 11. – P. 9876-9884.

22. Hamaguchi S., Farouki R., Dubin D. Phase diagram of Yukawa systems near the one-component-plasma limit revisited // *The Journal of chemical physics*. – 1996. – V. 105, № 17. – P. 7641-7647.
23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Учеб. пособие. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I /. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 616 с.
24. Meijer E. J., Frenkel D. Melting line of Yukawa system by computer simulation // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – V. 94, № 3. – P. 2269-2271.
25. Kremer K., Robbins M. O., Grest G. S. Phase diagram of Yukawa systems: model for charge-stabilized colloids // *Physical Review Letters*. – 1986. – V. 57, № 21. – P. 2694-2697.
26. Stevens M. J., Robbins M. O. Melting of Yukawa systems: a test of phenomenological melting criteria // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98, № 3. – P. 2319-2324.
27. Dupont G., Moulinasse S., Ryckaert J.-P., Baus M. The bcc-fcc-fluid triple point as obtained from Monte Carlo simulations of the Yukawa model for monodisperse colloidal suspensions // *Molecular Physics*. – 1993. – V. 79, № 2. – P. 453-456.
28. Rosenfeld Y. Freezing of Yukawa systems near the one-component-plasma limit // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103, № 22. – P. 9800-9803.
29. Vaulina O., Khrapak A. Scaling law for the fluid-solid phase transition in Yukawa systems (dusty plasmas) // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2000. – V. 90, № 2. – P. 289-289.
30. Dubin D. H., Dewitt H. Polymorphic phase transition for inverse-power-potential crystals keeping the first-order anharmonic correction to the free energy // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, № 5. – P. 3043-3048.
31. Prestipino S., Saija F., Giaquinta P. V. Phase diagram of softly repulsive systems: The Gaussian and inverse-power-law potentials // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123, № 14. – P. 144110.

32. Yazdi A., Ivlev A., Khrapak S., Thomas H., Morfill G. E., Löwen H., Wysocki A., Sperl M. Glass-Transition Properties from Hard Spheres to Charged Point Particles // *Physical Review E*. – 2014. – V. 89. – P. 063105.
33. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ // *Успехи физических наук*. – 1974. – Т. 114, № 9. – С. 3-40.
34. Скрипов В. П., Файзуллин М. З. Термодинамика плавления и уравнение Симона // *Теплофизика высоких температур*. – 1999. – Т. 37, № 5. – С. 814-829
35. Скрипов В. П., Файзуллин М. З. Фазовые переходы кристалл-жидкость. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 160 с.
36. Warren P. B. Phase separation, interface properties, and charge density waves in a simplified model for a macroion suspension // *Physical Review E*. – 2006. – V. 73, № 1. – P. 011411.
37. Reščič J., Linse P. Gas-liquid phase separation in charged colloidal systems // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 114, № 22. – P. 10131-10136
38. Rosenfeld Y., Baram A. Universal strong coupling equation of state for inverse power potentials // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – V. 75, № 1. – P. 427-430.
39. Chabrier G., Potekhin A. Y. Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas // *Physical Review E*. – 1998. – V. 58, № 4. – P. 4941-4949.
40. DeWitt H., Rosenfeld Y. Derivation of the one component plasma fluid equation of state in strong coupling // *Physics Letters A*. – 1979. – V. 75, № 1-2. – P. 79-80.
41. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л. Проблема построения интерполяционного уравнения состояния плазмы // *Численные методы в механике сплошной среды*. – 1973. – Т. 4, № 5. – С. 166-171.
42. Nordholm S. Simple analysis of the thermodynamic properties of the one-component plasma // *Chemical Physics Letters*. – 1984. – V. 105, № 3. – P. 302-307.
43. Vaulina O., Koss X., Khrustalyov Y. V., Petrov O., Fortov V. Thermodynamic and transport properties of nonideal systems with isotropic pair potentials // *Physical Review E*. – 2010. – V. 82, № 5. – P. 056411.

44. Bystrenko O., Zagorodny A. Critical effects in screening of high-Z impurities in plasmas // *Physics Letters A.* – 1999. – V. 255, № 4-6. – P. 325-330.
45. D'yachkov L. G. Screening of macroions in colloidal plasmas: Accurate analytical solution of the Poisson–Boltzmann equation // *Physics Letters A.* – 2005. – V. 340, № 5-6. – P. 440-448.
46. Tsytovich V., Gusein-zade N. Nonlinear screening of dust grains and structurization of dusty plasma // *Plasma Physics Reports.* – 2013. – V. 39, № 7. – P. 515-547.
47. Szichman H., Eliezer S., Salzmann D. Calculation of the moments of the charge state distribution in hot and dense plasmas using the Thomas-Fermi models // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* – 1987. – V. 38, № 4. – P. 281-286.
48. Nefedov A., Petrov O., Khrapak S. Potential of electrostatic interaction in a thermal dusty plasma // *Plasma Physics Reports.* – 1998. – V. 24, № 12. – P. 1037-1040.
49. Syrovatka R., Deputatova L., Filinov V., Lapitsky D., Pecherkin V. Y., Vasilyak L., Vladimirov V. The internal energy of micron-sized particles confined in the electrodynamic trap // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2019. – V. 1147. – P. 012118.
50. Иосилевский И. Л. Физика неидеальных кулоновских систем. – Saarbruecken: LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 235 с.
51. Иосилевский И. Л., Грязнов В. К., Семенов А. М., Якуб Е. С., Горохов Л. Н., Юнгман В. С., Башарин А. Ю., Брыкин М. В., Шейндлин М. А., Фортов В. Е., Ronchi C., Nyland G. J., Pflieger R. Неконгруэнтное фазовое равновесие в высокотемпературных продуктах нагрева диоксида урана // *Известия РАН. Серия "Энергетика"*. – 2011. – Т. 5. – С. 115-124.
52. Иосилевский И. Л. Эффекты неидеальности и фазовые переходы в кулоновских системах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.08/Иосилевский Игорь Львович. – М.: 2006. – 172с.
53. Иосилевский И. Л., Красников Ю. Г., Сон Э. Е., Фортов В. Е. Термодинамика и транспорт в неидеальной плазме. – Москва: Изд-во МФТИ, 2000. – 476 с.

54. Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Ronchi C., Fortov V. Non-congruent phase coexistence in strongly coupled chemically reactive plasmas, // *Contributions to Plasma Physics*. – 2003. – V. 43, № 5-6. – P. 316-320.
55. Iosilevskiy I. Non-congruent phase transitions in cosmic matter and in the laboratory // *Acta Physica Polonica B* –2010. – V. 3, № 3. – P. 589-600.
56. Мартынова И., Иосилевский И. О кривой плавления и неконгруэнтности в коллоидной и пылевой плазме // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 147-151.
57. Martynova I., Iosilevskiy I. On melting density gap and non-congruence of phase transitions in models of dusty and colloid plasmas // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V. 653 – P. 012141.
58. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Пылевая плазма. Фазовые диаграммы, скачок плотности и неконгруэнтность фазовых переходов // *Известия института инженерной физики*. – 2014. – Т. 3, № 33. – С. 39-44.
59. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. О неконгруэнтности и скачке плотности на межфазной границе плавления в пылевой плазме // *Труды 57 научной конференции МФТИ (ГУ) с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы. 24-29 ноября 2014 года*. – Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ, 2014. – С. 93-94.
60. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. About non-congruence, density gap and a phase diagram of dusty plasmas // *Труды Забабахинских научных чтений – г. Снежинск, Челябинская обл.* – 2014. – Режим доступа: <http://www.vniitf.ru/images/zst/2014/Trudi/Sec3/3-38.pdf>.
61. Iosilevskiy I., Stroeve N., Martynova I., Hempel M., Dexheimer V., Gryaznov V. Non-congruent phase transitions in non-ideal coulomb systems // *15th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, Almaty, August 30 - September 4, 2015, Almaty, Kazakhstan. Book of Abstracts*. – P. 38.
62. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Пылевая плазма. Физические явления на межфазной границе плавления // *Сборник докладов VIII научно-технической*

конференции «Молодежь в науке». – Саров: Издательско-полиграфический комплекс ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 2014. – С. 187-191.

63. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. О фазовой диаграмме комплексной плазмы и вопросах термодинамической устойчивости // Сборник трудов VI Всероссийской международной молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. – Москва, 2015. – С. 46.

64. Мартынова И., Иосилевский И. Об особенностях межфазных границ в моделях комплексной плазмы // Труды 58 научной конференции МФТИ с международным участием «Проблемы современной физики». 23-28 ноября 2015года – Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ, 2015. – С. 66-67.

65. Мартынова И., Иосилевский И. Об особенностях межфазных границ и вопросах термодинамической устойчивости в моделях комплексной плазмы // Сборник тезисов докладов XVIII Международной конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. 8-12 февраля 2016 года, г. Звенигород, Московская область. – Москва: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2016. – С. 199.

66. Martynova I., Iosilevskiy I. Features of phase transitions in different models of complex plasma // 8th International Conference on the Physics of Dusty Plasmas. May 20–25 2017. Book of abstracts. – Prague, Czech Republic: MatfyzPress, Publishing House of the Faculty of Mathematics and Physics Charles University, 2017. – P. 79.

67. Martynova I., Iosilevskiy I. Features of phase transitions in models of complex plasma // Contributions to Plasma Physics. – 2016. – V. 56, № 5. – P. 432-441.

68. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. About the density gap on the dusty plasmas phase diagram and noncongruence of phase transitions // VIII Международная научно-практическая конференция «Информационные и коммуникационные технологии в образовании, науке и производстве», г. Протвино, Московская область, 2014. Сборник трудов. – С. 651-654.

69. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. О скачке плотности и неконгруэнтности плавления в пылевой и коллоидной плазме // Труды Международной конференции XVII Харитоновские тематические научные чтения – Саров.:

Издательско-полиграфический комплекс ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015. – С. 234-239.

70. Martynova I., Iosilevskiy I. Features of phase transitions in the models of complex plasma // 15th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, August 30 - September 4, 2015, Almaty, Kazakhstan. Book of Abstracts. – P. 44.

71. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. On features of phase transitions in the models of dusty and colloid plasmas // Scientific-coordination workshop on non-ideal plasma physics. Book of abstracts, November 27-28, 2015. – Moscow, 2015. – P. 44-45.

72. Martynova I., Iosilevskiy I. Problem of phase transitions and thermodynamic stability in complex (dusty, colloid etc) plasmas // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 774 – P. 012173.

73. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L., Shagayda A. A. Effect of nonlinear screening on a complex plasma phase state // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2018. – V. 46, № 1. – P. 14-18.

74. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. About non-congruence and a phase diagram In simplified models of dusty plasma // XXIX International Conference on “Equations of State for Matter”. Book of Abstracts. March 2014, Elbrus, Russia. - Moscow: Publishing Group “Granica”, 2014. – P. 171.

75. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. The Hamaguchi diagram in natural coordinates // VIII Международная научно-практическая конференция «Информационные и коммуникационные технологии в образовании, науке и производстве», г. Протвино, Московская область, 2014. Сборник трудов. – С. 648-651.

76. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. About melting curve and noncongruence of colloidal and dusty plasmas models // 14 Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-2014). Материалы конференции. – Т. 2 – Казань, 2014. – С. 26-27.

77. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. О некоторых свойствах на границе плавления для моделей пылевой и коллоидной плазм // Научно-координационная Сессия РАН «Исследования неидеальной плазмы», 2-3 декабря 2014г. – Москва,

2014. – Режим доступа: http://www.ihed.ras.ru/npp2014/program/restore_rus.php?id=968.
78. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Dusty and colloidal plasmas. Phase diagrams and additional splittings of melting curves // The Joint Meeting of High Energy Density Science at Facility for Antiproton and Ion Research – HED@FAIR Collaboration and The Seventh International Workshop on Plasma Physics with Intense Laser and Heavy Ion Beams – Москва, 2014. – Режим доступа: <http://www.ihed.ras.ru/wlib2014/program/restore.php?id=325>.
79. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. О некоторых особенностях фазовой диаграммы в асимметричной кулоновской системе макрозарядов // Сборник тезисов докладов XVII Международной конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. 9-13 февраля 2015 года, г. Звенигород, Московская область. – Москва: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2015. – С. 254.
80. Мартынова И. А. Особенности фазовых переходов в комплексной плазме // Сборник тезисов участников форума «Наука будущего – наука молодых», Казань. – Москва: Инконсалт К, 2016. – С. 336-338.
81. Martynova I., Iosilevskiy I. Non-linear screening effect on dusty and colloid plasma // Scientific-Coordination Workshop on Non-Ideal Plasma Physics, November 29-30 2017, Moscow. – С. 31-32.
82. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л., Шагайда А. А. Особенности экранировки макрозарядов в комплексной плазме // Сборник докладов 15 научно-техническая конференция «Молодежь в науке» – Саров: ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2016. – С. 566-568.
83. Мартынова И., Иосилевский И., Шагайда А. О нелинейном экранировании макроионов в комплексной плазме // Труды 59 научной конференции МФТИ «Проблемы современной физики». 21-26 ноября 2016 года. – Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ, 2016. – С. 75.
84. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л., Шагайда А. А. Нелинейное экранирование в моделях пылевой и коллоидной плазмы // Научно-

координационная Сессия РАН "Исследования неидеальной плазмы", 25-27 октября 2016 года, Москва. – Режим доступа: http://www.ihed.ras.ru/npp2016/program/restore_rus.php?id=1052.

85. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л., Шагайда А. А. Нелинейное экранирование макрозарядов в комплексной плазме // Труды Международной конференции XIX Харитоновские тематические научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» – Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 2017. – С. 229-234.

86. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л., Шагайда А. А. Эффект нелинейного экранирования и перенормировки макрозарядов в комплексной плазме // Труды 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 20-26 ноября 2017 года – Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ, 2017. – С. 255-256.

87. Мартынова И., Иосилевский И. Влияние нелинейного экранирования на фазовые состояния комплексной плазмы // Сборник тезисов докладов XLV Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. 2-6 апреля 2018 года, г. Звенигород, Московская область. – Москва: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2018. – С. 184.

88. Мартынова И., Иосилевский И. Термодинамика комплексной плазмы // Международная конференция XX Харитоновские тематические научные чтения «Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергии» (17-20 апреля 2018 года). Сборник тезисов докладов. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2018. – С. 191.

89. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Влияние нелинейного экранирования на области термодинамической устойчивости комплексной плазмы // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15). 15-17 ноября 2018 года. Тезисы докладов. – Москва: Янус-К, 2018. – С. 31.

90. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Термодинамика резко-асимметричной комплексной плазмы с одним и более сортами макроионов с учетом нелинейного

экранирования // Научно-координационная Сессия РАН «Исследования неидеальной плазмы», 19-20 ноября 2018г., Москва. – Режим доступа: http://www.ihed.ras.ru/npp2018/program/restore_rus.php?id=1174.

91. Iosilevskiy I., Chigvintsev A. Electrostatic Potential of Phase Boundary in Coulomb Systems // arXiv preprint arXiv:1005.4215. – 2010.

92. Иосилевский И. Л. Эффекты неидеальности в низкотемпературной плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Том приложений III-1 / Под ред. Старостина А. Н., Иосилевского И. Л. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – С. 349-428.

93. Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A. Macroions non-linear screening in complex plasma // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 946 – P. 012147.

94. Martynova I., Iosilevskiy I. Effect of non-linear screening on thermodynamic properties of complex plasma // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1147 – P. 012107.

95. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Non-linear screening and phase states of a complex plasma // Contributions to Plasma Physics. – 2018. – V. 58, № 2-3. – P. 203-208.

96. Martynova I., Iosilevskiy I. Non-linear screening effect on parameters of phase transitions and boundaries of complex plasma thermodynamic stability (on the phase diagram) // International Conference “Strongly Coupled Coulomb Systems”, Kiel, Germany, July 30 – August 4, 2017. Book of abstracts. – Kiel: Wissenschaftszentrum Kiel, 2017. – P. 85.

97. Martynova I., Iosilevskiy I. Non-linear screening and thermodynamics of complex plasma // 16th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, September 24-28, 2018, St-Malo, France. Book of abstracts. – P. 62.

98. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Проблема термодинамической устойчивости в асимметричной комплексной плазме // Сборник тезисов докладов 46 Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и

управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, Московская область. – Москва: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2019. – С. 207.

99. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Влияние нелинейного экранирования на термодинамику комплексной плазмы // Труды 61-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 19-24 ноября 2018 года. – Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ, 2018. – С. 255-256.

100. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Effect of the non-linear screening on thermodynamics of complex plasmas // XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (34 Международная конференция по взаимодействию интенсивных потоков энергии с веществом), March 1-6 2019, Elbrus, Russia, 2019. – Режим доступа:

<http://www.ihed.ras.ru/elbrus19/program/restore.php?id=550>.

101. Мартынова И. А., Иосилевский И. Л. Термодинамика асимметричной комплексной плазмы с учетом эффекта нелинейного экранирования // Международная конференция 21 Харитоновские тематические научные чтения, Саров, 15-19 апреля 2019. Сборник тезисов докладов, – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015. – С. 110-111.

102. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Effect of the non-linear screening on a modification of the Debye–Hückel plus hole approximation in complex plasma // Contributions to Plasma Physics. – 2019. – V. 59, № 4-5. – P. 1-6.

103. Martynova I., Iosilevskiy I. Non-linear charge screening and interaction energy of macroions in complex plasma // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1094 – P. 012032.

104. Chigvintsev A. Y., Iosilevskiy I. L., Zorina I. G., Noginova L. Y. Phase transitions in local equation-of-state approximation and anomalies of spatial charge profiles in non-uniform plasma // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 946. – P. 012092.