

На правах рукописи

Апфельбаум Евгений Михайлович

**Законы подобия на основе идеальных линий и
теплофизические свойства веществ на фазовой
диаграмме жидкостей**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединённом институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН)*.

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н.,

д.ф.-м.н.,

д.ф.-м.н.,

Ведущая организация: ААА

Защита состоится «_____» _____ 2023 г. в часов на заседании диссертационного совета 24.1.193.01 при *ФГБУН ОИВТ РАН*, расположенном по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, экспо-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте *ФГБУН ОИВТ РАН*, <https://jiht.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.

А. В. Тимофеев

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Теплофизические свойства веществ играют очень важную роль в самых разнообразных областях знаний от физики с химией до экологии и медицины. Это относится и к информации о положении межфазных границ. Под теплофизическими свойствами мы будем далее подразумевать термодинамические, т. е. давление, внутренняя энергия и другие, а также электронные коэффициенты переноса, т.е. электропроводность, теплопроводность, термоэдс. Поэтому их измерения и расчёты для различных веществ проводятся уже более ста лет. Появившиеся в последние десятилетия новые экспериментальные и численные методы позволили существенно продвинуться в этих исследованиях. Это позволило накопить достаточно большой объём информации о теплофизических свойствах для различных веществ в различных областях фазовой диаграммы. Однако, при ближайшем рассмотрении оказывается что доступные и надёжные данные ограничены по температуре сверху значениями в лучшем случае 2000 К (максимум 5000 К). Этого может быть вполне достаточно для газов, точнее, для веществ, которые находятся в газообразном состоянии при нормальных условиях. Для них, при данных температурах есть надёжные данные в широком диапазоне плотностей вплоть до линии плавления, т.е. в газообразной, жидкой и закритической фазе. Кроме этого, для газов известно и положение линии перехода жидкость - газ (бинодали). Совсем иная ситуация для веществ, находящихся при нормальных условиях в кристаллическом состоянии. К ним относятся различные металлы, твёрдые диэлектрики и полупроводники. Последние, в большинстве своём, обладают также и достаточно высокой температурой плавления при нормальных условиях по сравнению с газами. И для таких тугоплавких веществ надёжные данные имеются (помимо кристаллического состояния при нормальных условиях) как правило в области жидкости в окрестности линии плавления при указанном выше ограничении по температуре. Поэтому для них данные по теплофизическим свойствам при понижении плотности и повышении температуры пока ещё остаются во многом неизвестными. И это относится, в частности, и к положению бинодалей. Такая ситуация связана с тем, что получить эти высокотемпературные состояния в эксперименте является уже само по себе сложной проблемой. А кроме этого, современные экспериментальные методы не позволяют напрямую измерять достаточно точно температуру выше указанного значения в 2-5 кК. Поэтому даже в тех экспериментах, которые проникают в закритическую область, температура не измеряется напрямую. Кроме этого такие измерения пока не могут продвинуться и в более разреженную область. И тут

на помощь казалось бы должны прийти современные расчётные методы. Но даже самые точные из них - первопринципные методы, построенные на квантовомеханических расчётах - тоже имеют свои ограничения. Так, например, метод квантовой молекулярной динамики позволяет изучать высокотемпературные состояния, но пока ещё при сравнительно высоких плотностях. А метод интегралов по траекториям в силу вычислительных ограничений не позволяет пока изучать более тяжёлые элементы, чем водород или гелий. Поэтому использование существенно более простых подходов при понижении плотности остаётся всё ещё актуальным. К таким подходам относятся методы, построенные на законах подобия, которые хорошо зарекомендовали себя для газов, а также приближённые методы расчётов для плазмы металлов в рамках химического подхода. Последний как раз хорошо обоснован именно для разреженной области.

Таким образом актуальность данной работы состоит в использовании сравнительно простых подходов, строящихся на использовании существующих и разработке новых законов подобия, и химическом подходе для расчёта теплофизических свойств и положения фазового равновесия и применения их для тугоплавких веществ в высокотемпературной области фазовой диаграммы, где эти данные не могут быть пока надёжно измерены или рассчитаны более точными методами.

Степень разработанности темы исследования. Тема исследования разработана в достаточной степени. Проведён обзор существующих методов расчёта основанных на законах подобия для идеальных линий. Проанализирован огромный массив экспериментальных данных для неметаллических газов и жидкостей и предложены новые законы подобия для их фазовых диаграмм. Путём расчётов методом Монте-Карло для модельных систем с известными межчастичными потенциалами взаимодействия как старые, так и новые соотношения подобия были количественно проверены и была установлена область их корректного применения. На основе исследуемых соотношений подобия было построено интерполяционное уравнение для кривой сосуществования жидкость газ, которое позволило построить эту линию для металлов и оценить координаты их критических точек. Для рассмотрения изучаемых законов подобия в области низкотемпературной плазмы металлов была разработана химическая модель, которая позволила рассмотреть поведение идеальных линий в этой области. Эта же модель позволила рассчитать теплофизические свойства такой плазмы для целого ряда металла, причём для некоторых из них - впервые. В результате были построены фазовые диаграммы широкого круга веществ с идеальными линиями, а в области низкотемпературной плазмы металлов были рассчитаны и их теплофизические свойства.

Цели и задачи диссертационной работы:

1. Расчёт на основе известных экспериментальных данных исследуемых идеальных линий и поиск новых соотношений подобия, связанных с ними, для широкого круга веществ с известным положением бинодали.
2. Численный расчёт идеальных линий и проверка найденных соотношений подобия для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия с установлением области их применимости.
3. Построение общего уравнения для бинодали на основе исследуемых законов подобия с оценкой положения критических точек и применение его для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.
4. Построение модели расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени релаксации и расчёт этих свойств.
5. Поиск законов подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичных тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью модели расчёта теплофизических свойств из предыдущего пункта.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Рассчитаны на основе известных экспериментальных данных исследуемые идеальные линии и найдены новые соотношения подобия, связанные с ними, для широкого круга реальных веществ с известным положением бинодали.
2. Путём численного моделирования изучаемые идеальные линии были рассчитаны для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия, были проверены найденные соотношения подобия и установлена область их применимости.
3. На основе изучаемых старых и новых соотношений подобия построено общее уравнение для бинодали и метод оценки положения критических точек, которые были применены для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.

4. Построена модель расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических свойств и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени релаксации и рассчитаны эти свойства, причём для ряда веществ - впервые.
5. Найдены законы подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичные тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью модели расчёта теплофизических свойств из предыдущего пункта.

Научная новизна.

1. *Впервые* построены фазовые диаграммы с известными идеальными линиями для различных веществ, найдены новые идеальные линии и предложены новые законы подобия для этих идеальных линий.
2. *Впервые* на основе численного моделирования для 2х и 3х мерных систем была установлена область применимости законов подобия для идеальных линий для давления, энтальпии и изотермической сжимаемости.
3. *Впервые* предложен метод построения бинодали жидкость-газ на основе законов подобия для идеальных линий и с его помощью и численного моделирования были построены бинодали для металлов, для которых они недоступны из эксперимента, и оценены их критические точки.
4. Построена химическая модель расчёта термодинамических свойств и ионного состава в области низкотемпературной плазмы и полупроводников. В рамках этой модели рассчитаны эти свойства (давление, внутренняя энергия, теплоёмкость и другие) для ряда веществ. Установлена область корректной применимости этой модели. Из рассмотренных веществ для галлия, серебра, углерода, свинца, висмута и индия эти свойства были рассчитаны и вообще получены в рассматриваемой области *впервые*.
5. На основе приближения времени релаксации построена модель расчёта электронных транспортных коэффициентов (электропроводности, теплопроводности и термоэдс) в области низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников. В рамках этой модели рассчитаны эти свойства для ряда веществ. Установлена область корректной применимости этой модели. Из

рассмотренных веществ для галлия, серебра, углерода, висмута и индия эти свойства были рассчитаны и вообще получены в рассматриваемой области *впервые*.

6. *Впервые* была построена линия единичного фактора сжимаемости для многокомпонентных сред на примере низкотемпературной плазмы металлов с помощью разработанной химической модели и показано что для неё тоже существует геометрическое подобие, но более слабое, чем для однокомпонентных сред.

Теоретическая и практическая значимость. Представленные в диссертации результаты вносят значительный вклад в развитие методов расчёта теплофизических свойств веществ. В частности, были найдены новые законы подобия для однокомпонентных систем которые имеют фундаментальное значение, так как дополняют наши знания о фазовой диаграмме вещества. На основе как существовавших, так новых законов подобия было построено общее уравнение для бинадали жидкость-газ, применимое для широкого круга веществ и моделей. Кроме этого, путём моделирования систем с известными потенциалами взаимодействия была установлена область применимости рассмотренных законов подобия, что тоже имеет теоретическую значимость, так как вопрос об области их применимости возник одним из первых в термодинамике с момента её появления. Также был рассмотрен фундаментальный вопрос о применимости изучаемого класса законов подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, для чего была разработана отдельная численная программа вычисления теплофизических свойств таких сред. Практическая же значимость заключается в том, что разработанное уравнение бинадали и методика положения критических точек может сравнительно просто применяться (и применялось) для тех веществ, где как эксперимент, так и более сложные и строгие методы расчёта не позволяют этого сделать. В первую очередь это относится к металлам и полупроводникам. И, наконец, результаты расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов имеют большую область применения (и уже применялись) в различных макроскопических задачах, связанных с взаимодействием потоков частиц или излучения с веществом. Для удобства такого применения данные расчётов теплофизических свойств по разработанной модели для ряда металлов специально были дополнительно аппроксимированы аналитическими зависимостями в широкой области плотностей и температур.

Методология и методы исследования. Методы исследований, выполненных в диссертационной работе, основаны на принципах термодинамики, стати-

стической физики и компьютерном моделировании. Для достижения отдельных целей диссертации - построения общего уравнения для бинодали - применялись результаты теории критических явлений. Кроме этого, для построения идеальных линий для ряда реальных и модельных систем использовался метод Монте-Карло в каноническом ансамбле (MC NVT) вместе с методом погружённого атома для металлов. Для этого же использовалась программа REFPROP 10 и референтные уравнения состояния (REFEOS), надёжно и точно описывающие экспериментальные данные различных веществ, собранных в базе данных NIST. Кроме этого, для описания и расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов использовалась химическая модель, построенная на решении методом итераций уравнений ионизационного равновесия, и приближение времени релаксации для расчёта транспортных коэффициентов. Соискателем были написаны свои численные коды, реализующие следующие из перечисленных методов: MC NVT, отдельные REFEOS и программа реализующая химическую модель.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые соотношения подобия для идеальных линий.
2. Метод построения бинодали жидкость-газ и оценки критических точек на основе существовавших и новых соотношений подобия для идеальных линий.
3. Модель расчёта термодинамических свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников на основе химического подхода с определением области её корректного применения.
4. Результаты расчёта термодинамических свойств для ряда металлов по химической модели.
5. Модель расчёта электронных транспортных свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников на основе приближении времени релаксации.
6. Результаты расчёта электронных транспортных свойств низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников в рамках построенной модели.
7. Геометрическое подобие для линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты, изложенные в диссертации, обладают высокой степенью достоверности. Это подтверждается сравнением с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчётов других исследователей, а так же многочисленными ссылками других авторов на эти результаты в авторитетных научных журналах.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, Россия, 14–18 февраля 2005 г., 13–17 февраля 2006 г., 11–15 февраля 2008 г., 9–13 февраля 2009 г., 14–18 февраля 2011 г., 6–10 февраля 2012 г., 11–15 февраля 2013 г., 10–14 февраля 2014 г., 9–13 февраля 2017 г., 8–12 февраля 2016 г., 13–17 февраля 2017 г., 2–6 апреля 2017 г., 18–22 марта 2019 г., 15–19 марта 2021 г., 14–18 марта 2022 г., 20–24 марта 2022 г.;
- Международная конференция «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2005, 2007 гг.;
- International Conference "Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter", Elbrus, Russia, March 1–6, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021, 2023 гг.;
- Международная конференция «Уравнения состояния вещества», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2004, 2006, 2008 гг.;
- International Conference "Equations of State for Matter", Elbrus, Russia, March 1–6, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022 гг.;
- Всероссийская (с международным участием) конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007, Петрозаводск, 25–29 июня 2007 г.; ФНТП-2014, Казань, Россия, 25–29 мая 2007 г.; ФНТП-2017, Казань, Россия, 5–9 июня 2017 г.; ФНТП-2020, Казань, Россия, 9–13 ноября 2020 г.;
- Российская конференция по теплофизическим свойствам РКТС-11, Санкт-Петербург, Россия, 4–7 октября 2005 г.; РКТС-12, Бекасово, Россия, 7–10 октября 2008 г.; РКТС-13, Новосибирск, Россия, 28 июня–1 июля 2011 г.; РКТС-14, Казань, Россия, 15–17 октября 2014 г.; РКТС-15, Москва, Россия, 15–19 октября 2018 г.;
- Международная научная школа-семинар «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах» (ФИРКС). ФИРКС XII Николаев, Украина. 22–26 августа 2005 г.; ФИРКС XIII Николаев, Украина. 21–25 августа 2007 г.; ФИРКС XIV Николаев, Украина. 21–25 августа 2007 г.; ФИРКС XV Николаев, Украина. 17–21 августа 2009 г.;
- International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT). PPPT-5, Minsk Belarus, September 8–22, 2006; PPPT-6, Minsk, Belarus, September 28–October

- 2, 2009; PPPT-7, Minsk, Belarus, September 17–21, 2012; PPPT-8, Minsk, Belarus, September, 14–18, 2015; PPPT-10, Minsk Belarus, September 12–16, 2022;
- Symposium on Plasma Physics and Plasma Technology (SPPT). SPPT-22, Praha, Czech Republic, June 12–15, 2006; SPPT-23, Praha, Czech Republic, June 12–15, 2008; SPPT-24, Praha, Czech Republic June 14–17, 2010; SPPT-25, Praha, Czech Respublic June 18-21, 2012; SPPT-26, Praha, Czech Respublic, June 16–19, 2014; SPPT-27, Praha, Czech Respublic, June 20–23, 2016;
 - International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (PNP). PNP-13, Chernogolovka, Russia, September 13–18, 2009; PNP-14, Rostock, Germany, September 9–14, 2012; PNP-15, Alma-Ata, Kazakhstan, August 30 - September 4, 2015; PNP-16, Saint-Malo, France September 24–28, 2018.
 - International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Moscow, Russia, June 20–25, 2005;
 - International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Camerino, Italy, July 29 - August 2, 2008;
 - International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Budapest, Hungary, July 24-29, 2011;
 - International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Kiel , Germany, July 30 - August 4, 2017;
 - 35th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Hersonissos, Crete, Greece, June 9–13, 2008;
 - 36th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Sofia, Bulagaria, June 29 - July 3, 2008;
 - 37th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Dublin, Ireland, 20–25 June, 2010;
 - 38th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Strasbourg, France, 27 June - 1 Jule, 2011;
 - 39th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Stockholm, Sweden, 2-6 Jule 2012
 - 40th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Espoo, Finland, Jule 1–5, 2013;
 - 41th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Berlin, Germany, June 23–28. 2014;
 - International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems"(PLMMP). PLMMP-2010, Kyiv, Ukraine, May 21–24, 2010; PLMMP -2014, Kyiv, Ukraine, May 23–27, 2014; PLMMP -2016, Kyiv, Ukraine, May 27–30, 2016;

- 16th Symposium on thermophysical properties. Boulder. Colorado. USA. July 30 - August 4, 2006;
- 17th Symposium on thermophysical properties. Boulder. Colorado. USA. June 21-26, 2009.
- 8th International Workshop on Subsecond Thermophysics, Moscow, Russia, September 26–28, 2007;
- 19th European Conference on Thermophysical Properties, August 28 - September 1, 2011, Thessaloniki, Greece;
- International Workshop "Warm Dense Matter" (WDM). WDM-2007, Porquerolles, France, June 13–16, 2007; WDM-2013, Saint-Malo, France, June 23–26, 2013; WDM-2015, Kurashiki, Japan, June 10–13, 2013; WDM-2019, Travemunde, Germany, May 9–5, 2019;

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 39 печатных работах, из них 39 статей в рецензируемых журналах [WeCPL2005_Hg; WeJPCB2006_Triangle; WeJPCB2009_S1; WeJCP2009_Modelling3D; WeJPCB2010_Lattice; WeJPCB2012_B; WeJCP2013_TimmermansCorrected; WeJPCB2013_Hline; WeJPCB2014_JTh; WeJPCB2015_Bin2; WeTVT2016; WeJPCB2016_EAM; WeJMolLiq2017_AlkaliEarth; WeJPCB2017_F-line; WeJMolLiq2018_EAM_Ga; WeIntJThermophys2020; WeJPCB2021_2D; WeRusJPhysChemA2022_2D; WeJPCB2022_k_T_Line; WeTVT2022_S; WePRE2011_AgConduct; WeApplSurfSci2012; WeCPP2013_B_Si; WePOP2016_Fe; WePOP2017_Mo; WeTVT2017_Ti_Zn; WeCPP2017-Ta; WeTVT2018_C; WeCPP2019_Pb; WePOP2020_Ga; WeCPP2021_Pb_low; WeFizPlasm2023_In; WeFizPlasm2023_LTPsimilarity].

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Часть результатов, отражённых в диссертации, получена и опубликована только автором диссертации. В совместных работах вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором и были доложены им на различных конференциях и семинарах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографии и 3-х приложений. Общий объем диссертации 296 страниц, включая 118 рисунков и 43 таблицы. Библиография включает 372 наименования на 38 страницах.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, указана степень разработанности темы и аргументирована научная новизна исследований. Показаны теоретическая и практическая значимость полученных результатов, описана методология исследований, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе сформулировано, что представляют собой соотношения подобия, проведён обзор их развития и описано их современное положение. Среди соотношений подобия особое место занимают так называемые "геометрические" соотношения подобия. Они заключаются в том, что определённые линии на фазовой плоскости (плотность-температура, плотность-давление, температура -давление) сохраняют свою форму для самых разных веществ и систем, описываемых самыми разными потенциалами. Самым известным примером такого подобия является закон прямолинейного диаметра бинодали жидкость-газ. Эти "геометрические" соотношения подобия оказались весьма востребованными, и в настоящий момент служат критериями при построении так называемых референсных уравнений состояния (УРС) для множества обычных газов и жидкостей. Т. е. в рамках корректного УРС некоторые линии на фазовой плоскости должны иметь определённую форму и определённое взаимное расположение. К этому же классу соотношений подобия принадлежат соотношения, связанные с формой идеальных линий. Определение идеальной линии следующее: это линия на фазовой плоскости, вдоль которой значение какой-либо физической величины совпадает с её значением для идеального газа при тех же параметрах, например плотности и температуре. С ними связан ряд закономерностей, выведенный, в том числе, и в настоящей работе, которые вместе со своими следствиями образуют отдельный класс соотношений подобия. Некоторые из таких соотношений были изначально получены из уравнения Ван дер Ваальса (далее ВдВ), но область их применения оказалась намного шире, чем область применения самого ВдВ, или чем, например, группы веществ, удовлетворяющая закону соответственных состояний. Поэтому рассмотрение свойств таких линий и представляет одну из целей настоящей работы.

Вот идеальные линии, рассмотренные в настоящей работе. Это идеальная линия для давления (или фактора сжимаемости), которая определяется очевидным условием $Z(\rho, T) = 1$, где Z - это фактор сжимаемости. Далее будем называть её как линия $Z=1$. Здесь и далее P - давление системы, N - число частиц в системе, V - объём системы, $n = N/V$ - концентрация частиц, m - масса частицы, $\rho = m * n$

- массовая плотность, T - температура. Соответственно $Z = P/(nk_B T)$, где k_B - постоянная Больцмана (ниже в ряде случаев k_B будет опускаться, и T будет измеряться в единицах энергии). Эта линия была первой, для которой было установлено, что в координатах $\rho - T$ она является прямой линией во всём диапазоне плотностей от газовых до линии плавления. Изначально это свойство было получено для уравнения Ван дер Ваальса (далее сокращённо ВдВ) в работах Бачинского в 1906 году. И изначально рассматривалось как особенность лишь этой системы. И об этой линии забыли на несколько десятков лет. Но потом новые экспериментальные данные подтвердили, что она остаётся прямой и у многих реальных веществ, которые уже не описываются уравнением ВдВ. Это было сделано как в работах наших предшественников, так и в наших работах, см. [WeJPCB2009_S1; WeTVT2016; WeIntJThermophys2020] и ссылки там.

Другой линией, обладающей тем же свойством прямолинейности, оказывается линия идеальной энтальпии или H -линия (H будет обозначать энтальпию). Очевидно, её общее уравнение для любой системы из бесструктурных частиц будет $H(\rho, T)/(NT) = 1 + D/2$, где D - размерность пространства. Её прямолинейная форма тоже сначала была получена для системы ВдВ и позже подтверждена для реальных веществ, см. [WeJPCB2013_Hline] и ссылки там.

Кроме этого, оказалось, что есть ещё несколько идеальных линий, рассмотренных в нашей работе, которые уже не являются прямыми линиями на плоскости $\rho - T$, но чьи уравнения, полученные для системы ВдВ, оказываются верными и для реальных веществ. Это идеальные линии для первой и второй производной от давления по плотности при постоянной температуре. Очевидно их уравнения для произвольной системы, соответственно, $P'_n = T$ и $P''_{nn} = 0$, где штрихи обозначают эти самые производные. Первую из них мы назвали k_T -линией, так как она является ещё и идеальной линией для изотермической сжимаемости k_T , а вторую - S_0 линией, так как на ней ещё лежат максимумы структурного фактора системы при нулевом значении волнового числа. Эти линии возникают в самых разных задачах о структуре сверхкритического флюида, см. [WeJPCB2013_Hline; WeJPCB2022_k_T_Line] и ссылки там. Ещё одной линией, важной в технологических процессах, является линия инверсии процесса Джоуля-Томсона, обозначенная нами как $J - Th$ -линия. Эта линия всегда является идеальной линией для любой системы, так как одно из её определений $(\partial Z/\partial T)_{P=0} = 0$, а для идеального газа его любая производная от Z - это ноль, см. [WeJPCB2014_JTh] и ссылки там. Наконец, ещё две идеальные линии были предложены именно в нашей работе [WeJPCB2017_F-line]. Это линии идеальной свободной энергии F и химического

потенциала μ , обозначенные как F -линия и μ -линия соответственно.

Все вышеперечисленные линии для системы ВдВ описываются уравнениями, зависящими только от 2х параметров. Для линий несвязанных с энтальпией таковыми оказались Бойлевские параметры T_B и n_B - их определение будет представлено ниже. Если ввести безразмерные переменные $T_1 = T/T_B$, $n_1 = n/n_B$, то их уравнения записываются как

$$\begin{aligned} Z : n_1 + T_1 = 1; \quad \kappa_T : T_1 = \frac{2(1-n_1)}{(2-n_1)^2}; \quad S_0 : T_1 = (1-n_1)^3; \\ F : T_1 = -\frac{n_1}{\ln(1-n_1)}; \quad \mu : T_1 = \frac{2n_1(1-n_1)}{n_1-(1-n_1)\ln(1-n_1)} \end{aligned} \quad (1)$$

Две оставшиеся линии описываются уравнениями с немного другими параметрами $T_H = 2T_B$, $n_H = n_B$ и $T_2 = T/T_H$, $n_2 = n/n_H$:

$$H : n_2 + T_2 = 1; \quad J - Th : T_2 = (1-n_2)^3 \quad (2)$$

В итоге фазовая диаграмма ВдВ со всеми идеальными линиями выглядит следующим образом (представлено две диаграммы, чтоб не загромождать рисунки)

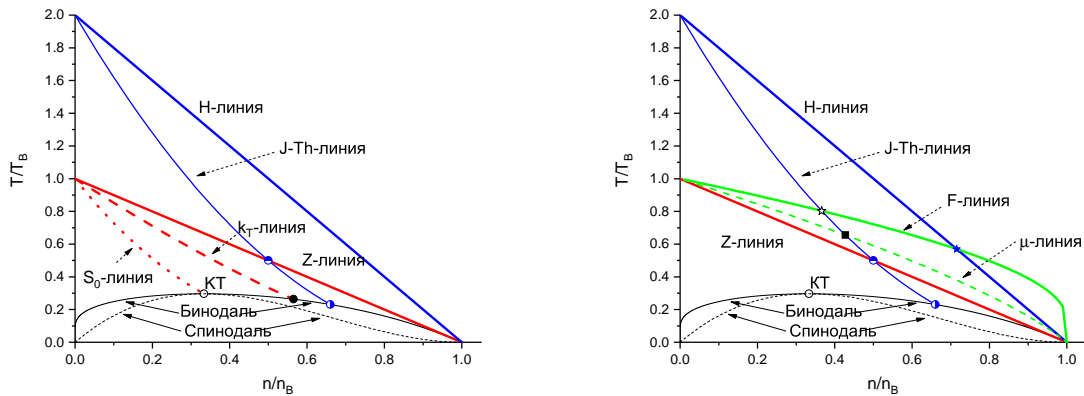


Рис. 1. Слева: Фазовая диаграмма системы Ван дер Ваальса с идеальными линиями для Z , H , $J - Th$, κ_T , S_0 . \circ - критическая точка (КТ); \bullet - точка пересечения κ_T -линии и бинодали; два полужакрашенных кружка - точки пересечения $J - Th$ -линии с Z -линией и бинодалью соответственно. Справа: То же, но с идеальными линиями для Z , H , $J - Th$, F , μ . Два полужакрашенных кружка - точки пересечения $J - Th$ -линии с Z -линией и бинодалью соответственно; \star - точка пересечения $J - Th$ -линии с F -линией, \star - точка пересечения H -линии с F -линией; \blacksquare - точка пересечения $J - Th$ -линии с μ -линией.

На этой фазовой диаграмме системы ВдВ, помимо геометрической формы линий, уже видны некоторые особенности которые останутся верными и для других систем. Во-первых, все линии, не связанные с H , при $\rho=0$ начинаются с $T = T_B$,

а две оставшиеся - с $T = T_H$. Чтобы проверить это, а так же другие свойства идеальных линий далее в диссертации для них было использовано вириальное разложение (ВР) по степеням плотности. Это разложение является точным при низких плотностях для произвольной однокомпонентной системы. Из него следует, см. [WeJPCB2013_Hline; WeJPCB2014_JTh; WeJPCB2022_k_T_Line] и ссылки там, что если в ВР ограничиться 3м членом, то действительно линии $Z=1$ и H - линия оказываются прямыми, при этом параметры T_B, n_B, T_H, n_H выражаются только через 2й и 3й вириальные коэффициенты (B_2 и B_3 соответственно) как:

$$\begin{aligned} T_B : B_2(T_B) = 0; n_B &= \frac{T_B B_2'(T_B)}{B_3(T_B)}; \\ T_H : B_2(T_H) = T_H * B_2'(T_H); n_H &= -\frac{T_H^2 B_2''(T_H)}{[B_3(T_H) - 0.5 T_H] B_3'(T_H)} \end{aligned} \quad (3)$$

В (3) штрих означает производную по температуре, а самое первое из всех уравнений - это определение температуры Бойля, откуда и проистекает название "Бойлевские параметры". Также, ВР показывает, что для произвольной системы все не прямые идеальные линии начинаются с тех же точек, что и для ВдВ. Кроме этого, соотношения (3) показывают, что в общем случае $T_H \neq 2T_B$ и $n_H \neq n_B$, хотя они и принимают близкие значения. И, наконец, отметим что учёт более старших слагаемых в ВР не сохраняет прямолинейность идеальных линий для Z и H [WeCPL2005_Hg]. Поэтому ВР может обосновать эту форму только при низких плотностях.

Кроме этого, на Рис. 1 отмечены и точки пересечения различных линий. Две из них имеют универсальный характер. Это критическая точка, в которой по определению заканчивается S_0 - линия. А вторая - точка пересечения линий $Z=1$ и $J - Th$. Холлераном было показано, что для случая произвольной системы с прямой линией $Z=1$ координаты этой точки всегда $(n_B/2, T_B/2)$, см. [WeJPCB2022_k_T_Line] и ссылки там. Кроме этого, очевидно, что те линии, которые на Рис. 1 для ВдВ оканчиваются не на бинодали, а пересекают ось плотностей, для других систем будут оканчиваться на линии плавления, которой нет для ВдВ.

Наконец, наиболее важным свойством линии $Z=1$, помимо прямолинейной формы, является её асимптотическое свойство. На Рис. 1 видно, что линия $Z = 1$ является касательной к жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$. Это не оптический обман и не свойство только системы ВдВ. Отдельный раздел 1й главы диссертации посвящён именно ему. Эта асимптотика жидкой ветви бинодали не зависит от конкретной формы линии $Z=1$ и сохраняется даже в тех случаях, когда эта линия

- непрямая. Отклонения от этой асимптотики могут происходить из-за квантовых эффектов. Данное свойство было установлено независимо в работах Филлипова и в нашей работе [**WeJPCB2006_Triangle**]. Более подробно, если $\rho_L(T)$ - плотность на жидкой ветви бинодали, а $\rho_{Z=1}(T)$ - плотность на линии $Z=1$, то одна является асимптотой для другой при продолжении $\rho_L(T)$ в область низких температур за тройную точку. Если ещё линия $Z=1$ прямолинейна, то $\rho_{Z=1}(T)$ будет касательной к $\rho_L(T)$ при $T \rightarrow 0$:

$$\rho_L(T \rightarrow 0) \rightarrow \rho_{Z=1}(T) \xrightarrow[\rho_{Z=1}=\rho_B(1-T/T_B)]{} \rho_B(1 - T/T_B) \quad (4)$$

Далее в 1й главе диссертации было отмечено, что форма идеальных линий по (1) и (2) не зависит от размерности пространства, поэтому имеет смысл рассмотреть соответствующие фазовые диаграммы и в 2D случае, но сначала изучить реальные 3D вещества.

Для изучения реальных газов и жидкостей использовались данные из базы данных NIST. В предыдущей её версии, доступной онлайн, содержится 70 веществ, а в более свежей версии, представленной в форме программного обеспечения REFPROP10, содержится информация уже по 147 чистым веществам, не считая смесей. Эти данные как нельзя лучше соответствуют нашим целям - построению различных идеальных линий.

Заметим ещё следующее. В отличие от уравнения ВдВ, которое описывает систему бесструктурных частиц, атомы реальных веществ имеют электронные уровни, а молекулы ещё и структуру, связанную с колебательными и вращательными степенями свободы. Эта внутренняя структура никак не влияет на значение P и его производных по плотности. Поэтому для Z , κ_T и S_0 линий ничего не меняется. Но для остальных линий это обстоятельство является существенным. И оно учтено при построении базы данных NIST. Т. е. для любой термодинамической величины X её идеальная часть X_{id} включает в себя эти внутренние степени свободы. Поэтому разница $X - X_{id}$ по этим данным полностью соответствует определению идеальной величины, данному выше.

Анализ данных для веществ из NIST, проведённый в [**WeIntJThermophys2020; WeJPCB2022_k_T_Line**] показал, что линия $Z=1$ не является прямой только у 10 из них. Это водород, его орто- и пара- модификации, гелий, неон, дейтерий, вода, тяжёлая вода, метанол, этанол и винил хлорид. То же касается и H - линий. Для 70 веществ, содержащихся в более ранней версии базы данных NIST, Бойлевские и другие характеристические параметры, например, параметры H - линий, собраны

в приложении А данной диссертации. Для веществ с непрямой линией $Z=1$ далее в диссертации описывается метод определения их Бойлевских параметров и представлена таблица с результатами.

Далее в 1й главе диссертации была описана установленная в наших исследованиях связь между критическими (нижний индекс "с") и Бойлевскими параметрами. Было предложено две линейные связи:

$$2\rho_c/\rho_B + T_c/T_B = 1; \quad \rho_c/\rho_B + T_c/T_B = S_1 \approx 0.67 \quad (5)$$

Уравнение с S_1 из (5) оказалось точнее и было использовано в дальнейшем. Значение $S_1=0.67$ оказалось не совсем случайным. Именно таким оно является у системы Леннард-Джонса, исследованной в следующей главе. В [WeIntJThermophys2020] было показано, что отклонения от (5) со значением $S_1=0.67$ составляет менее 5 %, исключая вещества с непрямой Z -линией, а именно у воды, тяжёлой воды, водорода и пара-водорода. Для неона и гелия, которые тоже обладают непрямой Z -линией это отклонение меньше 5 %. Кроме этих веществ отклонение более чем в 5 % наблюдается ещё у нескольких веществ с прямой Z -линией. В диссертации представлена соответствующая диаграмма. Аналогичная зависимость в [WeIntJThermophys2020] была построена и для теплоты испарения Q при $P = 1$ атм, которая является справочной величиной. Здесь, однако, возникает проблема, что у некоторых веществ давление в тройной точке жидкость - газ - кристалл уже больше одной атмосферы. Поэтому для этих веществ бралось значение Q в тройной точке. Соответствующее уравнение:

$$\frac{T_c}{T_B} + \frac{T_c}{Q} = S_Q \approx 0.575 \quad (6)$$

Точные значения S_Q тоже приведены в Приложении А диссертации для веществ из базы данных NIST. Однако для значения $S_Q=0.575$ соответствующий 5%-коридор содержит меньше веществ, чем для линии критических точек $S_1=0.67$. Поэтому в дальнейшем исследовании мы больше опирались на соотношение (5). Для критического давления тоже было рассмотрено несколько соотношений, см. [WeJPCB2009_S1]:

$$\frac{n_c T_c - P_c}{n_B T_B} = S_2 \approx 0.076; \quad Tim : Z_c = \frac{n_c}{n_B}; \quad Tim_1 : Z_c = \left(\frac{n_c}{n_B} \right)^{1.019} \quad (7)$$

Первое из них с S_2 было получено нами в [WeJPCB2009_S1], но оно оказалось недостаточно точным. Более точным оказалось соотношение Тиммерманса (Tim

в (7)). Оно может быть незначительно подкорректировано (Tim_1 в (7)) с учётом данных по большему числу веществ [WeJCP2013_TimmermansCorrected; WeTVT2016], но это не сильно меняет результаты. Поэтому именно соотношение Тиммерманса (Tim в (7)) и использовалось в нашей работе для оценки P_c .

Пример фазовых диаграмм для некоторых из рассмотренных веществ веществ с $Z=1$ и H -линиями представлен на Рис 2 в приведённых координатах. На этом рисунке представлено и 3 бинодали. Бинодали остальных веществ лежат между ними. Несовпадение бинодалей в приведённых координатах свидетельствует о невыполнении принципа соответственных состояний.

Далее в диссертации были рассмотрены непрямолинейные идеальные линии. Для линия инверсии процесса Джоуля-Томсона было показано, что $2e$ из уравнений (2) недостаточно точно описывает экспериментальные точки для различных веществ из NIST, если считать что $T_H = 2T_B$. Погрешность может достигать десятки процентов и в диссертации приведена соответствующая диаграмма. Но это уравнение можно модифицировать с учётом того, что для реальных веществ $T_H \neq 2T_B$ и $\rho_H \neq \rho_B$, т.е.

$$T = 2T_B(1 - \rho/\rho_B)^2 \rightarrow T = T_H(1 - \rho/\rho_B)^2 \quad (8)$$

В этом случае отклонение не превышает 5%. Поэтому именно эта модификация и использовалось в дальнейшем.

Далее в диссертации описываются идеальные линии для F и μ , впервые рассмотренные в нашей работе [WeJPCB2017_F-line]. Были проанализированы все

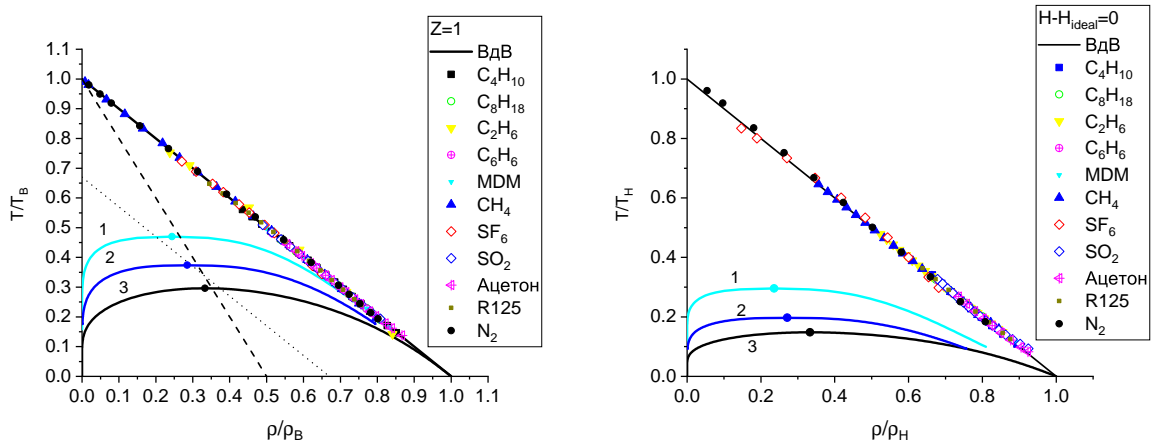


Рис. 2. Слева: Z -линии различных веществ и бинодали с критическими точками для MDM (линия 1), CH_4 (линия 2) и ВдВ (линия 3). Пунктирная линия - предполагаемая линия критических точек по 1му из уравнений (5), точечная линия - по 2му из (5). Справа: H -линии различных веществ и бинодали с критическими точками для MDM (1), CH_4 (2) и ВдВ (3). Обозначения такие же как и на левом рисунке.

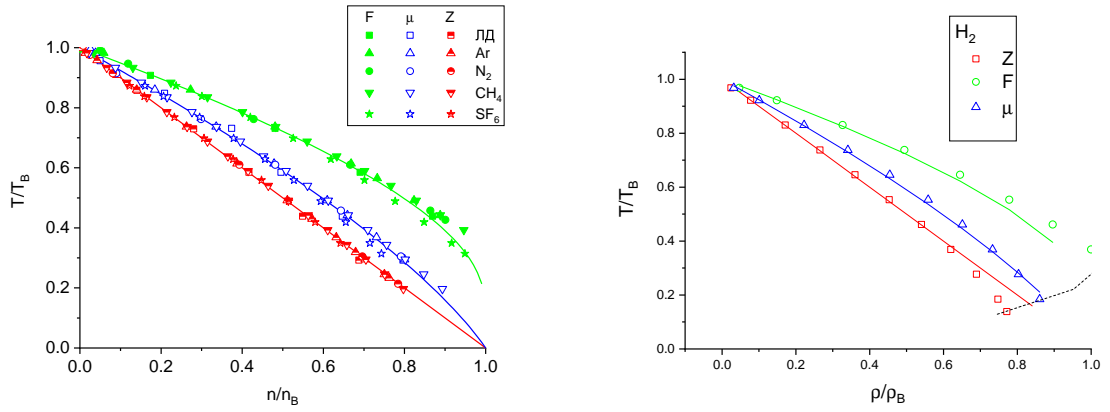


Рис. 3. Слева: Идеальные контуры для F , μ и Z . Сплошные линии - уравнения (1). Символы - данные NIST. Данные для системы Леннард-Джонса (ЛД) - численный расчёт, см. [WeJPCB2017_F-line] и ссылки там. Справа: Те же линии, но для водорода. Пунктир - линия кристаллизации по данным измерения Кечина с соавторами, см. [WeJPCB2017_F-line] и ссылки там.

вещества из базы данных NIST. Как пример, эти линии для некоторых из изученных веществ представлены на Рис. 3. Интересно, что даже для некоторых веществ с непрямой линией $Z=1$ их F - и μ -линии могут описываться уравнениями (1). На правом из рисунков 3 это явно видно для μ -линии водорода. В целом, заметные отклонения F и μ линий от зависимостей (1) начинаются при приближении к линии плавления при $\rho/\rho_B > 0.8$.

Далее в диссертации рассматриваются две оставшиеся линии - κ_T и S_0 .

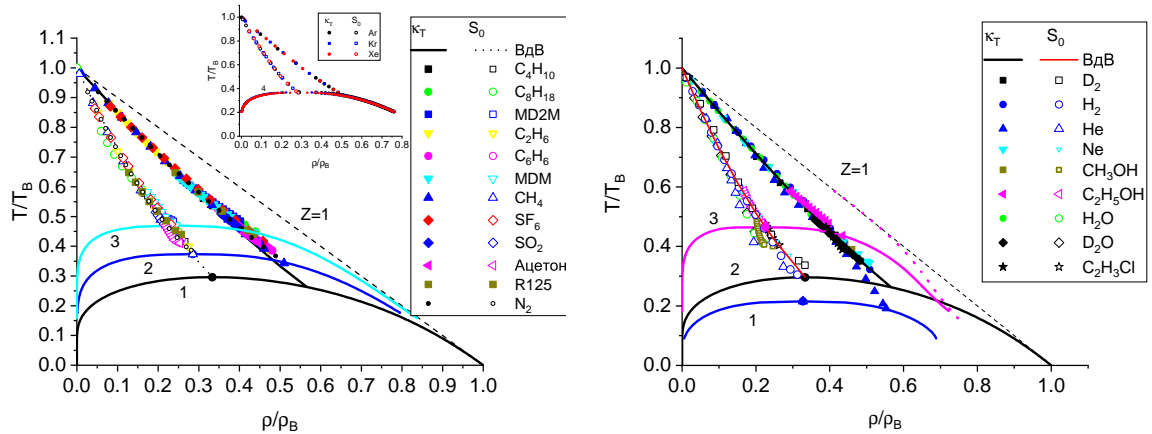


Рис. 4. Слева: κ_T и S_0 - линии различных веществ и бинадали с критическими точками для MDM (1), CH_4 (2) и ВдВ (3). Обозначения такие же как и на Рис. 2. На вставке: те же линии для Ag, Kr, Xe, которые подчиняются принципу соответственных состояний, символы 4 - совпадающие в приведённых единицах бинадали этих газов. Справа: κ_T и S_0 - линии для веществ с непрямой Z - линией. Символы и линии 1,2,3 построены по данным NIST. Розовая точечная линия - Z -линия для этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Чёрный пунктир - Z -линия ВдВ. Бинадали с критическими точками 1 - He, 2- ВдВ, 3 - этанол.

В окрестности бинодалей экспериментальные точки для этих линий наиболее отличаются от зависимостей (1), что неудивительно. Например S_0 - линия заканчивается в критической точке, в которой уравнения (1) выполняют только для ВдВ. Тем менее отклонение даже в окрестности бинодали для всех веществ из NIST отклонение не превышает 5 %. Это относится и к Ar, Kr, Xe - веществам, подчиняющимся закону соответственных состояний. Для них все линии, включая бинодали, должны совпадать в приведённых (одинаковым образом) координатах, что и продемонстрировано на врезке на Рис 4. Интересно, что и для веществ с непрямой Z - линией их κ_T - и S_0 - линии описываются теми же зависимостями (1) и с тем же максимальным отклонением. Исключение составляет лишь He и метанол (CH_3OH). Фазовая диаграмма для веществ с непрямой Z - линией представлена справа на Рис. 4. На ней отсутствуют орто- и пара- водород, так как в этом масштабе их линии совпадают с линиями обычного водорода.

Таким образом, если исключить гелий и метанол, то зависимости (1) описывают κ_T - и S_0 -линии для веществ из NIST в пределах 5 % точности.

Далее в диссертации дискутируется вопрос о причинах отклонения от прямолинейного поведения для ряда веществ и делаются выводы о том, что помимо квантовых эффектов, как в случае гелия, свою роль могут сыграть особенности взаимодействия. Эту возможность можно напрямую исследовать для систем с модельными потенциалами, что будет сделано в следующей главе.

В этой же главе ещё рассмотрен вопрос о поведении линии $Z=1$ в кристаллах по результатам [WeJPCB2020_Cryst]. Показано, что для неё квазилинейное поведение возможно, но в координатах P - T . Приведены соответствующие диаграммы и формулы. Так как линия $Z=1$ в кристалле не является продолжением этой же линии из жидкости, то она была обозначена как Z_s .

В конце 1й главы приведены выводы по этой главе. В качестве их иллюстрации на Рис. 5 приведены фазовая диаграмма азота, как вещества, где все рассмотренные закономерности выполняются и и гелия, где они не выполняются.

Результаты первой главы опубликованы в работах [WeJPCB2006_Triangle; WeJPCB2009_S1; WeJPCB2013_Hline; WeJPCB2014_JTh; WeTVT2016; WeJPCB2017_S1; WeIntJThermophys2020; WeJPCB2020_Cryst; WeJPCB2022_k_T_Line]

Во второй главе рассмотрены модельные системы с простыми парно-аддитивными потенциалами взаимодействия u . Для этих потенциалов применимы все численные методы, основанные на классической статистике, а Бойлевские параметры могут быть рассчитаны напрямую. Поэтому изучаемые идеальные линии для таких систем были рассчитаны с помощью метода Монте-Карло в обычном

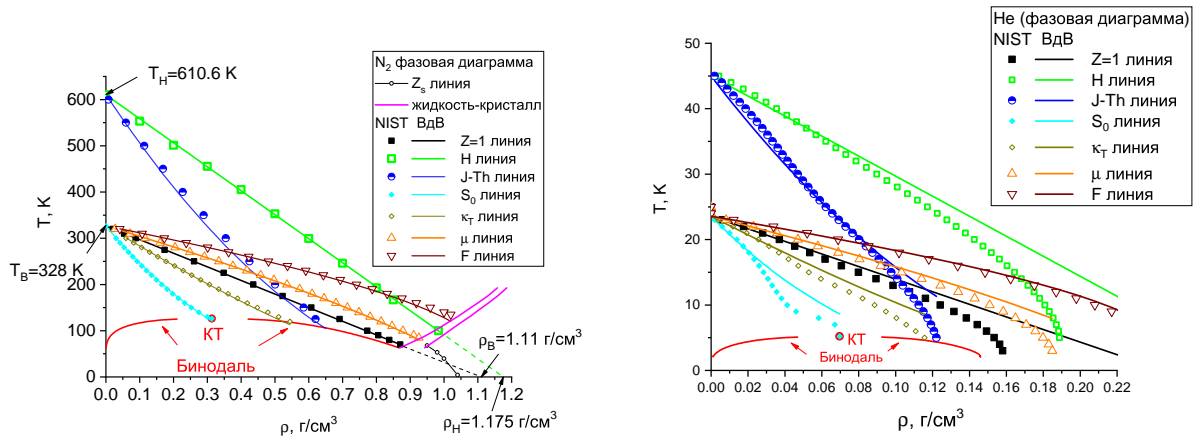


Рис. 5. Слева: Фазовая диаграмма азота с идеальными линиями. Бинодаль, критическая точка (КТ) и символы NIST построены по данным NIST; идеальные линии ВдВ - по уравнениям (1), (2). Z_s (линия $Z = 1$ в кристалле) и линии плавления-кристаллизации - по экспериментальным данным, см. [WeTVT2016; WeJPCB2020_Cryst] и ссылки там. Справа: Фазовая диаграмма гелия с идеальными линиями. Обозначения такие же, как и на рисунке для азота.

каноническом ансамбле (MC NVT). Целью было установить связь между формой идеальных линий и видом потенциала и проверить соотношения (5), (7). Все рассмотренные потенциалы $u(r)$ (r - расстояние между 2мя частицами) имеют общий функциональный вид:

$$u(r) = \varepsilon f(r/r_0, a_i), \quad r \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (9)$$

Здесь ε - характерная энергия, r_0 - характерная длина. Эти параметры использовались для обезразмеривания: $k_B T \rightarrow k_B T / \varepsilon$, $H \rightarrow H / \varepsilon$, $n \rightarrow n(r_0)^3$, $P \rightarrow P(r_0)^3 / \varepsilon$. a_i - набор параметров, регулирующих радиус действия конкретного потенциала. Именно варьирование параметров a_i позволили установить основной результат этой главы:

- При низких плотностях линия $Z = 1$ и H -линии всегда прямые в соответствии с ВР. При росте плотности есть сравнительно узкий диапазон значений a_i (свой для Z и свой для H), в котором они сохраняют свою прямолинейную форму. Вне его (при росте ρ) они отклоняются в сторону более высоких температур (сравнительно дальнедействующие потенциалы) или более низких (сравнительно короткодействующие потенциалы). При этом, независимо от своей формы линия $Z=1$ остаётся касательной к жидкой ветви бинодали. Это верно и в 2D и в 3D пространствах.

- Непрямые идеальные линии для $J - Th$, F и μ отклоняются от (1), (2) в зависимости радиуса действия потенциала по тому же принципу.

- Непрямые κ_T и S_0 линии сохраняют свою форму, причём даже в том случае, когда Z и H линии уже непрямые.

- Второе из соотношений (5) с S_1 в целом выполняется для систем с прямолинейным контуром $Z=1$, но может иметь и другое значение $S_1=0.6$ в 2D случае. Соотношение Тиммерманса (7) менее точно и в 2D и в 3D и типичная ошибка $\sim 10\%$.

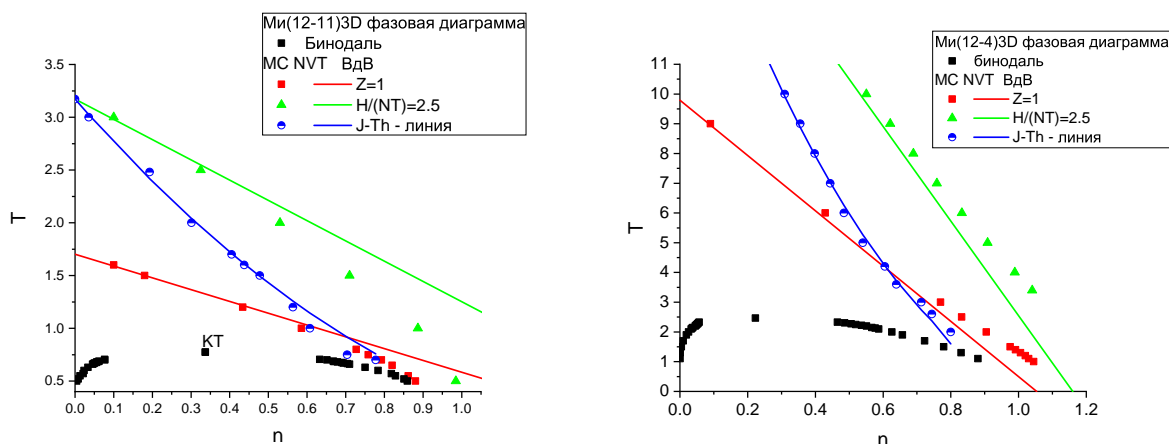


Рис. 6. Слева: Фазовая диаграмма системы Ми(12-11) в 3х мерном случае. MC NVT - наш расчёт методом Монте-Карло, ВдВ - идеальные линии по (1), (2); бинодаль с критической точкой (КТ) - по данным расчётов Sadus et. al. Справа: То же, но для Ми(12-4). (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeJPCB2022_k_T_Line].)

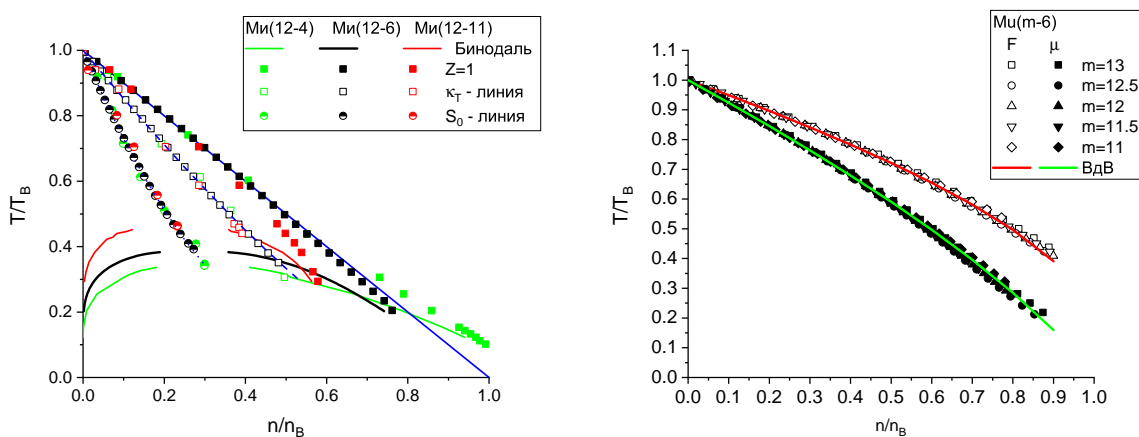


Рис. 7. Слева: То же, что и на Рис. 6 но с идеальными линиями κ_T и S_0 и для потенциалов Ми(12-4), Ми(12-6), Ми(12-11). Точки - наш расчёт, бинодали по данным расчётов Sadus et. al. Справа: Идеальные линии для F и μ . Точки - наш расчёт по УРС Pohl et. al., линии - по (1), (2). (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeJPCB2017_F-line; WeJPCB2022_k_T_Line].)

В диссертации приведены многочисленные таблицы и графики подтверждающие эти выводы. Здесь же, как пример, представим на Рис. 6, 7 фазовые диаграммы

с различными идеальными линиями для потенциала Ми(m-n) в 3D в безразмерных координатах, определённых выше. Его частным случаем является система Леннарда - Джонса с m=12, n=6.

Далее в диссертации во второй главе было описано построенное в [WeJPCB2015_V WeJPCB2015_Bin2] интерполяционное уравнение, описывающее обе ветви бинодали жидкость-газ на плоскости $\rho - T$. Оно строится на идее симметризации бинодали, которая следует из изоморфизма между бинодалями решёточных и непрерывных систем, выдвинутой Кулинским, см. [WeJPCB2015_Bin1; WeJPCB2015_Bin2] и ссылки там. В результате построенное уравнение имеет правильные асимптотики. Одна из них следует из теории критических явлений и определяет поведения кривой сосуществования в окрестности критической точки, т. е. при $T \rightarrow T_c$. Другая определяет её поведение при $T \rightarrow 0$. Для газовой ветви - это экспоненциальная зависимость, следующая из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Для жидкой ветви - это линейная асимптотика, определяемая линией $Z=1$ и описанная в 1й главе диссертации. Вид интерполяционного уравнения (ρ_L - плотность на жидкой ветви бинодали, ρ_G - плотность на газовой ветви бинодали):

$$A = \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[\frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left(1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} \right) \right], \quad B = \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} - \frac{T_c}{T_B} \right] \quad (10)$$

$$\rho_{L,G} = \frac{\rho_{D2}}{2} \left(1 \pm \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right)$$

Здесь ρ_{D2} - удвоенная плотность на диаметре бинодали, β - критический универсальный индекс, который для большинства 3D систем равен 0.326, а для 2D - 0.125, хотя есть исключения, см. [WeJPCB2009_S1] и ссылки там. Параметр q - это подгоночный параметр, определяемый из условия наилучшего описания экспериментальных данных. Но по физическому смыслу он эквивалентен отношению Q/T_c , где Q - некоторая теплота парообразования, которая как показало дальнейшее исследование оказалась очень близка к справочной теплоте парообразования при одной атмосфере, которая уже фигурировала в (6). Далее в диссертации была описана процедура минимизации разницы плотностей $\rho_{L,G}$, полученных из уравнения (10), и экспериментально измеренных плотностей $\rho_{L,G}^{exp}$. Эта процедура разработана для 2х случаев. Первый - когда известна вся бинодаль. Тогда её результатом является значение параметра q . Тестирование её на веществах из NIST показало, что среднее абсолютное отклонение уравнения (10) по обеим ветвям бинодали не превышает 4 %. Это же относится и к известным модельным системам. В диссертации приведены соответствующие графики и таблицы. Второй случай - когда

известны данные лишь на низкотемпературной части бинодали, что наблюдается для большинства металлов. В этом случае процедура минимизации позволяет ещё и оценить координаты критической точки. Для этого дополнительно привлекается соотношение (5). Так как бинодали и критические точки металлов всё ещё не могут быть измерены или надёжно рассчитаны более точными методами, то предложенный в диссертации способ решения этой проблемы является весьма актуальным. Результаты его применения для металлов рассматриваются в следующей главе. Отметим также, что использование этой процедуры помимо экспериментальных данных требует знания и Бойлевских параметров.

Результаты второй главы опубликованы в работах [WeJPCB2009_S1; WeJPCB2011_S1; WeJPCB2014_JTh; WeJPCB2015_Bin1; WeJPCB2015_Bin2; WeTVT2016; WeJMolLi; WeRusJPhysChemA2022_2D; WeJPCB2022_k_T_Line].

В третьей главе описывается методика и результаты применения рассматриваемых соотношений подобия для металлов. Сначала подчёркиваются основные отличия металлов от обычных газов и жидкостей. Главные из них заключаются в том, что для металлов интересующие нас бинодали и идеальные линии расположены при существенно более высоких температурах, что ограничивает объём доступных экспериментальных данных. И в том, что металл не может быть представлен как однокомпонентная система во всём необходимом диапазоне плотностей, как это можно сделать для обычных газов и жидкостей. Далее, с учётом этих ограничений описываются доступные экспериментальные данные и модели межчастичного взаимодействия, которые могут быть использованы именно для металлов. Практически для всех металлов доступны лишь данные измерений в области жидкости при сравнительно высоких плотностях и низких температурах, которые позволяют построить только линию $Z=1$ и только в этой области, см. [WeCPL2005_Hg; WeJPCB2009_S1; WeJPCB2015_Bin2] и ссылки там. Однако, по этим экспериментальным данным она оказывается прямой, что позволяет найти параметры Бойля путём экстраполяции к осям координат. Кроме этого, из-за очень малой сжимаемости любой жидкости по сравнению с газом (не только металлической) плотность, получаемая в экспериментах по тепловому расширению этой жидкости при не слишком высоких давлениях, практически совпадает с плотностью на жидкой ветви бинодали, что было отмечено ранее в работах многих авторов, см. [WeJPCB2015_Bin2] и ссылки там. Отличие может быть менее 1 %. Это позволяет использовать эти данные, как плотность $\rho_L^{exp}(T)$, необходимую для процедуры минимизации, описанной во 2й главе диссертации. Для газовой фазы практически для всех металлов есть справочные данные по давлению насыщенных

паров $P(T)$ при $P \leq 1$ атм и температурах не выше нескольких тысяч градусов. Эти условия позволяют рассматривать пары металлов как идеальный однокомпонентный газ и по его уравнению получить $\rho_G^{exp}(T) = P * m_a / (k_B T)$. Отметим, что и $\rho_G^{exp}(T)$, и $\rho_L^{exp}(T)$ ограничены по температуре сверху, причём 1я из этих плотностей - справочной температурой кипения, а 2я - ещё более низкой температурой. Поэтому здесь как раз и применим второй вариант минимизации, упомянутый выше.

Кроме этого, для некоторых металлов измеренных точек для восстановления линии $Z=1$ может быть недостаточно, или они вообще могут отсутствовать. Но термодинамика жидких металлов может быть описана в рамках метода псевдопотенциала, применимого к простым металлам, и в рамках более продвинутого Метода Погружённого Атома, применимого и к остальным металлам. Оба метода описаны в диссертации. С их помощью далее проводилось моделирование методом Монте-Карло, который уже использовался в предыдущей главе для простых потенциалов. В результате, полученная в области жидкости линия $Z=1$ тоже оказывалась прямой, что позволяло определять Бойлевские параметры путём экстраполяции.

Далее разработанная процедура применялась к цезию и ртути, у которых достаточно точно известно как положение бинодалей во всём диапазоне температур, так и координаты критической точки (КТ). А потом и остальным щелочным металлам, где есть аналогичные, но менее точные измерения. В результате оказалось, что уравнение (10) очень хорошо описывает жидкие ветви бинодалей с отклонением менее 5%. На газовой ветви точность заметно падает, но остаётся приемлемой, учитывая как точность собственно экспериментальных точек, так и тот факт, что величина плотности на газовой ветви меняется на много порядков по величине. Кроме этого, соотношения (5), (6), и (7) почти точно выполняются для Cs и Hg , для которых экспериментальные данные наиболее надёжны. Это же наблюдается и для других щелочных металлов, с менее точными данными измерений, в отношении (5). Два других соотношения для них менее точны - в диссертации представлены соответствующая таблица, содержащая также и оценки координат КТ этих элементов по данным других авторов. Здесь же, как пример, мы представим на Рис. 8 фазовые диаграммы Cs и Rb , причём для второго элемента, с менее точными экспериментальными данными, был использован логарифмический масштаб по плотности, чтобы показать масштаб её изменения на газовой ветви. Обратим внимание также и на отличие двух наборов экспериментальных данных по бинодали Rb , которого нет у Cs , и которое как раз и демонстрирует разброс данных измерений.

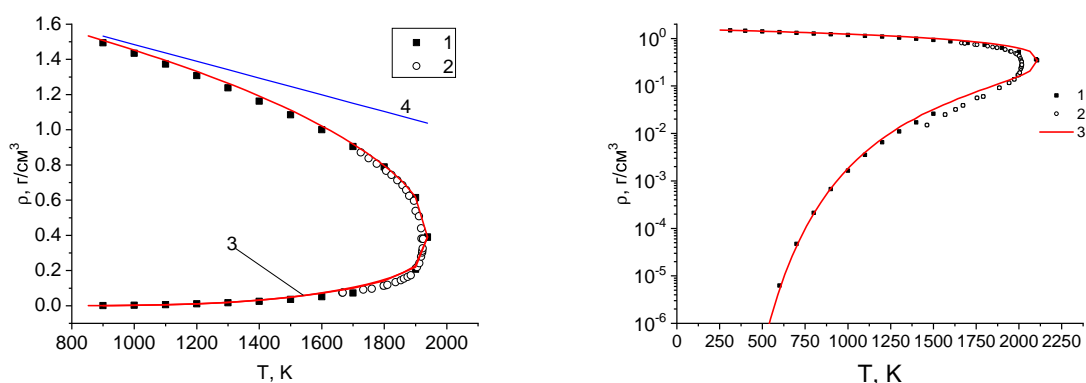


Рис. 8. Слева: Бинодаль Cs. Измерения: 1 - Варгафтик и др., 2 - Hensel et. al. Наш расчёт: 3 - бинодаль, 4 - линия $Z=1$. Справа: То же, но для Rb. Измерения: 1 - Быстров и др., 2 - Hensel et. al. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeJPCB2015_Bin2].)

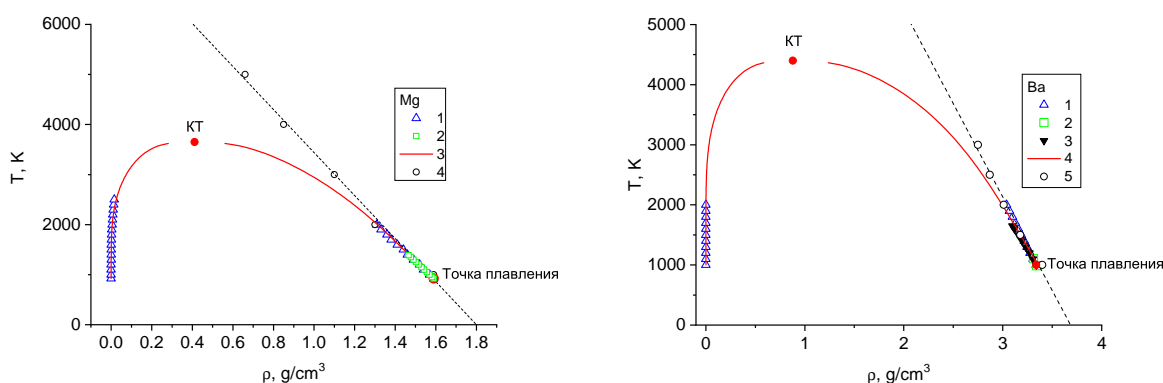


Рис. 9. Слева: Фазовая диаграмма магния. Экспериментальные данные: 1 и КТ - бинодаль и критическая точка по Быстрову и др., 2 - тепловое расширение по McGonigal Et. al. Наш расчёт: 3 - бинодаль, 4 - линия $Z=1$. Пунктир - подгонка линии $Z=1$ методом наименьших квадратов. Справа: То же, но для Ba, только другие измерения по тепловому расширению: 2 - Niemstra et. al, 3 - Станкус и др. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeJMolLiq2017_AlkaliEarth]).

Далее аналогичным образом были рассмотрены щёлочно-земельные металлы для которых, за исключением бериллия, есть измерения на обеих ветвях бинодалей, но не во всём диапазоне, а лишь при низких температурах. Для них есть и оценки положения КТ, которые наряду с другими параметрами были собраны в отдельную таблицу, представленную в диссертации. Анализ всех этих данных показал, что параметр q из (10) соответствует справочной теплоте парообразования при 1 атм, как и ожидалось. Остальные соотношения выполняются в пределах 10-процентной точности, что соответствует разбросу оценок КТ. Примером полученных результатов являются фазовые диаграммы для Mg и Ba на Рис. 9, где дополнительно представлены и данные измерений плотности в процессе теплового расширения при $P \sim 1$ атм, которые отклоняются от измеренных точек на

бинодали менее, чем на 1 %. Кроме этого, так как для бериллия нет данных измерения положения бинодали, то его КТ точка была оценена в нашей работе [WeJPCB2012_We] и её координаты: $T_c=5400$ К, $\rho_c=0.26$ г/см³, $P_c=198$ атм.

После этого были рассмотрены остальные металлы, у которых уже нет прямых данных измерений положения бинодали. Для них, как и для Be, нами были оценены координаты КТ, при этом значение фиксировалось значение $S_1=0.67$ из (5). Приведём здесь эти наши оценки для некоторых металлов (оценки других авторов см. в диссертации):

Cu: $T_c=7580$ К, $\rho_c=1.58$ г/см³, $P_c=7976$ атм.;

Fe: $T_c=7928$ К, $\rho_c=1.40$ г/см³, $P_c=2858$ атм.;

Al: $T_c=6989$ К, $\rho_c=0.365$ г/см³, $P_c=1057$ атм.;

Ga: $T_c=4833$ К, $\rho_c=1.657$ г/см³, $P_c=2.55$ атм.;

Bi: $T_c=3174$ К, $\rho_c=4.192$ г/см³, $P_c=2.087$ атм.;

Zr: $T_c=9960$ К, $\rho_c=2.24$ г/см³, $P_c=6674$ атм.;

U: $T_c=9750$ К, $\rho_c=3.70$ г/см³, $P_c=2450$ атм.;

W: $T_c=12500$ К, $\rho_c=4.92$ г/см³, $P_c=6753$ атм.;

Ta: $T_c=11100$ К, $\rho_c=4.10$ г/см³, $P_c=4369$ атм.;

Далее в диссертации отмечается, что идея оценки координат КТ по низкотемпературным данным измерений привела к тому, что по этим данным металлы могут быть поделены на "хорошие" и "плохие", как было предложено Иосилевским, см [WeJPCB2016_EAM] и ссылки там. Наше исследование подтверждает такое деление. У "хороших" металлов, к которым относятся, например, первые 6 из перечисленных выше элементов, методы оценки по различным экспериментальным данным ведут более менее к одним оценкам координат КТ. В то же время у "плохих" металлов, к которым относятся, например, нижние 3 из перечисленных выше, различные данные измерения приводят и к заметно различающимся оценкам КТ. Это может связано с существенной неточностью измерений для тугоплавких металлов, таких как W и Ta. Но может быть связано и с возможными новыми физическими явлениями, как для урана, для которого разброс данных измерений не столь велик, как у тугоплавких металлов. В диссертации приведены соответствующие рисунки и таблицы. Здесь же как пример "хороших" металлов, приведём фазовые диаграммы Ga и Bi. Эти металлы проявляют так называемое обратное плавление в окрестности тройной точки, т. е. при плавлении они не расширяются, а сжимаются подобно воде (далее при повышении температуры их линия плавления приобретает более привычный наклон). Этот эффект, однако, не меняет рассматриваемых закономерностей, что и продемонстрировано на Рис. 10

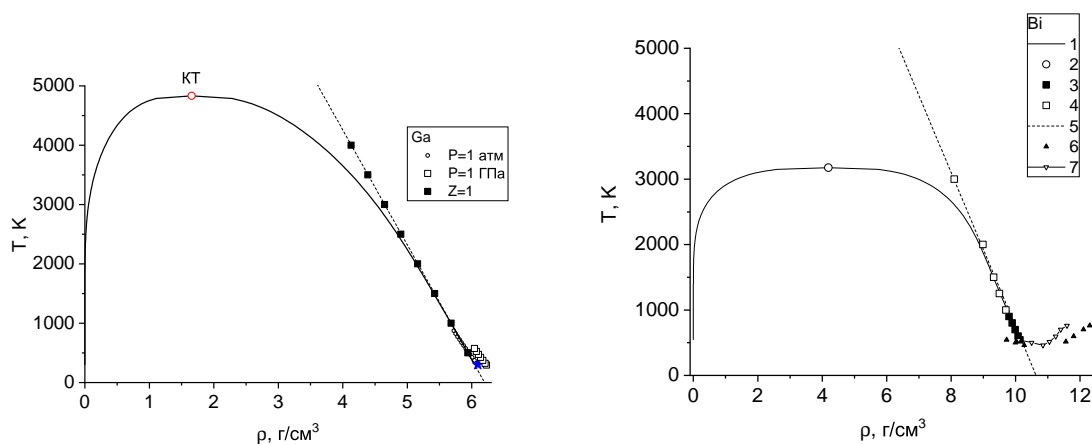


Рис. 10. Слева: Фазовая диаграмма Ga. Эксперимент: Изобара $P=1$ атм измерена Hensel et.al, изобара $P=1$ ГПа - Auginhas et. al., звёздочка - точка плавления (справочные данные). Расчёт: Сплошная линия - бинодаль галлия, рассчитанная по (10); закрашенные квадратики - линия $Z=1$, рассчитанная с ЕАМ потенциалом Белашенко; КТ - наша оценка положения критической точки. Пунктирная линия - подгонка линии $Z=1$ методом наименьших квадратов. Справа: То же, но для Bi. 1 - бинодаль, рассчитанная по (10); 2 - критическая точка; 3 - линия $Z=1$ из измерений Su et. al.; 4 - линия $Z=1$, рассчитанная в данной работе с потенциалом Белашенко; 5 - линейная подгонка по точкам предыдущих двух линий; 6 - плотность твёрдой фазы на линии плавления по данным измерений Kraut et. al.; 7 - плотность жидкой фазы на линии плавления, рассчитанная в нашей работе [WeTVT_Bi]. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeJMolLiq2018_EAM_Ga; WeTVT_Bi].)

Далее были представлены результаты аналогичного исследования для серы, которая не является металлом, но для которой положения бинодали, КТ, и линии $Z=1$ доступны из экспериментальных данных [WeTVT_S]. И в области жидкости линия $Z=1$ для серы тоже прямолинейна. Кроме этого, сера обладает аллотропией состава, т.е в жидкости она состоит из 8-атомных молекул, а при понижении плотности число молекул в атоме меняется, и в газовой области она уже состоит из 1-2-атомных молекул. Тем не менее, наше уравнение (10) весьма точно описывает экспериментальные данные - отклонение не превышает 5 % даже для газовой ветви бинодали. Интересно, что для серы выполняется как соотношение (5), так и соотношение Тиммерманса (7). Второе, впрочем, только при условии, что сера состоит из 8-атомных молекул, что свидетельствует о том, что аллотропия состава всё же играет свою роль.

В конце 3й главы подчёркивается её раз, что металл не является однокомпонентной системой и поэтому форма линии $Z=1$ меняется при переходе в область низких плотностей, где этот эффект и должен проявить себя явно. Это проиллюстрировано на Рис. 11, где предстала фазовая диаграмма для ртути. На этот эффект первым обратил внимание Фокин Л. Р.

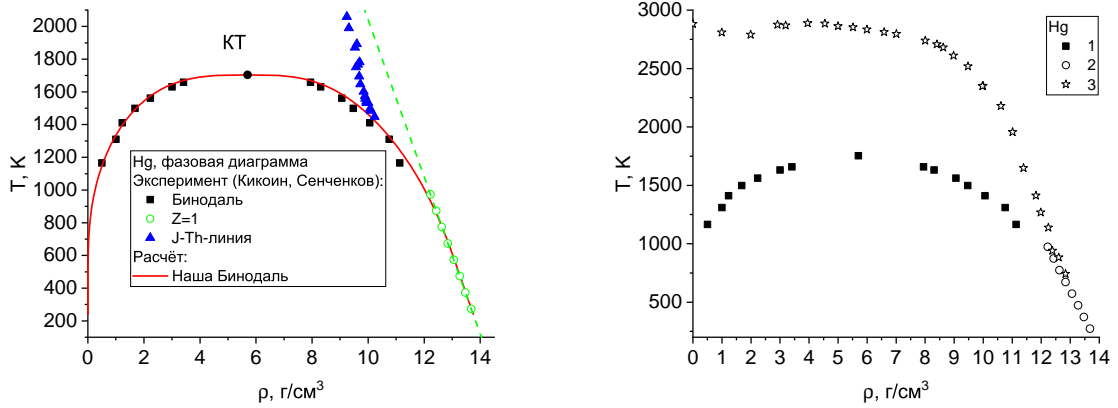


Рис. 11. Слева: Фазовая диаграмма ртути. Экспериментальные точки - по данным Кикоина и др., наша бинодаль рассчитана по (10). Пунктирная линия - линейная подгонка линии $Z=1$ методом наименьших квадратов. КТ - критическая точка. Справа: То же, что и на левом рисунке, но оставлены только данные измерений Кикоина (символы 1,2), расширен диапазон температур и для линии $Z=1$ добавлены данные Götzlaff (символы 3). (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeCPL2005_Hg; WeFizPlasm2023_LTPsimilarity].)

Причиной наблюдаемого изменения поведения линии $Z=1$, очевидно, является многокомпонентность и наличие кулоновской составляющей. Исследованию этого эффекта посвящена следующая глава.

Результаты третьей главы опубликованы в работах [WeCPL2005_Hg; WeJPCB2009; WeJPCB2012_Be; WeJPCB2015_Bin2; WeTVT2016; WeJPCB2016_EAM; WeJMolLiq; WeJMolLiq2018_EAM_Ga; WeIntJThermophys2020; WeTVT_Bi; WeTVT_S; WeFizPlasm2023_LTPsimilarity].

В четвёртой главе рассмотрены теплофизические свойства низкотемпературной плазмы металлов и полупроводников.

Прежде всего показано, что кулоновская составляющая меняет свойства системы не только количественно, но и качественно. Для чисто кулоновской системы существует аналог вириального разложения, но оно не аналитическое по плотности. Рассмотрим, например, двухкомпонентную электрон-ионную ($e - i$) систему с равными по модулю, но противоположными по знаку точечными единичными зарядами $Z_i = Z_e = |e|$ (здесь e - отрицательный заряд электрона). Для свободной энергии этой системы F можно записать, как это сделали Веденов и Ларкин (см. [WeFizPlasm2023_LTPsimilarity] и ссылки там) разложение, аналогичное вириальному:

$$F/(Nk_B T) = F_{ideal}/(Nk_B T) + a\gamma^{3/2}(1 - b\lambda\kappa) + \dots \quad (11)$$

Здесь N - число частиц, V - объём, a, b - численные коэффициенты, $N = N_e + N_i$,

$n = N/V$, F_{ideal} - свободная энергия в отсутствии взаимодействия. Кроме этого

$$\begin{aligned} \gamma_e &= \frac{|e|^2 n_e^{1/3}}{(4\pi\epsilon_0)k_B T}, \quad \gamma = \frac{|e|^2 n^{1/3}}{(4\pi\epsilon_0)k_B T}, \quad n = n_e + n_i = \frac{N_e + N_i}{V} \Rightarrow \gamma^{3/2} = C_1 \frac{n^{1/2}}{T^{3/2}} \\ \kappa &= R_{Debye}^{-1} = \sqrt{\frac{n|e|^2}{\epsilon_0 k_B T}} = C_2 \left(\frac{n}{T}\right)^{1/2}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m_e}} = C_3 T^{-1/2} \Rightarrow \kappa\lambda = C_4 \frac{n^{1/2}}{T} \end{aligned} \quad (12)$$

В (12) C_i - численные константы. Также там фигурируют фундаментальные физические константы: заряд электрона e , масса электрона m_e постоянная Планка h , постоянная Больцмана k_B и электрическая постоянная ϵ_0 . Они, впрочем, как и другие численные коэффициенты не меняют искомой функциональной зависимости. В (11), (12) также фигурируют и электронный и суммарный параметры неидеальности γ_e, γ . Дифференцируя F по V при $T = \text{const}$ далее получается такое же разложение для давления. Из него далее было получено (см. диссертацию и [WeFizPlasm2023_LTPsimilarity]), что условие $P = nT$ выполняется на линии:

$$T = a_2 n^{1/2}, \quad a_2 = \text{const} \quad (13)$$

Отсюда очевидно, что линия $Z=1$ для такой системы не является прямой даже при $n \rightarrow 0$. Этот результат легко обобщить на случай, когда $n_e = Z_i n_i$ (здесь $Z_i > 1$ - заряд положительного иона) и перейти к массовой плотности ρ . В этом случае, учитывая, что $m_e \ll m_i$ получаем:

$$T = a_3 \rho^{1/2}, \quad a_3 = a_2 (1 + Z_i)^{1/2} / m_i^{1/2} \quad (14)$$

В общем случае помимо заряженных частиц в низкотемпературной плазме металлов фигурируют ещё и нейтралы. Для них уже работает обычное вириальное разложение, учёт которого вместе с (11), конечно же изменит (14). Но, можно ожидать, что степенная зависимость всё же сохранится, см. [WeFizPlasm2023_LTPsimilarity], т.е. будет

$$T \sim \rho^k, \quad k = O(1/2) \quad (15)$$

Чтоб проверить справедливость (15) нужно рассчитать давление соответствующей системы. Это можно сделать в рамках химического подхода, который уже давно и успешно используется в физике плазмы (в том числе и низкотемпературной). Этот подход позволяет рассчитывать вообще все теплофизические свойства изучаемой среды, но имеет свои ограничения. Далее в диссертации описываются общие подходы к изучению теплофизических свойств, определяется место именно химического подхода. Показано, что он, на данный момент времени, как раз является оптимальным в интересующей нас области плотностей и температур, т.

е. $8 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$ и $\rho \leq \rho_c$. И далее в диссертации описана химическая модель, построенная в его рамках.

В рамках этой модели, (как и во всех аналогичных моделях), исследуемое вещество представляется как смесь из нескольких сортов частиц. В общем случае это могут быть электроны, положительные ионы, атомы и более сложные комплексы, например, молекулы или молекулярные ионы. Эти комплексы могут оказаться важны для случая щелочных металлов, у нижней границы указанного диапазона температур. Однако, для большинства остальных металлов даже соответствующие димеры уже практически исчезают в этом диапазоне из-за диссоциации (см. ссылки в диссертации). Запишем свободную энергию F в аддитивном виде:

$$\begin{aligned} F(N_a, N_1, \dots, N_6, N_e, V, T) &= F_{ideal} + F_{int} \\ F_{int} &= F_{Ch-Ch} + F_{a-Ch} + F_{a-a} \\ \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} &\Rightarrow \mu_{i+1} + \mu_e = \mu_i, \quad i = 0, 1, \dots, 5. \end{aligned} \quad (16)$$

В (16) нижний индекс e относится к электронам, нижний индекс i - к ионам, а нижний индекс a - к атомам, как и 0. Для N_i , например, мы включили в рассмотрение 6 положительных ионов. Для других элементов достаточно было включить и меньшее их число. F_{ideal} представляет собой вклад идеальной (невзаимодействующей) смеси из отдельных компонент, а F_{int} - вклад из-за их взаимодействия как свободных частиц. Он, в свою очередь делится на F_{Ch-Ch} - вклад от взаимодействия заряженных компонент между собой ("Charge-Charge"), F_{a-Ch} - атом-заряд и F_{a-a} - атом-атом. Слагаемое F_{a-a} , хотя димеры и распались, может оказаться очень важным. Такое аддитивное представление, как в (16), корректно при не слишком больших плотностях.

Нижняя строка в (16) представляет собой хорошо известный закон действующих масс для реакций ионизация -рекомбинация атома A или его иона, т. е. $A^i \leftrightarrow A^{i+1} + e$ ($i=0$ соответствует атому). Величина μ_s , как и ранее, обозначает химический потенциал этой компоненты. Именно решение уравнения для μ_s позволяет найти химический (ионный) состав, т. е. концентрации n_s . Далее в диссертации описывается конкретный вид слагаемых в (16). Их подстановка в закон действующих масс в (16) позволяет получить систему уравнений типа Саха для

состава n_s :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_{s+1}}{n_s} = \frac{Q_s^*}{Q_{s+1}^*} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (I_s - \Delta I_s + \mu_e(n_e, T)) \right] \\ \Delta I_s = \Delta \mu_s + \Delta \mu_e - \Delta \mu_{s+1}, \quad s = 0, 1, \dots, 5. \\ \Delta \mu_s = \frac{\partial F_{int}}{\partial N_s}, \quad \Delta \mu_e = \frac{\partial F_{int}}{\partial N_e} \\ n_0 + \sum_{s>0} n_s = \rho/m_a, \quad \sum_{s>0} s n_s = n_e \end{array} \right. \quad (17)$$

Потенциалы ионизации I_s , внутренние статсуммы Q_s^* и другие параметры, присутствующие в (17) описаны в диссертации. Здесь же заметим, что концентрации n_s , получающиеся из решения (17), далее использовались для расчёта электронных транспортных коэффициентов, т.е. электропроводности σ , теплопроводности κ и термоэдс S_t . Они рассчитывались в рамках приближения времени релаксации (ПВР). Причём для S_t можно использовать и альтернативное определение $S_{t1} = S_t - (1/|e|)(\partial \mu_e / \partial T)$. Расчёт этих коэффициентов требует ещё и знания транспортных сечения рассеяния электронов на тяжёлых частицах (атомах), которые были неизвестны из измерений до самого недавнего времени. И если для рассеяния на ионах можно использовать обобщённую формулу Резерфода, то для рассеяния на атомах обычно использовались результаты расчётов на модельных потенциалах. Но в последние 2 десятилетия такие появились и измерения и более точные расчёты рассеяния электрон-атом именно для металлов. Их использование смогло повысить точность наших расчётов.

Далее в диссертации представлена область корректного применения построенной модели, которая определяется приближениями, использованными при описании различных слагаемых в (16), (17). На этой основе построен численный критерий $C(\rho, T)$. И область корректного применения модели определяется условием $C(\rho, T) \leq 1$. Показано, что это условие определяет и аналогичную область для ПВР, которое используется для расчёта электронных транспортных коэффициентов. После этого были представлены результаты.

В наших исследованиях теплофизические свойства по химической модели и ПВР были рассчитаны для плазмы 23х элементов. В диссертации представлены данные для 13 элементов. Причём для индия и висмута, для которых не было опубликованных данных до наших исследований, были созданы аппроксимационные формулы для практических приложений, представленные в приложениях Б и В диссертации. Здесь, как пример, мы представим отдельные результатов наших расчётов.

На Рис. 12 представлено одно из сечений рассеяния электрон-атом, используемых в наших расчётах. Как пример рассмотрено серебро. На второй панели

этого рисунка представлена область корректного применения модели на примере индия.

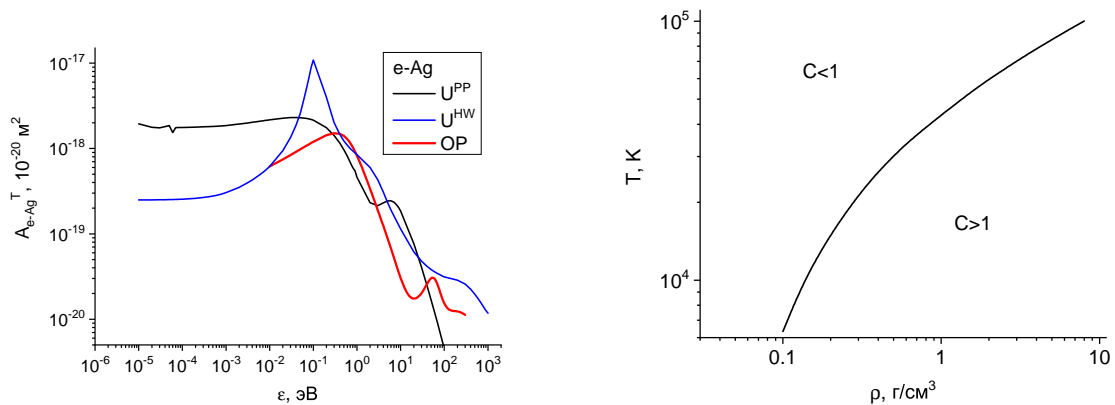


Рис. 12. Слева: Транспортное сечение рассеяния электронов на атоме серебра. U^{PP} , U^{HW} - наш расчёт с модельными потенциалами (см. диссертацию), OP - результаты более точного расчёта по Tošić et. al. Справа: Область применимости химической модели на примере индия. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WePRE2011_AgConduct; WePOP2023_In].)

Электропроводность бора и кремния представлена на Рис 13 на изохорах по результатам измерений и различных расчётов. Как можно видеть, наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными точками, а в случае кремния описывают их лучше, чем даже расчёт КМД (Квантовая Молекулярная Динамика), проведённый авторами эксперимента.

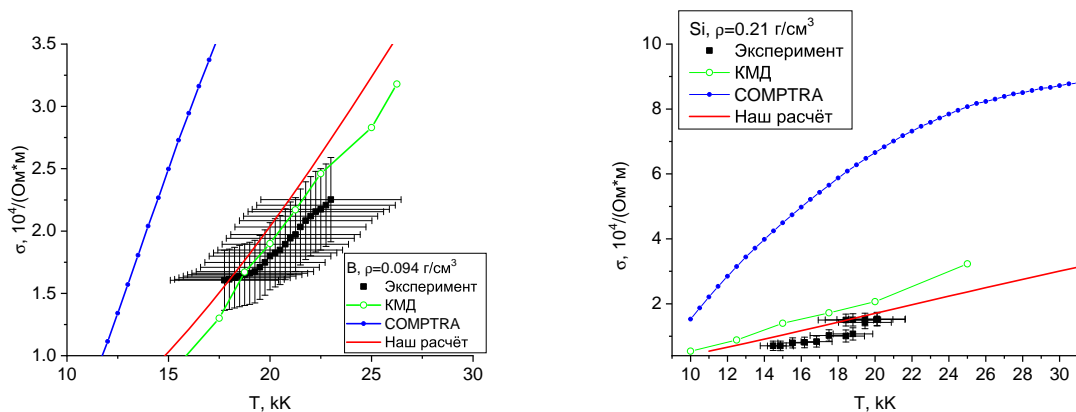


Рис. 13. Слева: Электропроводность бора при $\rho=0.094$ г/см³. Эксперимент и расчёт КМД - данные Clérouin et. al., COMPTRA - расчёт по химической модели Redmer et. al. Справа: Электропроводность кремния при $\rho=0.21$ г/см³. Обозначения такие же как на рисунке слева. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeCPP2013_B_Si].)

Давление и внутренняя энергия для низкотемпературной плазмы никеля представлена на Рис. 14 для изохоры 0.1 г/см³. Для этой изохоры тоже есть из-

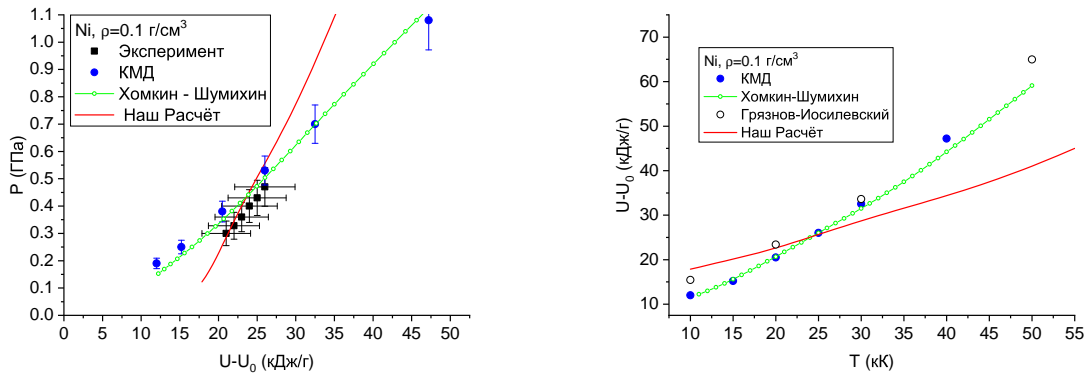


Рис. 14. Слева: Давление как функция внутренней энергии для никеля на изохоре $\rho=0.1 \text{ г/см}^3$. Эксперимент и расчёт КМД - данные Cl rouin et. al, "Хомкин - Шумихин" - химическая модель Хомкина и Шумихина. Справа: Внутренняя энергия плазмы никеля как функция от температуры на изохоре $\rho=0.1 \text{ г/см}^3$. Обозначения как на предыдущем рисунке, только добавлены результаты химической модели Грязнова и Иосилевского. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WePOP2015_Ni].)

мерения. В этих измерениях температура непосредственно не измерялась, а пересчитывалась с помощью КМД. Измерялась же внутренняя энергия, а точнее её разность между конечным U (плазма) и начальным U_0 (кристалл). В качестве U_0 с большой точностью можно использовать энергию сублимации, которая является справочной величиной. Поэтому на Рис. 14 представлена именно $U - U_0$.

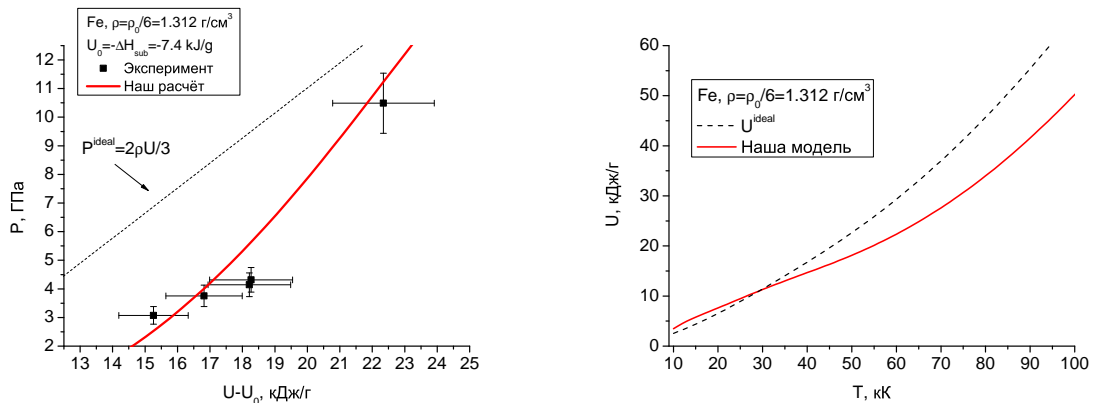


Рис. 15. Слева: Зависимость давления от внутренней энергии для железа на изохоре $\rho=1.312 \text{ г/см}^3$. Эксперимент - результаты Коробенко и Рахеля, пунктир - давление идеального газа. Справа: Внутренняя энергия плазмы железа на изохоре $\rho=1.312 \text{ г/см}^3$. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeCPP2016_Fe].)

Аналогичные данные для железа представлены на Рис. 15 на изохоре $\rho = \rho_0/6$ (ρ_0 - плотность железа при $T=300 \text{ K}$). Эта сравнительно высокая плотность для нашей модели, находящаяся уже на границе применимости нашей модели. Тем не менее, она достаточно хорошо описывает экспериментальные точки. Дополни-

тельно представлены давление и внутренняя энергия смеси идеальных газов того же состава, как в нашей модели.

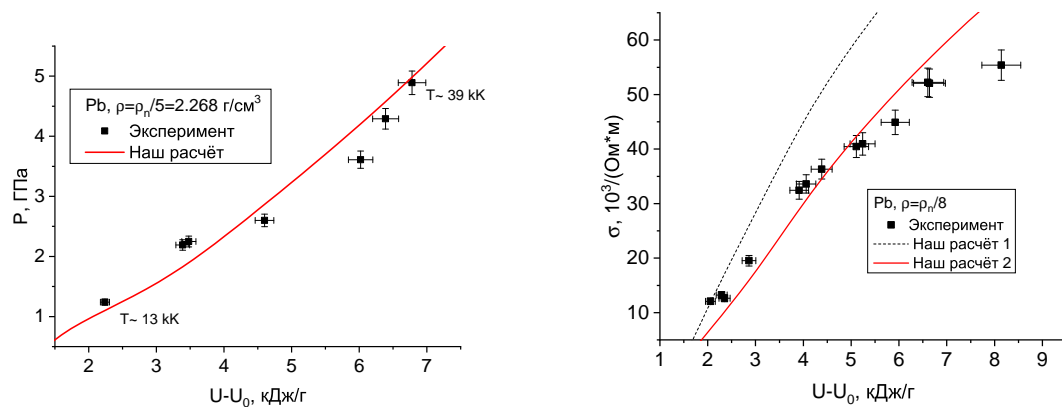


Рис. 16. Слева: Давление плазмы свинца на изохоре для свинца $\rho = \rho_n/5 = 2.268 \text{ г/см}^3$. Эксперимент - данные Кондратьева, Коробенко, Рахеля. Оценки температуры сделаны по нашей модели. Справа: Электропроводность плазмы свинца на изохоре $\rho = \rho_n/8 = 1.4175 \text{ г/см}^3$. Эксперимент - данные Кондратьева, Коробенко, Рахеля. "Наш расчёт 1" - расчёт по нашей модели с менее точным сечением электрон-атом, "Наш расчёт 2" - расчёт с более точным сечением электрон-атом. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeCPP2019_Pb; WeCPP2021_Pb_low].)

Для свинца данные по давлению представлены тоже на изохоре с достаточно высокой плотностью на Рис. 16. Электропроводность плазмы свинца представлена на изохоре с меньшей плотностью, которая уже целиком лежит в области корректного применения нашей модели. Здесь более точное сечение позволило достичь лучшего согласия с данными измерений.

Наконец, когда у нас есть химическая модель, корректно работающая при низких плотностях, мы можем проверить наше предположение о степенной зависимости $T \sim \rho^k$ для линии $Z=1$ в низкотемпературной плазме металлов, см. уравнение (15).

Результаты расчёта по химической модели представлены на Рис. 17. В отличие от однокомпонентных систем здесь нет аналога бойлевских параметров. И линии $Z = 1$ для различных металлов в этой области не сливаются в одну. Поэтому, чтобы нанести их на один график мы использовали в качестве обезразмеривающих величин справочные данные - температуру в точке плавления T_m и плотность при нормальных условиях ρ_n для каждого рассмотренного металла. Кроме этого, для проверки соотношения (15) на Рис. 17 был использован логарифмический масштаб и выбран диапазон достаточно низких плотностей, в котором заведомо корректно применение как использованных моделей, так и вириальных разложений. Каждая из линий $Z=1$ действительно удовлетворяет (15) со своим показателем степени

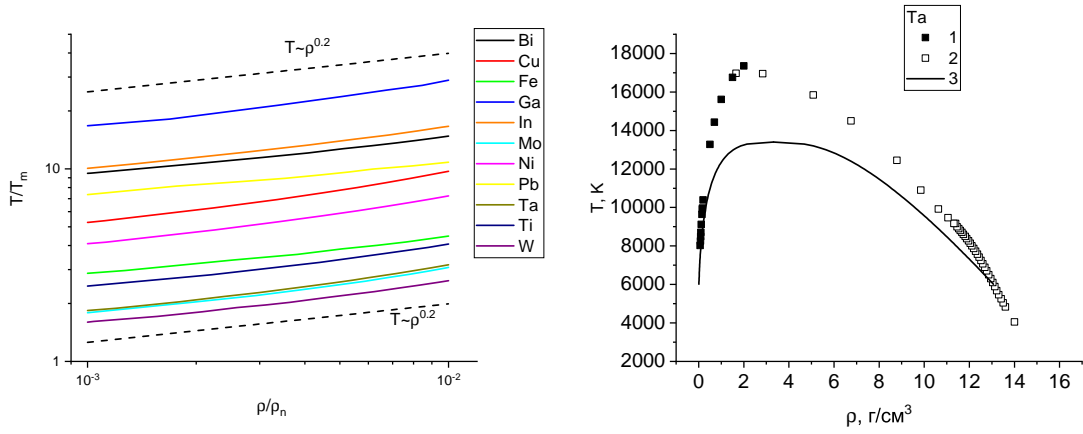


Рис. 17. **Слева:** Линии $Z=1$ в области низкотемпературной плазмы ряда металлов, рассчитанные в настоящей работе в координатах, приведённых к температуре плавления и нормальной плотности. **Справа:** Фазовая диаграмма тантала Ta. 1- линия $Z=1$, рассчитанная в нашей химической модели; 2 - линия $Z=1$ по данным первопринципных расчётов Miljasic et. al.; 3 - бинаодаль тантала из расчёта Lietner et. al. (Ссылки на работы других авторов см. в диссертации и в [WeFizPlasm2023_LTPsimilarity].)

k . Наибольшие отклонения от зависимости (15) наблюдаются у галлия и могут достигать в отдельных точках 3.5 %. По всем другим металлам показатель степени k находится в пределах $k = 0.2 \pm 0.04$. Чтобы проиллюстрировать это на Рис. 17 ниже и выше всех линий $Z = 1$ пунктиром нанесена зависимость $T \sim \rho^{0.2}$. Таким образом, хотя никакой прямой линии в этой области и нет, некоторое подобие, в пределах указанной точности, всё же наблюдается.

Так как область применения химической модели растёт с увеличением температуры, то исследуемая линия была построена и при более высоких плотностях. Никакого подобия при увеличении плотности уже обнаружено не было, но для рассмотренных металлов их линии $Z=1$ начали менять наклон, как это происходило у ртути. Проследить этот процесс до конца в рамках лишь химической модели не представляется возможным, так как эта модель при рассматриваемых температурах имеет уже упомянутую ранее верхнюю границу применимости $\sim 0.1-0.2 \rho_n$. При более высоких значениях ρ_n требуется использовать результаты более точных моделей, работающих при этих плотностях. Для одного элемента, а именно тантала (Ta), есть необходимые расчёты из первых принципов, в которых рассматривались плотности от $\rho_n = 16.67 \text{ г/см}^3$ до 2 г/см^3 , что соответствует верхней границе применимости химической модели. Они позволяют построить линию $Z = 1$ в оставшемся диапазоне плотностей. Эта линия вместе с нашим расчётом при меньших плотностях представлена на правой панели Рис. 17. Видно, что в окрестности $\rho_n \sim 2 \text{ г/см}^3$ обе линии смыкаются, демонстрируя поведение подоб-

ное ртути. Чтобы подчеркнуть это сходство мы представили на Рис. 17 и бинадаль тантала (Ta), рассчитанную Lietner et. al., см. [WeFizPlasm2023_LTPsimilarity] и ссылки там. С её помощью сходство в поведении линий $Z=1$ у Ta и Hg становится ещё более явным, что указывает на общий характер такого поведения. Заметим также, что в области жидкости при $\rho > 12 \text{ г/см}^3$ первопринципный расчёт приводит к многократно обсуждавшейся здесь прямолинейной зависимости для линии $Z=1$.

Результаты четвёртой главы опубликованы опубликованы в работах [WePRE2011_WeApplSurfSci2012; WeCPP2013_B_Si; WePOP2015_Ni; WeCPP2016_Fe; WePOP2017_WeTVT2017_Ti_Zn; WeCPP2017-Ta; WeTVT2018_WiedemannFranz; WePOP2018_WeCPP2019_Pb; WePOP2020_Ga; WeCPP2021_Pb_low; WeFizPlasm2022_Bi; WePOP2022_WeFizPlasm2023_LTPsimilarity].

В Заключении отмечается актуальность сравнительно простых методов, используемых в данном исследовании; подчёркивается их способность достигать более точных результатов там, где более строгие методы оказываются менее точными или нет возможности их применить; обсуждаются также некоторые проблемы, которые предстоит решить в дальнейших исследованиях. Подчёркивается вклад автора диссертации в решение проблемы построения фазовых диаграмм и расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов и формулируются полученные результаты:

1. Рассчитаны на основе известных экспериментальных данных исследуемые идеальные линии и найдены новые соотношения подобия, связанные с ними, для широкого круга реальных веществ с известным положением бинадали.
2. Путём численного моделирования изучаемые идеальные линии были рассчитаны для модельных 2х и 3х мерных систем с известными потенциалами взаимодействия, были проверены найденные соотношения подобия и установлена область их применимости.
3. На основе изучаемых старых и новых соотношений подобия построено общее уравнение для бинадали и метод оценки положения критических точек, которые были применены для металлов, для которых соответствующие данные пока ещё не могут быть измерены или рассчитаны более точными методами.
4. Построена модель расчёта теплофизических свойств низкотемпературной плазмы металлов (термодинамических свойств и электронных коэффициентов переноса) на основе химического подхода и приближения времени

релаксации и рассчитаны эти свойства, причём для ряда веществ - впервые.

5. Найдены законы подобия для многокомпонентных систем на примере низкотемпературной плазмы металлов, аналогичные тем, что установлены для однокомпонентных систем, с помощью модели расчёта теплофизических свойств из предыдущего пункта.

Научное издание

Апфельбаум Евгений Михайлович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук на тему:

Законы подобия на основе идеальных линий и теплофизические свойства
веществ на фазовой диаграмме жидкостей

Подписано в печать _____.

Формат 60 × 90 1/16.

Тираж 100 экз.

Заказ _____.