

Раздел IX

ЭФФЕКТЫ НЕИДЕАЛЬНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Введение. Особенности проблемы неидеальности в плазме

1. Общая характеристика проблемы неидеальности

Термином «неидеальность» традиционно принято обозначать явление, когда взаимодействие частиц, составляющих систему, заметно сказывается на её макроскопических и, в частности, термодинамических, свойствах, приводя к отличиям последних от свойств идеального газа. С формальной точки зрения целью теоретического описания неидеальности в какой-либо простой однокомпонентной системе, например, такой, которая изучается в так называемой «теории простых жидкостей» (см. [1, 2] и др.) является исследование свойств термодинамического потенциала, например, свободной энергии Гельмгольца $F(N, V, T)$ как функционала от потенциала межчастичного взаимодействия $V(r)$ (в общем случае от набора одно-, дву-, трёх- и т. д. частичных потенциалов — $V_1(\mathbf{r})$, $V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \dots$)

$$F(N, V, T) \equiv F(N, V, T|V(r)),$$

$$F(N, V, T) \equiv \quad (1)$$

$$\equiv F(N, V, T|V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3), \dots).$$

Соответственно предмет исследования в проблеме неидеальности, вообще говоря, не сводится к поиску неизвестной функции одного или нескольких переменных. Многообразие возможных типов межчастичных взаимодействий соответствует многообразие возможных типов неидеальности. В связи с этим проблему неидеальности НТП полезно рассматривать в общем контексте проблемы неидеальности в целом, включая, в частности, и более простые её типы, откуда теория неидеальной плазмы заимствует сегодня многие из своих подходов и приёмов. Одним из таких «базовых» типов неидеальности является классическая система частиц одного сорта с парным бинарно-аддитивным взаимодействием, зависящим только от расстояния между частицами и составленным из двух слагаемых — из суммы интенсивного ко-

роткодействующего отталкивания и ограниченно-го как по размеру, так и по «глубине», притяжения. Наиболее популярным в этом ряду является семейство моделей с обобщённым потенциалом Леннарда-Джонса — $LJ(m : n)$:

$$LJ(m : n) \Leftrightarrow V_{LJ}(r) \equiv \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (m > n > 3). \quad (2)$$

В свою очередь в рамках этого класса $LJ(m : n)$ наиболее изученной является модель $LJ(12 : 6)$ [1, 2, 3] и др. Ещё более простой и суженной по набору возможных проявлений эффектов неидеальности является редуцированная модель $LJ(m : n)$, где оставлена лишь отталкивательная часть потенциала взаимодействия — так называемая модель «мягких сфер» (английский термин «soft spheres» — SS):

$$SS(m) \Leftrightarrow V_{SS}(r) \equiv \frac{A}{r^m} \quad (m > 3). \quad (3)$$

Важным частным случаем модели мягких сфер является её предельный вариант — модель жёстких сфер (либо «твёрдых шаров», в английской терминологии — «hard spheres» — HS) простейшая неидеальная система, играющая исключительно важную роль в теории жидкостей:

$$HS \Leftrightarrow V_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } r \leq \sigma, \\ 0 & \text{при } r > \sigma. \end{cases} \quad (4)$$

К модели мягких сфер вплотную примыкают простейшие модели с дальнедействующим потенциалом, часто рассматриваемые с ними в общем контексте (например [4]) — $SS(m \leq 3)$. В отличие от $SS(m > 3)$, системы $SS(m \leq 3)$ являются системами с дальнедействием, и для существования в них однородного термодинамического равновесия нуждаются в некотором искусственном приёме — введении «однородного компенсирующего фона» заряда противоположного знака. Основным примером такой системы является модель однокомпонентной плазмы (ОСР) — системы подвижных точечных классических зарядов («ионов») на однородном компенсирующем фоне отрицательного заряда. (В литературе за моделью закрепилось англоязычное обозначение «ОСР» — one-

component plasma, см., например, работы [5, 6, 7, 8] и др.). Помимо своего прямого прикладного значения в теории металлов и множестве астрофизических приложений, модель ОСР по своей исключительной методической значимости играет в теории плазмы роль во многом подобную роли модели твёрдых шаров в теории жидкостей.

2. Два подхода к описанию неидеальности. «Физическая» и «химическая» модели плазмы

Особенностью описания явления неидеальности применительно к реальной частично ионизованной низкотемпературной плазме (НТП) является неопределённость, связанная со смыслом традиционно используемого термина «идеальный», дополнением к которому служит понятие неидеальной системы. Проблема в том, что термин «идеальный» (и дополняющий его термин «неидеальный») могут быть определены не единственным образом. Отражением этой неединственности является сосуществование в теории НТП двух подходов к описанию эффектов неидеальности, традиционно называемых физической и химической моделями плазмы (ФМП и ХМП).

2.1. «Физическая» модель плазмы. В физической модели плазма представляется как совокупность $(1 + Z)N$ бесструктурных частиц — ядер ($+Z$) и электронов (e^-), взаимодействующих по закону Кулона, а всё многообразие реально наблюдаемых в НТП явлений — как различные проявления «эффектов неидеальности» этого базисного взаимодействия. Особенностью ФМП является то, что для задания индивидуальности конкретного вещества в этом подходе не используется никакой эмпирической информации о веществе помимо величины заряда ядра Z . При этом такие феноменологические характеристики системы, как энергии связи основного и возбуждённых состояний атомов, молекул, ионов и других комплексов должны воспроизводиться самой теорией в процессе корректного описания эффектов неидеальности.

2.2. «Химическая» модель плазмы. В реальной практике в большинстве своём используется интуитивно более понятная и реалистическая ХМП (см., например, раздел III), рассматривающая НТП как совокупность сильно или слабо коррелированных частиц, не только элементарных — ядер и электронов, но и, что важнее, комплексных частиц — комплексных ионов, атомов, молекул и т. д. вплоть до макро-объектов — кластеров, микрокапель или других микрочастиц конденсированной дисперсной фазы — «КДФ-частиц». Традиционно ФМП является приоритетом строгой теории, в то время как ХМП — главным инструментом прикладных практических расчётов. Проблема корректного перехода (обоснования) от ФМП

к ХМП является центральной идеологической проблемой в теории неидеальности НТП.

3. Определение идеальной системы

Вышеуказанный дуализм возможного определения объектов, «идеальный» — «неидеальный», находит своё выражение в различии того, что в ФМП и ХМП считается «нулевым приближением», т. е. идеальной системой, а что отклонением от него, т. е. неидеальностью. В теории НТП можно условно выделить три варианта такого определения идеальной системы.

3.1. Идеальный газ. В его двух вариантах — классический идеальный газ (статистика Больцмана) и квантовый идеальный газ (статистика Ферми–Дирака или Бозе–Эйнштейна). Из двух последних вариантов в физике НТП в основном приходится сталкиваться со случаем вырожденного электронного газа.

Классический идеальный газ — совокупность бесструктурных, невзаимодействующих частиц, например, ядер и/или электронов, в условиях отсутствия вырождения (эффектов квантовой статистики) ($n_e \lambda_e^3 \ll 1$).

Термодинамика классического идеального газа предельно проста и хорошо известна. Отличительным её свойством является постоянство всех традиционно используемых безразмерных термодинамических комплексов:

$$\frac{pV}{Nk_B T}, \quad \frac{U}{pV}, \quad \frac{C_p}{R}, \quad \frac{C_V}{R}, \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_T, \\ \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_S,$$

и др.;

$$F(N, T, V) = Nk_B T \ln \left\{ \frac{n \lambda^3}{2s + 1} - 1 \right\}, \quad (5)$$

$$\mu = k_B T \ln \frac{n \lambda^3}{2s + 1} \\ \frac{pV}{Nk_B T} = 1; \quad \frac{U}{Nk_B T} = \frac{U}{pV} = \frac{3}{2}; \\ \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_V = 1; \\ \frac{C_p}{Nk_B} = \frac{C_V}{Nk_B} + 1 = \frac{5}{2}; \\ Gr \equiv V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V = \frac{2}{3}, \\ \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_S \equiv \gamma_S = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}. \quad (6)$$

Вырожденный идеальный газ — система вырожденных ядер и/или электронов ($n \lambda^3 \gg 1$), где динамические (вызванные кулоновским взаимодействием) корреляции пренебрежимо малы в сравнении с соответствующими корреляциями для невзаимодействующей системы.

Нулевое приближение ФМП НТП объединяет обе указанные идеализации в рамках модели идеального газа ядер и электронов, определённого для случая любых температур и концентраций. Отличительными свойствами такого определения неидеальной системы являются:

— наличие простого по форме и однозначно понимаемого параметра неидеальности (например, $\Gamma_D \equiv e^2/(kTr_D)$), однозначно выражаемого через наблюдаемые величины; малость этого параметра безусловно гарантирует применимость нулевого приближения;

— наличие очевидной области существования этого варианта идеального газа, представляющей собой неограниченное полупространство ($\Gamma_D \ll 1$).

3.2. Квази-идеальный газ. Идеальная система комплексных частиц с внутренними степенями свободы, коррелирующими с поступательными степенями свободы частиц только через посредство общих (равновесных) термодинамических параметров: температуру, химический потенциал и др.¹⁾ Например, это может быть окружающий нас воздух и «обычные» молекулярные газы, H_2 , N_2 , O_2 и др. в ограниченном диапазоне температур и давлений (при условии отсутствия диссоциации), или же другой пример — однократно ионизованная плазма лития ($Li^+ + e^-$) (на рис. 4) или же одноили девятикратно ионизованная плазма натрия ($Na^+ + e^-$; $Na^{+9} + 9e^-$) (на рис. 11 и рис. III.1.1.8) [9] также в ограниченном диапазоне параметров.

Термодинамические соотношения обсуждаемой системы сохраняют часть свойств постоянства безразмерных комплексов (5), (6), но с отличными величинами входящих туда констант. Идеальность такой плазмы проявляется, прежде всего, в термическом уравнении состояния — $p(V, T)$:

$$F(V, T, \{N_i\}) \equiv kT \sum N_i \left\{ \ln \left[\frac{n_i \lambda_i^3}{Q_i^*(T)} \right] - 1 \right\}. \quad (7)$$

Особенностью этого варианта определения идеальной системы является то, что оно применимо в ограниченной области, форма которой отнюдь не определяется только условием малости параметра неидеальности в системе, а требует привлечения (посторонних) понятий, которые не содержатся в самой модели, например, (А) — потенциала ионизации реакции $Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$ и энергии диссоциации реакции $2Li \leftrightarrow Li_2$, или же (Б) — потенциала ионизации реакции $Li^+ \leftrightarrow Li^{++} + e^-$, ограничивающих квазиидеальный участок плазмы ($Li^+ + e^-$) как со стороны низких (А), так и высоких (Б) температур.

3.3. Идеальная смесь. Это наиболее общий вариант определения идеальной системы,

совмещающий оба предыдущих. Именно он применительно к НТП обычно и понимается как *идеальная плазма* (ИП) — такая идеализация НТП, как некоррелированной системы частиц разных сортов, включая комплексные: атомы, молекулы и т.д., с отсутствием корреляции между внутренними и поступательными степенями свободы частиц. Отличительной чертой идеальной смеси является возможность взаимных превращений одних сортов частиц в другие (реакций) при изменении термодинамических параметров. Приближение ИП является нулевым приближением для химической модели плазмы ХМП. Отклонение от свойств ИП составляет содержание понятия «неидеальность» в ХМП.

Свойства модели ИП:

• Термодинамические зависимости ИП не сохраняют практически никаких черт простых константных соотношений, характерных для классического идеального газа (см. (5), (6)):

$$F(V, T, \{N_i\}) \equiv kT \sum N_i \left\{ \ln \frac{n_i \lambda_i^3}{Q_i^*(T)} - 1 \right\},$$

$$\frac{pV}{RT} \neq \text{const},$$

то же и для $\frac{U}{NkT}$; $\frac{U}{pV}$; $\frac{C_V}{R}$; $\frac{C_p}{R}$; $C_p - C_V \neq R$; $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V}\right)_S \neq \frac{C_p}{C_V} \neq \text{const}$, $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V}\right)_T$; $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T}\right)_V$; Gr и т.д. Конкретное вычисление величин (5), (6) требует помимо задания независимых термодинамических переменных ещё и дополнительного расчёта равновесного состава.

• Само определение ИП сохраняет принципиальную неопределённость, связанную с проблемой корректного разделения полного набора степеней свободы частиц на внутренние и поступательные и соответствующего ограничения возбуждённых состояний комплексных частиц при расчёте их статистических сумм, с одной стороны, и эффективного «исправления» потенциалов взаимодействия свободных частиц на близких расстояниях, с другой (введение эффективных потенциалов). Существует, однако, значительная и практически важная (а для многих приложений порою и исчерпывающая) область параметров, когда влияние этой неопределённости мало и им можно пренебречь (см. раздел III).

• В определении параметров неидеальности в ХМП, малость которых служит критерием применимости приближения ИП (см. ниже), участвуют величины, которые, строго говоря, являются ненаблюдаемыми (т.е. условными), как например, плотность свободных электронов и ионов и т.д. Как следствие этого — в области неидеальной

¹⁾ В обобщённом варианте модели сюда может быть добавлено давление и другие параметры.

плазмы сам параметр неидеальности Γ , выраженный через концентрации только свободных зарядов, существенно зависит от принятого выбора конкретного приближения, используемого для вычисления этих концентраций (т.е. описания эффектов неидеальности).

Таким образом в пределах области $\Gamma_D < 1$, традиционно обозначаемой термином слабонеидеальная плазма, следует различать лежащую вне предела полной (до ядер и электронов) ионизации область, где малость параметра Γ_D не гарантирует ещё близкой по величине точности существующих на сегодняшний день приближённых методов расчёта термодинамических свойств плазмы. В такой ситуации особую роль играет сравнение предсказаний теории с результатами эксперимента (см., например, [10]), а также с результатами активно развивающихся в последние годы методов так называемого «прямого численного моделирования», претендующего на роль так называемый «численного эксперимента» (см., например, [11]).

4. Отличительные черты неидеальности реальной плазмы

Развитие теории термодинамических свойств неидеальной плазмы исторически находилось под заметным влиянием смежных областей «теории неидеальности», обогнавших по тем или иным причинам теорию неидеальных кулоновских систем. Среди них прежде всего следует выделить термодинамику плотных газов (и её развитие — теорию классических жидкостей) в части далеко идущей модернизации («пересуммирования») классических разложений по степеням малого параметра (плотности, активности, константы связи и т.д.). Другой ветвью теории, по образу и подобию которой строился формальный аппарат описания ионизационного равновесия, была классическая химическая термодинамика с её теорией химического равновесия в рамках «закона действующих масс». Следует подчеркнуть, что при всей схожести приёмов теории неидеальной плазмы и её прототипов (как например, почти полной тождественности формальных аппаратов расчёта химического и ионизационного равновесия) описание эффектов неидеальности в плазме имеет ряд принципиальных особенностей, существенно усложняющих её в сравнении с более простыми неидеальными системами. В особенности это касается проблемы термодинамической стабильности и фазового равновесия [12].

Среди трудностей, усложняющих построение теории неидеальной плазмы в сравнении с указанными выше прототипами, можно условно выделить три главных фактора:

а) следствия дальнего действия характера кулоновского потенциала;

б) квантовые эффекты (эффекты дифракции и квантовой статистики (вырождения) электронов);

в) наличие сильного (формально бесконечного) притяжения между зарядами противоположного знака на близких расстояниях.

В теории неидеальных систем накоплено достаточно приёмов, позволяющих успешно преодолевать указанные трудности *по отдельности*. Особенностью реально интересующей нас СНП является то, что все три указанных фактора действуют *одновременно*, накладываясь друг на друга, и затрудняя применение методов, развитых в теории для описания каждого из них.

5. Дилемма: ассоциации — фазовые переходы

Заканчивая общую характеристику многообразия в проявлениях эффектов неидеальности как в реальной НТП, так и в более широком классе объектов, для которых в последнее время закрепилось объединяющее название «Сильно Неидеальные Кулоновские Системы» (СНКС) (Strongly Coupled Coulomb Systems — SCCS [13, 14, 15, 16, 17]), можно условно выделить в качестве доминирующих именно для кулоновских систем два физических эффекта неидеальности, являющихся следствием одновременного присутствия интенсивного межчастичного притяжения и отталкивания:

— образование конечных ассоциатов (связанных комплексов);

— фазовые переходы.

Особенностью неидеальности именно в НТП является то, что в ней, как правило, присутствуют оба процесса, которые при этом являются *конкурирующими*. Эта конкуренция находит своё отражение в особенностях термодинамических свойств многочисленных идеализированных моделей плазмы, где один из указанных выше эффектов является доминирующим, в то время как другой может быть (искусственно) подавлен. Это позволяет методически изучать проявление каждого из двух указанных эффектов отдельно. Два класса таких моделей заслуживают особого внимания.

А. Семейство так называемых «безассоциативных» моделей плазмы, где образование индивидуальных ассоциаций исключено по определению (см. ниже). Наибольший прогресс в этом ряду достигнут для простейшей модели плазмы — классической системы зарядов одного знака на однородном компенсирующем «фоне» заряда противоположного знака — ОСП, так называемой бинарной ионной смеси (BIM — binary ionic mixture) (см., например, [5, 18] и др.)

Б. Классической системы заряженных (в узком смысле этого слова) частиц, потенциалы межчастичного взаимодействия которых отличаются лишь зарядовыми числами $\{Z_i\}$ и имеют общую

короткодействующую координатную часть $\Phi(r)$ с глубоким (в сравнении с кинетической энергией) притяжением ($\Phi(0) \ll kT$):

$$V_{ij}(r) = Z_i Z_j \Phi(r) \quad (\Phi(r) > 0), \quad (8)$$

$$Z_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots,$$

$$\tilde{\Phi}_k > 0, \quad \tilde{\Phi}_k \equiv (2\pi)^{-3} \int \Phi(r) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r},$$

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} \exp \left\{ -\frac{r}{d} \right\} \quad - \text{ (потенциал Юкавы),}$$

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{r}{\sigma} \right\} \right]$$

— (потенциал Глаубермана–Юхновского [19]);

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{r}{\sigma} \right\} \right] \exp \left\{ -\frac{r}{d} \right\}.$$

В соответствии с таким приоритетом дальнейший анализ эффектов неидеальности может методически быть разделён на два направления.

1. Анализ особенностей термодинамики вещества (плазмы) с максимально выраженным эффектом образования ассоциаций. Этот тип неидеальности может быть сделан особенно наглядным в специальном термодинамическом предельном переходе, условно называемом ниже «ХМП-пределом», и соответствующем одновременному стремлению к нулю плотности и температуры системы при фиксированном значении химического потенциала (см. § IX.1.2)

2. Анализ особенностей термодинамики плазмы с максимально выраженным эффектом фазовых расслоений I-го рода. Последнее достигается в рамках многочисленных представлений семейства безассоциативных моделей плазмы (см. § IX.3.1.6).

Помимо двух указанных выше форм проявления неидеальности плазмы важным также является рассмотрение ряда сопутствующих проблем, включающих анализ общих особенностей термодинамического равновесия в кулоновских системах, а также специфических особенностей фазового равновесия в плазме при наличии в ней активно протекающих химических реакций (см., например, [20, 21], а также § 6.4.6. С. 254 [22]) либо в более общем случае фазового равновесия в плазме, состоящей из двух и более химических элементов [23].

6. Роль модельного сопровождения в физике неидеальной плазмы

Наличие указанной выше «интерференции» факторов, усложняющих теоретическое описание термодинамики СНП, объясняет особую важность многочисленных идеализированных моделей, изучение которых позволяет вначале имитировать какую-либо одну сторону явления, и постепенно усложняя затем модель, приближать её шаг за шагом к реальной системе.

Известно, что далекодействующий характер кулоновского взаимодействия не позволяет непосредственно применять стандартные варианты разложений по степеням малого параметра (плотности, активности, константы связи и т.д.), а приводит, в конечном счёте, к неаналитическим модификациям этих разложений. Кроме того, далекодействующий характер кулоновского потенциала вносит элементы нелокальности в само термодинамическое равновесие в плазме, приводя, в конечном счёте, к существованию бесконечной цепочки интегральных (нормировочных) соотношений, наложенных на s -частичные корреляционные функции, которые справедливы для плазмы и не обязаны выполняться в системах с короткодействующим потенциалом межчастичного взаимодействия. Весь этот круг вопросов может быть эффективно исследован на примере семейства так называемых «безассоциативных» моделей плазмы (см. ниже), как с включением квантовых эффектов, так и первоначально без их учёта. Наиболее известной в этом ряду является однокомпонентная модель плазмы ОСП (см., например, [5]).

Особую роль играет последний из указанных выше трёх факторов А, В и С — наличие глубокого притяжения зарядов противоположного знака, так как именно он при температурах, не превышающих энергию полной (до ядер) ионизации атома, заставляет переходить от характерного для строгой физической модели описания плазмы как совокупности электронов и ядер, к кажущимся более простыми и интуитивно понятными представлениям химической модели при $kT \ll Z^2 R_y$.

IX.1. Термодинамика слабонеидеальной газовой плазмы

IX.1.1. Оболочечные осцилляции в термодинамике слабонеидеальной газовой плазмы

IX.1.1.1. Фазовая диаграмма. Область неидеальности и идеальное газовое окружение. Результаты теоретических оценок и многочисленных приближённых расчётов термодинамических свойств показывают, что фазовая диаграмма любого вещества может быть достаточно отчётливо разделена на две полубесконечные области с существенно различающимся характером термодинамического поведения в пределах каждой из них [9]. Эти две части приближённо соответствуют областям отрицательных и положительных значений химического потенциала электрона μ_e . Соответственно, в плазменной области условная граница между этими двумя областями по существующим представлениям совпадает с линией вырождения свободных электронов

($n_e \lambda_e^3 \sim 1$) (n_e — плотность свободных электронов; λ_e — тепловая длина волны де-Бройля электрона), так что первая область невырожденной НТП соответствует условию $-n_e \lambda_e^3 \ll 1$, а вторая — вырожденной НТП $-n_e \lambda_e^3 \gg 1$. (Менее распространённой является терминология деления на «газовую» и «конденсированную» плазму.) Первая из этих областей соответствует пределу относительно высоких температур и/или достаточно низких плотностей. Вторая, напротив, соответствует достаточно высоким плотностям, своим для каждой температуры. Две указанные подобласти дополняются разделяющей их переходной зоной, тем более обширной, чем ниже температура вещества. На рис. 1 представлена приближённая картина термического УРС НТП бериллия ($Z = 4$)

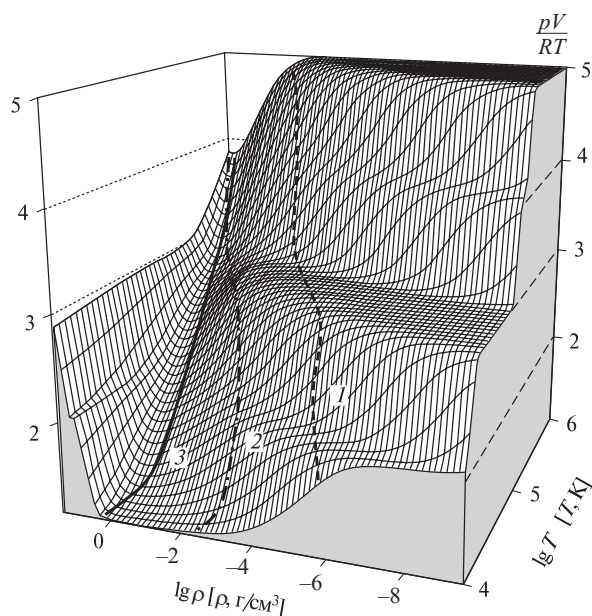


Рис. 1. Термическое уравнение состояния (фактор сжимаемости, $pV/(RT)$) плазмы бериллия в широком диапазоне температур и плотностей. По результатам расчёта в обобщённой химической модели (код «САХА-IV»; см. раздел III). Отмечены условные границы кулоновской неидеальности (1 — $\Gamma_D = 0,1$ и 2 — $\Gamma_D = 1,0$) и вырождения свободных электронов (3 — $n_e \lambda_e^3 = 1,0$). Выделяются участки квазиидеальногазового поведения плазмы ($pV/(RT) = \text{const}$): атомарного бериллия ($pV/(RT) \approx 1$); двукратно ионизованного, $\text{Be}^{+2} + 2e^-$ ($pV/(RT) \approx 3$); и полностью ионизованного, $\text{Be}^{+4} + 4e^-$ ($pV/(RT) \approx 5$)

в зависимости от плотности и температуры. Расчёты проделаны в рамках обобщённой химической модели плазмы (ХМП, см. подробнее раздел III в настоящем томе) для смеси $-e, \text{Be}, \text{Be}^+ \div \text{Be}^{+4}$ с использованием кода «САХА-IV», являющегося современной модификацией линии прикладных

термодинамических кодов плазмы, основа которой была заложена в конце 60-х годов (Иосилевский, Грязнов, 1971) при разработке проекта перспективного энергоустройства — так называемого газофазного ядерного реактора [24–27] (см. также раздел III).

Качественно аналогичная картина для плазмы алюминия ($Z = 13$), представлена на рис. 2. Здесь главный акцент сделан на поведении термодинамических величин в области плотной и сверхплотной плазмы ($\rho \gg 1$). Рисунок соответствует расчётам, проделанным в рамках ячейного подхода к описанию термодинамики НТП с использованием усовершенствованной модели Томаса–Ферми (УТФ) (см. подробнее [28]).

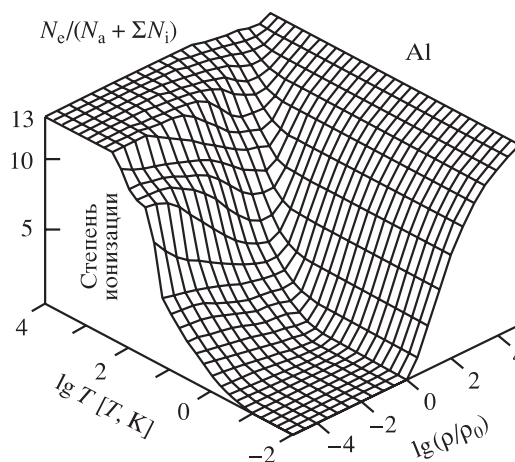


Рис. 2. Условная степень ионизации плотной плазмы алюминия (область «ионизации сжатием») в ячейной модели Вигнера–Зейтца, как функция температуры и степени сжатия ($\rho_0 = 2,69 \text{ г/см}^3$ — плотность Al при нормальных условиях). По результатам расчёта в усовершенствованной статистической модели Томаса–Ферми (см. [28]). (Рис. из [29])

Известно, что каждая из двух указанных областей существования НТП содержит на своей периферии в качестве *предельной* обширную идеально-газовую область, термодинамика которой полностью известна. В первом случае это полностью ионизованная идеальная плазма *классических* ядер и электронов. Во втором — это идеальный газ полностью *вырожденных* ядер и электронов. Иными словами, состояние идеального газа ядер и электронов (вырожденного или невырожденного) достигается в любом из трёх предельных переходов:

- 1) термическая ионизация ($T \rightarrow \infty, \rho = \text{const}$);
- 2) ионизация разрежением ($T = \text{const}, \rho \rightarrow 0$);
- 3) ионизация давлением ($T = \text{const}, \rho \rightarrow \infty$).

Всё, что находится вне указанных предельных областей, является, в широком смысле слова, об-

ластью неидеальной плазмы, то есть областью, где поведение термодинамических зависимостей явным образом отражает эффект наличия кулоновского взаимодействия ядер и электронов. Такое деление фазовой диаграммы на идеальную и неидеальную области соответствует подходу, называемому *физической моделью плазмы* (ФМП) (см. подробнее [30], а также разделы I и II в настоящем томе). Так определённая зона неидеальности, достаточно обширна. Наше знание термодинамических свойств плазмы во всей этой зоне, строго говоря, является приближённым. Однако, согласно существующим представлениям, реальный диапазон параметров, где термодинамические свойства НТП могут быть воспроизведены с удовлетворительной точностью, намного превосходит диапазон параметров, соответствующий состоянию идеальной плазмы ядер и электронов. Точнее, обширная область невырожденной газовой плазмы между границей полной ионизации плазмы до ядер и электронов ($\mu_e \cong kT \ln(n_e \lambda_e^3/2) \ll -I_Z \equiv -Z^2 \times \text{Ru}$) и границей неидеальности плазмы в традиционном понимании этого термина ($\Gamma_D \equiv e^2/kT\Gamma_D \sim 1$) может быть уверенно описана в рамках химической модели плазмы (ХМП), дополненной учётом поправок, корректирующих идеального газовые термодинамические функции (см. раздел III и работы [26, 31]. Со стороны низких температур обуждаемая область для большинства веществ замыкается кривой насыщения — границей конденсации слабонеидеальных насыщенных паров вещества (бинодалью):

$$p(n, T) \leq p_s(T). \quad (9)$$

Следует заметить, что в число объектов описания термодинамических свойств газовой НТП, вообще говоря, входит граничащая с кривой насыщения область метастабильного газового состояния (переохлаждённый пар), расположенная между *бинодалью* и *спинодалью* газовой фазы. Последняя (*спинодаль*) соответствует линии абсолютной термодинамической неустойчивости, т. е. в общем случае соответствует границе потери положительной определённости матрицы $||\partial\mu/\partial n||$, что для однокомпонентного вещества соответствует равенству $(\partial p/\partial V)_T = 0$ (см. подробнее [12]).

IX.1.1.2. Полосы ионизации и молекулярных превращений в химической модели плазмы. Рисунки 1, 2 показывают, что обсуждаемая зона неидеальности, которую иногда образно называют «долиной неидеальности» [32, 9], может быть довольно отчётливо, хотя и условно, разделена на «газовую» и «конденсированную» подобласти («склоны») со своими масштабами и характерными деталями структуры термодинамических зависимостей. В каждой из этих подобластей доминирующим эффектом, проявляющимся по мере выхода за пределы идеального газа ядер и элек-

тронов и углубления в область неидеальности (например, при изотермическом сжатии в газовой плазме или изотермическом снижении плотности в плазме «конденсированной»), является эффект последовательной локализации электронов вокруг ядер, вплоть до перехода к состоянию нейтральной смеси атомов и молекул (и далее к фазовым превращениям типа газ–жидкость–кристалл). При этом проявление эффекта локализации электронов в термодинамических свойствах НТП в пределах каждой из подобластей существенно различается (см. ниже). В области разреженной «газовой» плазмы, термодинамическим свойствам которой уделено основное внимание в данном разделе, основным структурным элементом термодинамического поведения являются плавные осцилляции термодинамических величин. Традиционным теоретическим аппаратом для описания этих осцилляций служит объединённая система уравнений химического и ионизационного равновесия, называемая химической моделью плазмы (см. раздел III и [33]). В рамках этой модели НТП рассматривается как смесь широкого спектра комплексных частиц, взаимодействующих при помощи эффективных потенциалов. Основной эффект, приводящий к значительно более скромным размерам той зоны параметров, что традиционно называется неидеальной плазмой, состоит в том, что вышеуказанные эффективные взаимодействия значительно более «слабы», нежели исходное кулоновское взаимодействие ядер и электронов. В результате граница неопределённости термодинамического описания НТП, сформулированная на языке параметров неидеальности этих эффективных взаимодействий, заметно сдвинута в глубину обширной области газовой НТП, первоначально включённой в область неидеальной плазмы в терминах физической модели.

Согласно результатам описания в рамках ХМП доминирующим элементом термодинамики такой НТП являются процессы диссоциации молекул и молекулярных ионов с последующей ионизацией атомов вплоть до полностью ионизованного состояния ядер и электронов. Считается, что уже приближённое описание НТП как *идеальногазовой* смеси всех этих составляющих, качественно правильно воспроизводит главные структурные элементы, характерные для термодинамических зависимостей в области газовой плазмы и проявляющиеся тем отчётливее, чем ближе рассматриваемая плазма к пределу $\rho \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$, $\mu = \text{const}$ (см. ниже). В ХМП ионизационное и химическое равновесие описываются в рамках единого формализма — совокупности эквивалентных по структуре уравнений, описывающих процесс последовательной ионизации, образования и разрушения химических связей, дополненных условиями со-

хранения и баланса заряда, массы и пропорции химических элементов (см. подробнее [9]):

$$\frac{n_{Zi+1}n_e}{n_{Zi}} = K_i(T) \exp\left(-\frac{I_i}{kT}\right), \quad (10)$$

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = K_{ab}(T) \exp\left(-\frac{D_{ab}}{kT}\right).$$

Анализ решения полной системы уравнений вида (10) достаточен, чтобы уже в сочетании с идеально-газовым термическим и калорическим УРС обрисовать общую картину строения термодинамических зависимостей слабонеидеальной невырожденной НТП. Согласно этой картине вся обсуждаемая область параметров может быть разбита на совокупность последовательных «полос ионизации» (ПИ) и «полос молекулярных превращений» (ПМП), разделённых участками квази-идеально-газового поведения. Главной особенностью термодинамических зависимостей в этой области является их немонотонный, осциллирующий характер (на уровне уравнений состояния). Для обозначения обсуждаемых немонотонностей, проявляющихся особенно ярко при переходе между электронными оболочками атомов в процессе их последовательной ионизации, широко используется термин — *оболочечные осцилляции*. Расчёты и теоретический анализ показывают, что влияние различных механизмов неидеальности на указанные осцилляции в области невысоких степеней неидеальности сводится прежде всего к сглаживанию этих осцилляций [26].

Анализируя положение на ρ – T диаграмме i -й полосы ионизации ($A^{(i-1)+} = A^{i+} + e^-$), можно в качестве её условной середины, $\rho_i^*(T)$, (или $n_i^*(T)$) выбрать воображаемую линию равенства концентраций ионов двух последовательных кратностей ионизации, а в качестве условных границ ПИ принимаются кривые, отвечающие достижению степенью i -й ионизации фиксированных значений, близких к 0 и 1:

$$n^{i+} = n^{(i-1)+} \equiv n_i^*(T) \equiv \frac{\rho_i^*(T)}{m},$$

$$n_i'(T) \leftrightarrow \frac{n^{i+}}{n^{(i-1)+}} = \text{const} \equiv \varepsilon \quad (\varepsilon \ll 1), \quad (11)$$

$$n_i''(T) \leftrightarrow \frac{n^{i+}}{n^{(i-1)+}} = \text{const} \equiv 1 - \varepsilon.$$

В рамках приближения идеальной смеси характеристики термического и калорического УРС непосредственно связаны с полной степенью ионизации α следующим образом:

$$\mathcal{Z} \equiv \frac{pV}{RT} = \frac{p}{(n_a + \sum n_i)kT} = 1 + \alpha, \quad (12)$$

$$\alpha \equiv \frac{n_e}{n_a + \sum n_i}.$$

Полосы ионизации и молекулярных превращений в термическом уравнении состояния газовой НТП. Основные особенности p – V – T -зависимостей в области слабонеидеальной газовой плазмы могут быть сведены к следующим утверждениям [34, 22].

1. Положение изолированной полосы ионизации на ρ – T диаграмме определяется главным образом значением соответствующего потенциала ионизации I_i . Логарифмический наклон полосы ионизации монотонно растёт с понижением температуры:

$$\ln(n_i^*(T)\lambda_e^3) \sim -\frac{I_i}{kT}, \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln\{n_i^*(T)\}}{\partial \ln T}\right)_V \sim -\frac{I_i}{kT} \rightarrow \infty \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (14)$$

2. С ростом температуры границы соседних полос ионизации сближаются и смыкаются. Участки идеального поведения ($pV/(RT) = \text{const}$; $U = 3pV/2 + \text{const}$) исчезают. Квазиступенчатая структура поведения термического и калорического УРС сглаживается.

3. Момент, когда это происходит, существенно зависит от соотношения потенциалов ионизации. Эта структура проявляется особенно отчётливо, а участки квазиидеальногазового поведения особенно обширны, когда процесс последовательной ионизации электронов переходит с ионизации одной оболочки на другую. Такой переход, как известно, сопровождается заметным разрывом между величинами соответствующих потенциалов ионизации. Показательным, например, в этом отношении является интервал перехода между первой и второй ионизациями щелочных металлов (см. рис. 4, 10 и рис. III.1.1.8 и III.1.1.13 [9]).

4. При пересечении изолированной полосы ионизации (ПИ) ($A^{(i-1)+} = A^{i+} + e^-$) безразмерный показатель термического УРС — фактор сжимаемости $\mathcal{Z} \equiv pV/(RT) \equiv p/(n_{\text{ядер}}kT)$ — монотонно переходит от значения $\mathcal{Z} = 1 + (i-1)$ до значения $\mathcal{Z} = 1 + i$ (рис. 3, 4).

5. Логарифмическая «ширина» ПИ, при её пересечении вдоль любой линии, сопровождающейся изменением температуры (изохора, изобара, изэнтропа и т. д.) — с понижением температуры монотонно *стремится к нулю*:

$$\delta \ln T^* \equiv \ln T' - \ln T'' \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0). \quad (15)$$

Если пренебречь эффектами неидеальности, то логарифмическая «ширина» i -й ПИ при её изотермическом пересечении не зависит от температуры:

$$\delta \ln [n_i^*(T)] \equiv \ln [n_i'(T)] - \ln [n_i''(T)] = \text{const}, \quad (16)$$

$$(T = \text{const}).$$

При этом форма этой волны фактора сжимаемости также не зависит от температуры и являет-

ся универсальной функцией логарифма плотности. Изменение температуры приводит к *автомодельному сдвигу* этой волны вдоль координаты $\ln \rho$ (см. рис. 1).

6. Ввиду формальной эквивалентности в идеальном газе приближении уравнений химического и ионизационного равновесия, все указанные выше особенности поведения термодинамических функций, проявляющиеся при пересечении изолированной полосы ионизации, остаются в силе и для случая соответствующего пересечения *полосы молекулярных превращений* — ПМП, например, диссоциации водорода, $H_2 = 2H$ (см. рис. 3).

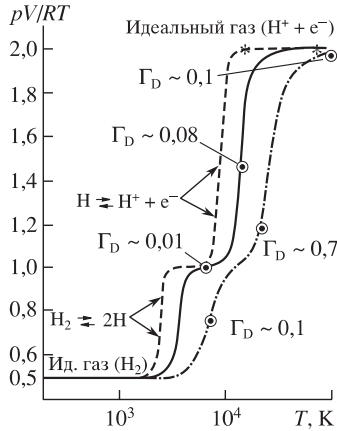


Рис. 3. Термическое уравнение состояния (фактор сжимаемости, $pV/(RT)$, в зависимости от температуры T) плазмы водорода при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0,1$ кПа (штрих); $p = 0,1$ МПа (сплошная); $p = 100$ МПа (штрих-пунктир). По результатам расчёта в приближении слабонеидеальной смеси $\{H_2 + H + H^+ + H_2^+ + H^- + e^-\}$ (Код САХА-IV [26]). Показаны участки диссоциации ($H_2 \leftrightarrow 2H$) и ионизации водорода ($H \leftrightarrow H^+ + e^-$), а также участки полностью ионизованного идеального газа: $H^+ + e^-$ ($pV/(RT) \cong 2,0$) и квазиидеального молекулярного водорода ($pV/(RT) \cong 0,5$). Отмечены границы участка слабой кулоновской неидеальности, $\Gamma_D = 0,1$ на изобаре $p = 100$ МПа и $\Gamma_D = 0,01$ на изобаре $p = 0,1$ МПа, а также точки максимального значения параметра Γ_D . На изобарах $p = 0,1$ кПа и $0,1$ МПа отмечена граница заметного вклада равновесного излучения в термодинамические функции (звездочки). (Рис. из [26])

7. Волнообразная структура термодинамических зависимостей НТП, на уровне уравнения состояния, эквивалентна характерной δ -образной или зигзагообразной структуре на уровне дифференциальных термодинамических характеристик — теплоёмкости и эффективного показателя изоэнтропы $(\partial \ln \rho / \partial \ln p)_S$ и т.д. Это показано на рис. 5 и 7 для НТП водорода.

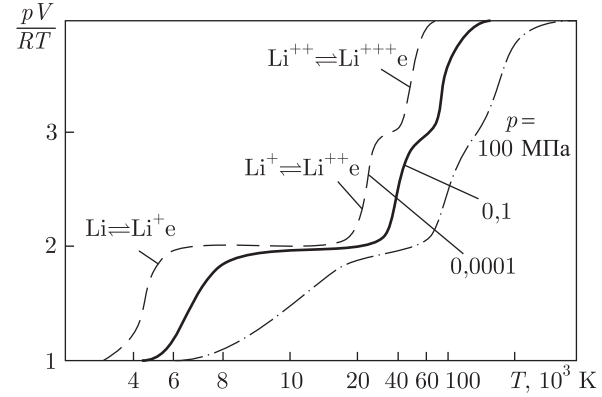


Рис. 4. Термическое уравнение состояния плазмы лития ($Z = 3$) при пересечении полос ионизации по изобарам: $p = 0,1$ кПа (штрих); $p = 0,1$ МПа (сплошная); $p = 100$ МПа (штрих-пунктир) по результатам расчёта в модели ХМП в приближении неидеальной смеси $Li, Li^+, Li^{2+}, Li^{3+} + e^-$ в пренебрежении вкладом равновесного излучения в области малых плотностей и высоких температур. Просматриваются участки квази-идеальногазового поведения: атомарного ($pV/(RT) = 1$), а также однократно ($pV/(RT) = 2$) и полностью ионизованного Li ($pV/(RT) = 4$). (Рис. из [34].)

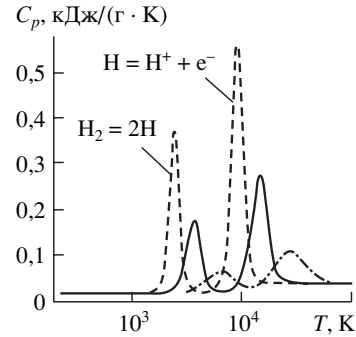


Рис. 5. Теплоёмкость C_p плазмы водорода в зависимости от температуры при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0,1$ кПа (штрих); $p = 0,1$ МПа (сплошная); $p = 100$ МПа (штрих-пунктир). По результатам расчёта в приближении слабонеидеальной смеси — $H_2 + H + H^+ + H_2^+ + H^- + e^-$ (код «САХА-IV» [26])

8. Изолинии $T = \text{const}$, $U = \text{const}$, $S = \text{const}$ и др., при пересечении изолированной полосы ионизации или молекулярных превращений в области газовой НТП, имеют характерный изгиб, как например изображённый на рис. 9 изгиб в плоскости $pV \leftrightarrow \ln \rho$.

Полосы ионизации и молекулярных превращений в калорическом уравнении состояния газовой плазмы НТП. Также как и термическое УРС,

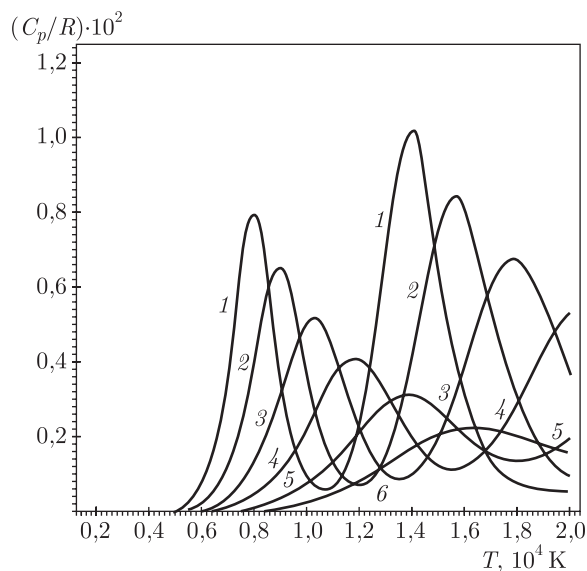


Рис. 6. Изобарическая теплоёмкость C_p плазмы ксенона. По результатам расчёта в приближении слабонеидеальной плазмы (код «САХА-IV» [26]). Обозначения: 1 — $p = 0,1$ кПа; 2 — 1 кПа; 3 — 10 кПа; 4 — 0,1 МПа; 5 — 1 МПа; 6 — 10 МПа

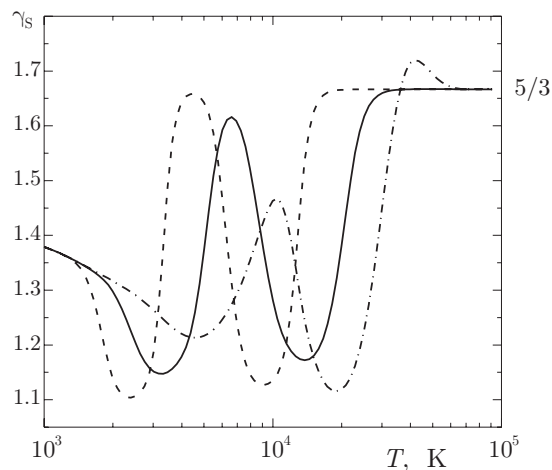


Рис. 7. Эффективный показатель изоэнтропы $(\partial \ln \rho / \partial \ln p)_s (\gamma_s)$ плазмы водорода при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0,1$ кПа (штрих); $p = 0,1$ МПа (сплошная); $p = 100$ МПа (штрих-пунктир). Расчёт в приближении слабонеидеальной смеси $\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}^- + e^-$ (код «САХА-IV», рис. из [26])

калорическое уравнение состояния газовой НТП приобретает всё более и более отчётливую квазиступенчатую структуру (осцилляции) по мере перехода к более низким плотностям и температурам

(ХМП-пределу (см. ниже)). Примечательно то, что при выборе в качестве изображаемой калорической величины внутренней энергии или энтальпии, за вычетом её поступательной составляющей ($U - 3pV/2 \equiv H - 5pV/2$), структура калорического уравнения состояния становится качественно почти идентичной и соответствующей структуре термического УРС [34, 22]. Это показано на рис. 10 и 11 (см. также рис. III.1.1.2 [9]).

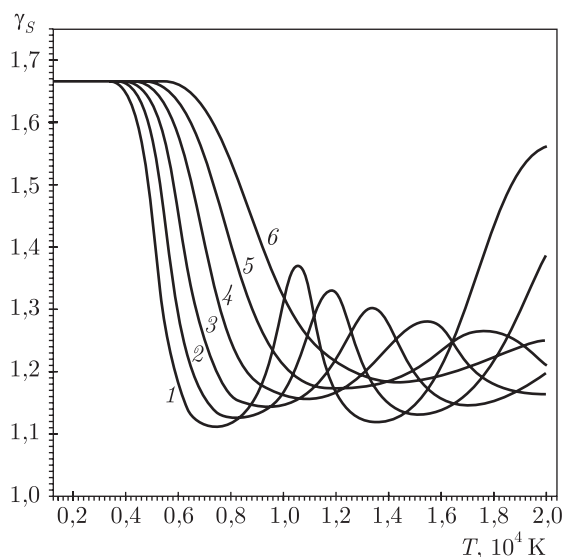


Рис. 8. Эффективный показатель изоэнтропы $(\partial \ln \rho / \partial \ln p)_s (\gamma_s)$ плазмы ксенона. По результатам расчёта в приближении слабонеидеальной плазмы (код «САХА-IV» [26]). Отмечено идеально-газовое значение $(\partial \ln \rho / \partial \ln p)_s = 5/3$. Обозначения: 1 — $p = 0,1$ кПа; 2 — 1 кПа; 3 — 10 кПа; 4 — 0,1 МПа; 5 — 1 МПа; 6 — 10 МПа

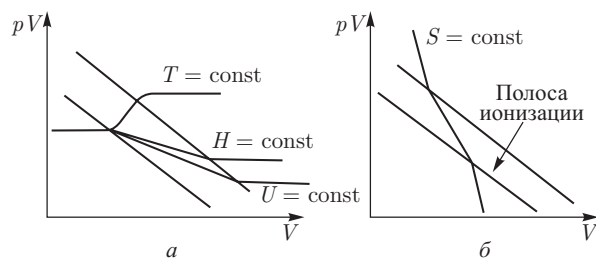


Рис. 9. Качественное поведение изолиний $x = \text{const}$: $x = T$ (изотерма), $x = U$ («изоэнерга»), $x = H$ («изоэнтальпа») (а) и $x = S$ (изоэнтропа) (б) при пересечении изолированной полосы ионизации (штрих) и прилегающих идеальное газовых асимптотиках (сплошные линии) в условиях слабонеидеальной газовой плазмы (код «САХА-IV», рис. из [26])

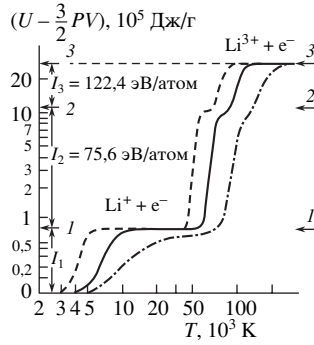


Рис. 10. Калорическое уравнение состояния (комплекс $U - 3pV/2$) «газовой» плазмы лития на изо-
барах ($p = 10^{-4}, 10^{-1}, 100$ МПа). Расчёт в прибли-
жении слабонеидеальной смеси $\text{Li}, \text{Li}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Li}^{3+} +$
 $+ e^-$ в пренебрежении вкладом равновесного из-
лучения в области высоких температур и малых
плотностей (код «САХА-IV», рис. из [34]). Стрел-
ки: 1 — $U/N = I_1 \cong 5,39$ эВ/атом; 2 — $U/N =$
 $= I_1 + I_2 \cong 81,0$ эВ/атом; 3 — $U/N = I_1 + I_2 +$
 $+ I_3 \cong 203,4$ эВ/атом (полная энергия связи атома Li)

Следует подчеркнуть ряд существенных от-
личий.

1. Значения соответствующих «ступенек» в ка-
лорическом уравнении состояния $U - 3pV/2$ со-
ставляют уже не ± 1 , как в термическом УРС
(рис. 3, 4 и рис. III.1.1.13 [9]), а в точности равны
значениям соответствующих потенциалов иониза-
ции, или энергий диссоциации, если речь идёт
о полосе молекулярного превращения (рис. 10, 11
и рис. III.1.1.2 [9]). Следует подчеркнуть, что
эти количественные характеристики калорическо-
го уравнения состояния выступают как термодина-
мическое определение потенциалов ионизации
(энергий диссоциации и т. д.) в качестве наблюда-
емых величин. В стандартное термодинамическое
описание эти величины вводятся из спектроскопи-
ческих измерений, либо из приближённых кванто-
вомеханических расчётов этих характеристик для
изолированного атома, иона или молекулы.

2. Суммарный скачок величины $U - 3pV/2$,
при его отсчёте от идеального газа атомов (моле-
кул), равен полной энергии связи атома (молекулы
и т. д.). Любая теория, претендующая на количе-
ственное описание термодинамики НТП, включая
асимптотики как идеального газа атомов (моле-
кул), так и идеального газа ядер и электронов,
обязана правильно воспроизвести значение этой
энергии.

3. Калорическое УРС более чувствительно
к влиянию возбуждённых состояний комплекс-
ных частиц, чем термическое. Это отражается
на структуре осцилляций термодинамических
зависимостей в пределах ПМП, когда существенна
роль колебательных и вращательных возбужде-

ний молекул. Их влияние заметно сглаживает
обсуждаемую квазиступенчатую структуру кало-
рического УРС.

4. В низкотемпературном «газовом» пределе
($\rho \rightarrow 0, T \rightarrow 0, \mu = \text{const}$) (см. ниже) изотермы
газовой НТП в p - V -координатах вырождаются
в ломаную линию, наклон которой в пределах каж-
дой полосы ионизации (или диссоциации) постоя-
нен и определяется соответствующими потенциа-
лами ионизации или энергией диссоциации.

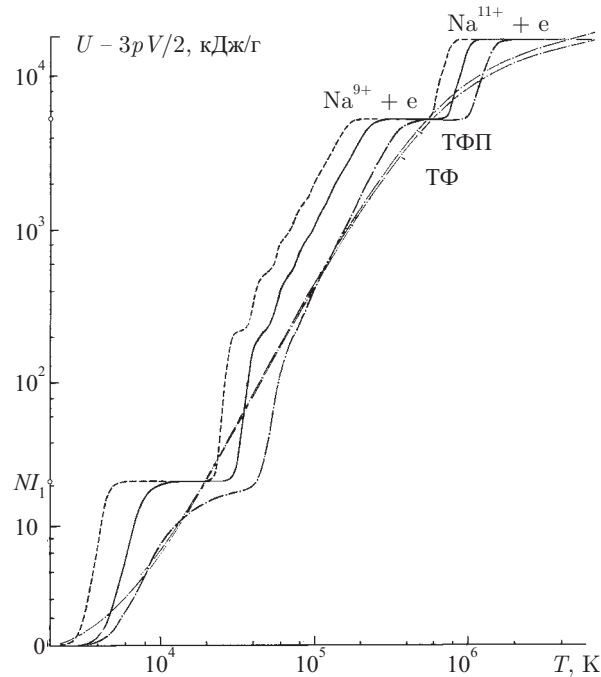


Рис. 11. Калорическое уравнение состояния (комплекс
 $U - 3pV/2$) натрия в области газовой плазмы на изоба-
рах: $p = 10^{-4}$ (штриховая), 10^{-1} (сплошная), 100 МПа
(штрих-пунктирная). Расчёт в приближении слабоне-
идеальной смеси $\text{Na}^+ + \text{Na}^{11+} + e^- + \text{Na}$ в прене-
брежении вкладом равновесного излучения в обла-
сти малых плотностей и высоких температур (код
«САХА-IV», рис. из [34]). Просматриваются участ-
ки квази-идеальногазового поведения ($U - 3pV/2 =$
 $= \text{const}$): атомарного ($U - 3pV/2 = 0$) и однократно
ионизованного ($U - 3pV/2 = NI_1$), а также участки,
соответствующие переходу к ионизации с внутренней
 K -оболочки и, наконец, полностью ионизованного со-
стояния, $\text{Na}^{11+} + 11e^-$; ($U - 3pV/2$ — полная энергия
связи атома Na). ТФ и ТФП — результаты расчёта
в ячеечном приближении Томаса-Ферми и Томаса-
Ферми с поправками

Следует подчеркнуть, что в силу соображений
размерности для систем с кулоновским потенци-
алом взаимодействия (как классических, так и
квантовых) справедливы соотношения, непосред-

ственно связывающие между собой давление и внутреннюю энергию системы с её средними потенциальной $U_{\text{п}}$ и кинетической $U_{\text{к}}$ энергиями [35].

$$U = U_{\text{к}} + U_{\text{п}}, \quad U_{\text{к}} = 3pV - U, \quad (17)$$

$$3pV = 2U_{\text{к}} + U_{\text{п}}, \quad \frac{U_{\text{п}}}{2} = U - \frac{3}{2}pV.$$

Таким образом приведённая на рисунках 10, 11 и III.1.1.13 [9]) величина $(U - 3pV/2) \equiv (H - 5pV/2)$ равна половине средней потенциальной энергии кулоновского взаимодействия. Для этой величины справедлив ряд общих неравенств (см. [22]), в частности, отрицательность, $U_{\text{п}} < 0$ (если отсчитывать её от энергии невзаимодействующей системы ядер и электронов). Учитывая, что все вещества можно описывать как состоящие из ядер и электронов (физическая модель плазмы), сказанное фактически справедливо для любой конкретной НТП. Наряду с величиной $U_{\text{п}}$ в отношении кулоновской системы во многих случаях полезно рассматривать отдельно среднюю кинетическую энергию $U_{\text{к}}$, также подчиняющуюся ряду общих ограничений, начиная с очевидного, $U_{\text{к}} \geq 0$, и включая более жёсткие неравенства. К сожалению в большинстве прикладных ситуаций для реально интересных конкретных примеров НТП нас интересуют изменения величин $U_{\text{к}}$ и $U_{\text{п}}$, являющиеся малыми разностями на фоне больших величин, даваемых доминирующими вкладами в $U_{\text{к}}$ и $U_{\text{п}}$ от основного числа глубоко связанных электронов. Исключением из этого правила являются случаи высокотемпературной плазмы лёгких элементов, прежде всего водорода (и его изотопов), где использование $U_{\text{к}}$ и $U_{\text{п}}$, наряду с U и pV , более эффективно.

Таким образом, основными структурными элементами, доминирующими в термодинамических зависимостях в области газовой НТП являются осцилляции термодинамических величин, связанные с пересечением полос ионизации и молекулярных превращений. Эти структурные элементы качественно воспроизводятся в рамках приближения идеальной смеси химической модели плазмы и подвергаются дальнейшей деформации (сглаживанию или искажению) под действием эффектов неидеальности НТП, как за счёт взаимодействия свободных зарядов, так и за счёт деформации вклада связанных состояний под влиянием плотного плазменного окружения.

IX.1.2. Термодинамика газовой плазмы в низкотемпературном («ХМП») пределе

IX.1.2.1. Свойства газовой плазмы в пределе $T \rightarrow 0$. Выше уже отмечалось существование обширной области фазовой диаграммы относительно разреженной («газовой») плазмы с преобладанием так называемых оболочеч-

ных осцилляций, где, несмотря на формальную принадлежность этого состояния к разряду СНП (в терминах физической модели плазмы), возможно достаточно точное описание уравнений состояния и термодинамических функций плазмы. Принципиальным для возможности удовлетворительного описания термодинамики НТП в области слабонеидеальной невырожденной газовой плазмы является то обстоятельство, что помимо трёх, перечисленных выше идеально-газовых пределов, (п. XI.1.1.1), в окрестности которых мы можем воспроизводить термодинамические свойства плазмы с необходимой нам точностью, используя ту или иную хорошо обоснованную теоретическую процедуру разложения по малому параметру (см., например, главы III.1.2, III.1.3 [9] и разделы I и II настоящего тома), существует *четвёртый предел*, с приближением к которому наше знание термодинамических свойств НТП также становится всё более и более точным. Это предел бесконечно разреженной и предельно холодной плазмы *нулевой температуры* ($T \rightarrow 0$, $\rho \rightarrow 0$). При специальном выборе координат [34] термодинамика вещества (плазмы) приобретает в этом пределе замечательную, предельно простую схематическую структуру, являющуюся прообразом описанной выше (п. IX.1.1) характерной волнообразной структуры термодинамических зависимостей реальной газовой плазмы при конечных температурах. Следует подчеркнуть, что основная ценность обсуждаемого здесь предельного характера термодинамических зависимостей, прежде всего, методическая, так как реально при относительно низких температурах, для достижения многократной ионизации в процессе предельного перехода $\rho \rightarrow 0$ ($T = \text{const}$), требуются столь малые плотности НТП, что само существование термодинамического равновесия в такой НТП становится практически невозможным. Термодинамика вещества при таких условиях является скорее формальной, поскольку основной вклад в термодинамические функции в этих условиях даёт равновесное излучение (см. [36]):

$$p \equiv p_{\text{газа}} + p_{\text{изл}} = \sum n_i k_B T + \frac{4\sigma}{3c} T^4 \cong p_{\text{изл}}, \quad (18)$$

$$p_{\text{газа}} \ll p_{\text{изл}} \quad \text{при} \quad T \gg n^{1/3} \text{const} \quad (19)$$

(область правее линии 11 на рис. 6 (III.3.1–6 [9])). Вместе с тем обсуждаемая предельная структура термодинамических зависимостей является прототипом структуры термодинамики реальной газовой НТП в важном (в прикладном отношении) диапазоне термодинамических параметров.

Обсуждаемый «ХМП-предел» (предел САХА¹⁾) в термодинамике газовой плазмы в представлениях физической модели плазмы приводит в пределе ($T \rightarrow 0$; $n \rightarrow 0$; $\mu_e = \text{const}$ ($\mu_e < 0$)) к ряду существенных упрощений. В физической модели плазмы исходным является строгое разложение большого термодинамического потенциала системы N_z ядер и $Z N_z$ электронов ($Z^+ + e^-$): $\Omega(T, V, \mu_e, \mu_z) = -pV$, по степеням активности ядер и электронов z_z и z_e ($z_i \equiv \exp\{\beta\mu_i\}$):

$$\frac{p}{kT} \rightarrow \zeta_Z + \zeta_e + \zeta_Z \zeta_e A_1(T) \exp\{\beta I_{Z-1}\} + \dots + \zeta_Z \zeta_e^k A_k(T) \exp\{\beta(I_{Z-1} + I_{Z-2} + \dots + I_{Z-k})\} + \dots, \quad (20)$$

$$\zeta_i \equiv \frac{z_i}{\lambda_i^3} \equiv \frac{\exp\{\beta\mu_i\}}{\lambda_i^3}, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}, T \rightarrow 0.$$

Обсуждаемые упрощения связаны с тем фактом, что разложение по активностям в обсуждаемом пределе вырождается в совокупность членов, среди которых «выживают» только члены, отвечающие конечному связанному комплексу с положительной энергией связи. В этом случае поведение любого члена разложения, отвечающего такому комплексу, определяется конкуренцией экспоненциально растущего при $T \rightarrow 0$ больцмановского множителя — $\exp\{\beta(\Delta U_\Sigma)\}$ (где ΔU_Σ — суммарная (положительная) энергия связи комплекса по отношению к его распаду на базовые составляющие — ядро и электроны) — и экспоненциально убывающего произведения множителей с активностями составляющих:

$$\exp\{\beta(\Delta U_\Sigma)\} \rightarrow +\infty, \quad \prod \zeta_Z \zeta_e^k \rightarrow -\infty. \quad (21)$$

Упрощения в пределе ($T \rightarrow 0$; $n \rightarrow 0$; $\mu_e = \text{const}$ ($\mu_e < 0$)).

- Весь интервал доступных значений химического потенциала: $\{-\infty < \mu_e < 0\}$ («энергетическая шкала») в пределе $T \rightarrow 0$ распадается на последовательность суб-интервалов, в пределах каждого из которых только один член разложения по степеням активностей (20) является доминирующим.

- Смена этого доминирующего члена происходит в момент, когда с ростом химического потенциала электрона его значение сравнивается с очередным базовым элементом энергетической шкалы — k -м потенциалом ионизации I_k :

$$\mu_e = -I_k \quad (k = 1, 2, \dots, Z-1). \quad (22)$$

- При достаточно больших по абсолютной величине и отрицательных значениях химического потенциала электрона, $\mu_e < -\infty$, доминирующими в разложении (20) становятся первые члены, соответствующие идеальному газу ядер и электронов

- С ростом величины химического потенциала электрона плазма последовательно проходит стадии идеального газа, составленного только из ионов заряда $+k$ электронов.

- Весь участок энергетической шкалы, отвечающий термодинамически стабильному состоянию, ограничен сверху значением химического потенциала электрона $\mu_e^{(S)}$, отвечающим моменту достижения газо-плазменной системы границы конденсации (фазового перехода газ \rightarrow конденсированное состояние).

- Условие *электронейтральности* плазмы приводит в пределах каждого из упомянутых суб-интервалов энергетической шкалы к равенству идеально-газовых значений химических потенциалов электрона и доминирующего иона:

$$n_e = k n_{k+} \Rightarrow \mu_e - \mu_{k+}^{(\text{id})} \rightarrow 0, \quad (23)$$

$$\mu_j^{(\text{id})} \equiv kT \ln \frac{n_j \lambda_j^3}{g_j}.$$

Примеры (предел $T \rightarrow 0$; $n \rightarrow 0$; $\mu_e = \text{const} < 0$).

«Ступень» 1-й ионизации вещества A :

$$(A^+ + e^- \leftrightarrow A). \quad (24)$$

Уравнение Саха:

$$\mu_e + \mu_+^{(\text{id})} = \mu_a^{(\text{id})} - I_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\mu_+^{(\text{id})} \rightarrow \mu_e = -I_1) \Rightarrow (\mu_a^{(\text{id})} = -I_1)$$

«Ступень» 2-й ионизации вещества A :

$$(A^{++} + e^- \leftrightarrow A^+), \quad (25)$$

$$\mu_e + \mu_{++}^{(\text{id})} = \mu_+^{(\text{id})} - I_2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\mu_{++}^{(\text{id})} \rightarrow \mu_e = -I_2) \Rightarrow \{\mu_a^{(\text{id})} = I_1 - 2I_2\}.$$

«Ступень» k -й ионизации вещества A :

$$(A^{k+} + e^- \leftrightarrow A^{(k-1)+}), \quad (26)$$

$$\mu_e + \mu_{k+}^{(\text{id})} = \mu_{(k-1)+}^{(\text{id})} - I_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\mu_{(k)+}^{(\text{id})} \rightarrow \mu_e = -I_k) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \{\mu_a^{(0)} = (I_1 + I_2 + I_k) - (k+1)I_k\}.$$

¹⁾ Термин «режим (предел) Саха», как и строгое обоснование существования данного предела — см. аналитический обзор [37] и цитированную там литературу.

«Ступень» диссоциации вещества A :

$$(2A \leftrightarrow A_2), \quad (27)$$

$$2\mu_a^{(id)} = \mu_{mol}^{(id)} - D_2 = 2(\mu_e + \mu_+^{(id)} + I_1) \Rightarrow \\ \Rightarrow \mu_a^{(id)} \rightarrow -D_2 \Rightarrow \mu_e = -\frac{D_2 + I_1}{2}.$$

«Ступень» сублимации вещества A :

$$(A_{газ} \leftrightarrow A_{solid}), \quad (28)$$

$$\{\mu_a^{(id)} = -\Delta_s H^0 / N\} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left\{ \mu_e + \mu_+^{(id)} \rightarrow 2\mu_e \rightarrow -\left(\frac{\Delta_s H^0}{N} + I_1\right) \right\} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left\{ \mu_e = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_s H^0}{N} + I_1\right) \right\} \quad (29)$$

и т. д.

Сводная структура «Энергетической шкалы» газовой плазмы схематично изображена ниже в табл. 1.

IX.1.2.2. Химический потенциал плазмы как управляющий параметр в пределе $T \sim 0$. Известно, что состояние $\{T = 0, \rho = 0\}$ является особой точкой термодинамического описания газо-плазменного состояния. Термодинамика плазмы в этом пределе существенно зависит от способа перехода к пределу, т. е. существует одна (или более) термодинамическая величина $Y(T, \rho)$, для которой предел $\{T \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0\}$ является условным, т. е. выполняется соотношение

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\rho \rightarrow 0} \{Y\} \neq \lim_{\rho \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} \{Y\}. \quad (30)$$

В качестве иллюстрации можно рассмотреть предел (30) для величины химического потенциала идеального газа электронов $\mu_e(T, n_e)$. В этом случае (обозначая $n_e \equiv n$)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{n \rightarrow 0} \{\mu_e(T, n)\} = -\infty, \\ \lim_{n \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} \{\mu_e(T, n)\} = 0. \quad (31)$$

Следствием этой особенности термодинамического описания газо-плазменного состояния является то, что соответствующий предел $\{T = 0, \rho = 0\}$ (ниже используется термин «ХМП-предел») должен проводиться при фиксированном значении какого-либо *химического потенциала*, например, электрона, $\mu_e(\rho, T)$. Этот параметр становится в этом пределе основной определяющей термодинамической величиной. В принципе, роль такого «управляющего» термодинамического параметра может выполнять и химический потенциал атомов μ_a или молекул и т. д.:

$$T \rightarrow 0, \quad \rho \rightarrow 0, \quad \mu_e(\rho, T) = \text{const}. \quad (32)$$

Указанный характер предела $\{T = 0, \rho = 0\}$ определяется особенностью используемого для строгого описания термодинамики газовой плазмы разложения по степеням активности. Эта особенность состоит в сильно нелинейной (экспоненциальной) зависимости членов этого разложения от температуры. Прежде всего, это касается групповых коэффициентов разложения $B_k(T)$. Вместе с тем в пределе $\rho \rightarrow 0$ стремятся к нулю сами величины активностей z_i и z_e . В результате, в пределе $T \rightarrow 0$ исходное разложение по степеням активности вырождается в последовательность членов группового разложения (см., например, [37]), каждый из которых является стремящимся к нулю произведением различных степеней активностей ионов (ядер) и электронов $(\zeta_e^m)(\zeta_i^k)$ на неограниченно растущие групповые коэффициенты, отвечающие связанным комплексам (составным ионам, атомам, молекулам и т. д.). В результате в пределе $\{T \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0\}$, в зависимости от удерживаемого постоянным значения химического потенциала электронов, $\mu_e(\rho, T) = \text{const}$ (либо ионов (ядер)), из всей совокупности членов разложения доминирующим остаётся единственный асимптотически главный член, по отношению к которому все остальные члены становятся малыми. Значение химического потенциала электрона μ_e и определяет — какой именно член разложения станет асимптотически главным в указанном выше пределе. Соответственно, при изотермическом изменении величины μ_e время от времени происходит скачкообразная смена этого главного члена разложения, тем более резкая, чем ближе к нулю значение температуры системы. Строгая теория свойств термодинамического потенциала в обсуждаемом пределе рассмотрена в ряде работ (см. обзор [37] и цитированную там литературу). Для обозначения указанного предела в литературе [37] используется термин «молекулярный предел» когда, например, рассматриваются свойства смеси атомов и молекул водорода, либо же термин «предел (или режим) Саха», когда акцент делается на постадийной рекомбинации системы ядер и электронов. В настоящем изложении не делается различия между двумя указанными вариантами, формально объединёнными в рамках единого квази-химического представления («химической модели плазмы»). При этом основной акцент делается на примечательной предельной структуре суммарных уравнений состояния и дифференциальных термодинамических характеристик в этом пределе. В связи с вышесказанным ниже используется термин «ХМП-предел» как объединяющий описание режимов частичной ионизации и диссоциации в пределе $T \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0$.

IX.1.2.3. «Энергетическая шкала» вещества в области газо-плазменного

состояния. Энергии комплексобразования — базовые элементы структуры термодинамических зависимостей в ХМП-пределе. Весь диапазон «газовых» состояний НТП можно формально разделить на область стабильных и метастабильных состояний. В стабильную часть этого диапазона входит достаточно широкий круг состояний, начиная от полностью ионизованной плазмы ядер и электронов, и вплоть до состояния нейтральной смеси атомов и молекул, включая *границу* этого диапазона — состояние *насыщенных паров* фазового перехода газ — конденсированное состояние. К этому диапазону состояний примыкает область метастабильного (переохлаждённого) пара, формально ограниченного спиноподалью перехода газ — конденсированное состояние. Замечательным фактом является то, что при $T \sim 0$ весь указанный диапазон газовых состояний вещества соответствует *фиксированному* интервалу значений параметра μ_e . Этот интервал (ниже для его обозначения используется термин — «энергетическая шкала» вещества) расположен в области отрицательных значений химического потенциала μ_e . Он включает в себя совокупность всех основных определяющих энергетических характеристик вещества, прежде всего *все потенциалы ионизации* вещества, $I_1 - I_z$. Помимо этого энергетическая шкала включает в себя также энергии образования всех молекулярных комплексов (так называемой энергии атомизации). Наконец, верхняя граница этого интервала значений химического потенциала непосредственно связана с энергией сублимации фазового перехода газ — конденсированное состояние $\Delta_s H^0/N$:

$$\mu_e \leq -\frac{1}{2} \left[\frac{\Delta_s H^0}{N} + I_1 \right]. \quad (33)$$

Существенно, что в обсуждаемом ХМП-пределе все упомянутые энергетические характеристики *точно соответствуют* положению (на шкале энергий) и величине основных (и единственных) структурных элементов, определяющих описываемые ниже скачки или пики в предельных термодинамических зависимостях, как для термического и калорического уравнений состояния плазмы, так и для её дифференциальных термодинамических характеристик. Схематический вид обсуждаемой «энергетической шкалы» условного вещества представлен в табл. 1.

IX.1.2.4. Предельная структура термического и калорического уравнений состояния («Лестница ионизации»). *Суммарные термодинамические функции.* В обсуждаемом пределе (32) термодинамика плазмы обладает примечательной *ступенчатой* структурой [34] основных термодинамических зависимостей

(термического и калорического уравнений состояния) когда в качестве управляющего параметра выбран химический потенциал электрона, а в качестве изображаемой величины — так называемый фактор сжимаемости плазмы $pV/(RT)$ для термического УРС, и комплекс $U - 3pV/2$ (равный половине средней потенциальной энергии для равновесных кулоновских систем) для УРС калорического. Соответственно, в обширной низкотемпературной области газовой плазмы термодинамика НТП в большей или меньшей степени воспроизводит эту предельную структуру, «размытую» за счёт температурных эффектов, а также за счёт эффектов неидеальности, описываемых в терминах ХМП. Обсуждаемая структура уравнений состояния газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ вместе с её характерным сглаживанием при $T > 0$ показана ниже на примере плазмы гелия и лития на рис. 12–13, [38, 39, 22].

Принципиальным моментом обсуждаемой структуры («лестницы ионизации») является то, что все её «ступени» точно центрированы на обсуждавшихся выше главных элементах энергетической шкалы вещества — потенциалах ионизации I_s и энергиях диссоциации D_n , и, наконец, теплоте сублимации вещества $\Delta_s H^0$. Следует подчеркнуть, что единственные наблюдаемые характеристики обсуждаемых здесь предельных структур соответствуют только основным состояниям всех возможным связанным комплексам. В отличие от них возбуждённые состояния связанных комплексов не имеют никаких представляющих их наблюдаемых элементов (ступеней) среди обсуждаемых деталей предельных структур. В этом смысле связанные комплексы, находящиеся в возбуждённых состояниях, оказываются не эквивалентными отдельному дополнительному сорту частиц, как это иногда принято считать на основании формальной эквивалентности основного и возбуждённого состояний в канонической процедуре расчёта химического и ионизационного равновесия плазмы при $T > 0$ [26], см. также раздел III в настоящем томе. В частности, точно измерив (гипотетически) положение и величину соответствующих «ступеней» в термическом и калорическом уравнениях состояния плазмы в пределе $T \rightarrow 0$, можно тем самым *термодинамически* измерить величину энергий связи всех связанных комплексов (т. е. термохимические константы) но невозможно в принципе измерить таким способом энергии возбуждённых состояний этих комплексов.

IX.1.2.5. «Термодинамический спектр» плазмы (поведение дифференциальных термодинамических характеристик). Указанной выше схематической ступенчатой структуре термического и калорического уравнений состояния плазмы соответствует в ХМП-пределе

Таблица 1. Энергетическая шкала вещества в области газо-плазменного состояния

Метастабильные состояния	Энергия ΔU	U -шкала	Процесс	Условия равновесия	μ_e	μ_a (#4)
	0	\leftrightarrow	Верхняя граница шкалы (#1)		0	
	$-\Delta_{\text{spin}}$	\leftrightarrow	Спинодаль газовой фазы {положение заранее неизвестно (#2)}	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$	$-\frac{\Delta_{\text{spin}} + I_1}{2}$	$-\Delta_{\text{spin}}$
	$-D_3$	\leftrightarrow	Тримеризация ($A_3 \leftrightarrow A_2 + A$)	$\mu_3 = \mu_2 + \mu_a$	$-\frac{D_3 + I_1}{2}$	$-D_3$
	$-D_2$	\leftrightarrow	Димеризация ($A_2 \leftrightarrow 2A$)	$\mu_2 = 2\mu_a$	$-\frac{D_2 + I_1}{2}$	$-D_2$
Стабильные состояния	$-\frac{\Delta_S H^0}{N}$	\leftrightarrow	Граница конденсации (#3) ($A_{\text{crystal}} \leftrightarrow A_{\text{газ}}$)	$\mu_{\text{cryst}} = \mu_a$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_S H^0}{N} + I_1 \right)$	$-\Delta_S H^0$
	$-I_1$	\leftrightarrow	1 ^я ионизация ($A^0 \leftrightarrow A^+ + e^-$)	$\mu_a = \mu_+ + \mu_e$	$-I_1$	$-I_1$
	$-I_2$	\leftrightarrow	2 ^я ионизация ($A^+ \leftrightarrow A^{++} + e^-$)	$\mu_+ = \mu_{2+} + \mu_e$	$-I_2$	$I_1 - 2I_2$
	$-I_{Z-1}$	\leftrightarrow	Предпоследняя ионизация ($A^{(Z-1)+} \leftrightarrow A^{(Z-2)+} + e^-$)	$\mu_{(Z-1)+} = \mu_{(Z-2)+} + \mu_e$	$-I_{Z-1}$	$\Delta_{Z-1} (*)$
	$-I_{Z(**)}$	\leftrightarrow	Старшая ионизация ($A^{Z+} \leftrightarrow A^{(Z-1)+} + e^-$)	$\mu_{Z+} = \mu_{(Z-1)+} + \mu_e$	$-I_Z$	$\Delta_Z (*)$
	$< -I_Z$	\leftrightarrow	Идеальный газ ядер и электронов ($A^{Z+} + e^-$)		$\mu_e < -I_Z$	$\mu_a < -\Delta_Z$

Примечания.

1) $A_1, A^+, A^{++} \div A^{Z+}, A_2, A_3$, — атом, ионы и молекулы условного элемента A .2) $A_{\text{cryst}}, A_{\text{газ}}$ — вещество A в кристаллическом и газо-плазменном состоянии.3) $\mu_a, \mu_+ \div \mu_{Z+}, \mu_e, \mu_2, \mu_3, \dots$ — химические потенциалы атома, ионов, электрона и молекул элемента A ; μ_{cryst} — химический потенциал элемента A в кристаллическом состоянии.4) $\mu_e \equiv \mu_e^{(\text{id})} + \Delta\mu_e^{(\text{int})} = kT \ln[n_e \lambda_e^3/2] + \Delta\mu_e^{(\text{int})}$; $\mu_a \equiv \mu_a^{(\text{id})} + \Delta\mu_a^{(\text{int})} = kT \ln[n_a \lambda_a^3/g_a] + \Delta\mu_a^{(\text{int})}$; $\mu_{k+} \equiv \mu_{k+}^{(\text{id})} + \Delta\mu_{k+}^{(\text{int})} + \Delta U_{k+}$. Здесь: $\mu_j^{(\text{id})}$ — идеальное-газовая составляющая $= kT \cdot \ln[n_j \lambda_j^3/g_j]$; $\Delta\mu_j^{(\text{int})}$ — поправки навзаимодействие (неидеальность); $\Delta U_k \equiv \sum_{m=1}^{m=k} (I_m)$ — сумма энергий отрыва k электронов.(*) $\Delta_k \equiv \Delta U_k - kI_k$ — положение ступени k -й ионизации на шкале μ_a .(**) $I_Z = Z^2 R_y$ — потенциал ионизации «последнего» электрона.

#1) Верхняя граница энергетической шкалы газового состояния вещества. Реально соответствует точке газовой спинодали перехода газ–кристалл в идеализированной безассоциативной модели плазмы — однокомпонентной плазме на однородно-сжимаемом компенсирующем фоне — {ОСР(∼)} (см. § IX.1.3 ниже).

#2) Граница энергетической шкалы, соответствующая спинодали газо-плазменного состояния вещества «А». Рассматривается вне проблемы реальной достижимости этого состояния в условиях кинетической нестабильности вещества.

#3) Положение точки насыщения (saturation point — SP) на энергетической шкале обычного атомарного вещества. В большинстве случаев расположена между точкой димеризации паров и границей их первой ионизации ($-I_1 < -\Delta_S H^0 < -D_2$). Для молекулярных газов (H_2, N_2, O_2 и др.) точка насыщения (SP) расположена на энергетической шкале *выше* границы димеризации. Теоретически допустима аномальная ситуация, по-видимому, не встречающаяся у реальных веществ, когда граница конденсации на энергетической шкале расположена *ниже* границы первой ионизации ($-\Delta_S H^0 < -I_1$). В этом случае равновесный состав паров в пределе $T \rightarrow 0$ соответствует однократно *ионизованному* состоянию ($A_{\text{crystal}} \leftrightarrow A^+ + e^-$).#4) За ноль отсчёта химических потенциалов атома, молекул и ионов принимается химический потенциал идеального газа атомов в пределе $\lim_{\rho \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} \{A\}$.

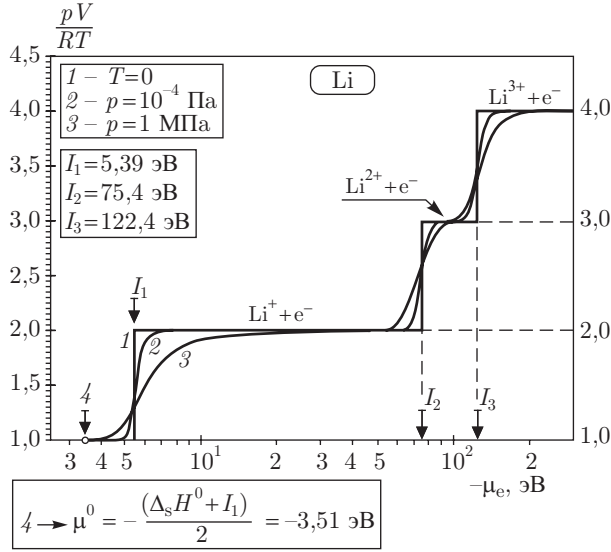


Рис. 12. Термическое уравнение состояния плазмы лития в ХМП-пределе (рис. из [39]). Зависимость фактора сжимаемости, $pV/(RT)$, от химического потенциала электрона (со знаком минус). Обозначения: 1 — изотерма $T = 0$; 2, 3 — изобары $p = \text{const}$. Стрелки — элементы энергетической шкалы лития: I_1 , I_2 , I_3 — потенциалы ионизации; 4 — граница конденсации лития $\{(\mu_e)^0 = -(\Delta_s H^0 + I_1)/2\}$. (Расчёт в пренебрежении вкладом равновесного излучения (код «SANA-IV» [26]))

столь же замечательная по своей выразительности предельная структура дифференциальных термодинамических характеристик, когда, как и ранее, в качестве управляющего параметра выбран химический потенциал электрона, μ_e (либо атома, молекулы и т.д.). На этот раз главным структурным элементом термодинамических зависимостей $(\partial A/\partial B)_c = f(\mu_e)$ оказываются δ -образные пики (или соответствующие провалы), качественно чрезвычайно напоминающие обычные спектры излучения (или поглощения) НТП. Опираясь на эту аналогию, ниже используется предложенный в [40] термин — «термодинамический спектр» плазмы. Обсуждаемая структура дифференциальных характеристик газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ вместе с её характерным сглаживанием при $T > 0$ показана на рис. 14 и 15 на примере изобарической теплоёмкости C_p и эффективного показателя адиабаты, $\gamma_S \equiv (\partial \ln p / \partial \ln \rho)_S$ плазмы лития [22].

Как и ранее в ситуации с уравнением состояния, существенным моментом обсуждаемого «термодинамического спектра» плазмы является то что все «линии» центрированы на обсуждавшихся выше главных элементах энергетической шкалы вещества — последовательных потенциалах ионизации, энергиях диссоциации и, наконец, теплоте

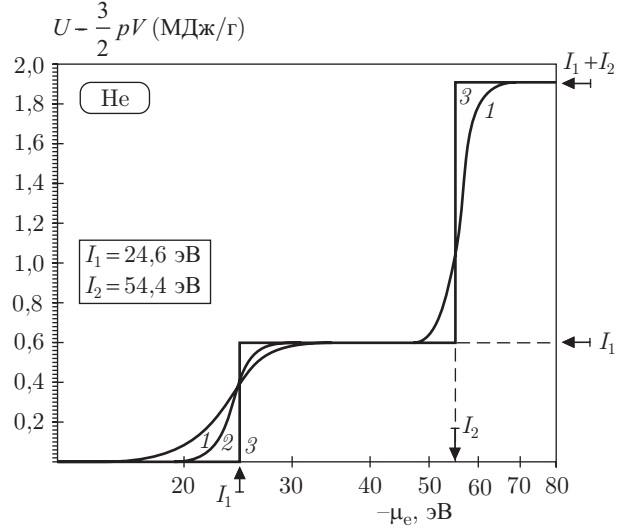


Рис. 13. Калорическое уравнение состояния плазмы гелия в ХМП-пределе (рис. из [39, 22]). Зависимость комплекса $(U - 3/2 pV)$ (половина средней потенциальной энергии системы ядер He и электронов), как функции химического потенциала электрона (со знаком минус). Обозначения: 1 — изотерма $T = 20\,000\text{ K}$; 2 — $T = 10\,000\text{ K}$; 3 — изотерма $T = 0\text{ K}$; Стрелки — элементы энергетической шкалы гелия: I_1 , I_2 — первый и второй потенциалы ионизации. (Расчёт в пренебрежении вкладом равновесного излучения (код «SANA-IV» [26]))

сублимации. Как и ранее, в случае рассмотренной выше «лестницы ионизации», энергии связи каждого комплекса в основном состоянии при $T > 0$ соответствует своя «линия» «термодинамического спектра», и в то же время в этом «спектре» не существует «линий», соответствующих возбуждённым состояниям связанных комплексов. И, наконец, как и в случае термического и калорического уравнений состояния, в обширной области газовой плазмы конечной температуры термодинамика НТП воспроизводит эту предельную δ -образную структуру, «размытую» за счёт температурных эффектов, а также за счёт эффектов неидеальности, описываемых в терминах химической модели плазмы.

IX.1.2.6. Особенности изотермы $T \sim 0$ в молекулярных газах. Упомянутая выше формальная эквивалентность реакций поэтапной рекомбинации ядер и электронов с образованием составных ионов и атомов, с одной стороны, и реакций образования и распада молекул — с другой, положенная в основу хорошо известного единого формализма квази-химического описания ионизации и молекулообразования (химическая модель плазмы), в пределе $T \rightarrow 0$ находит своё отражение в том, что соответствующая пре-

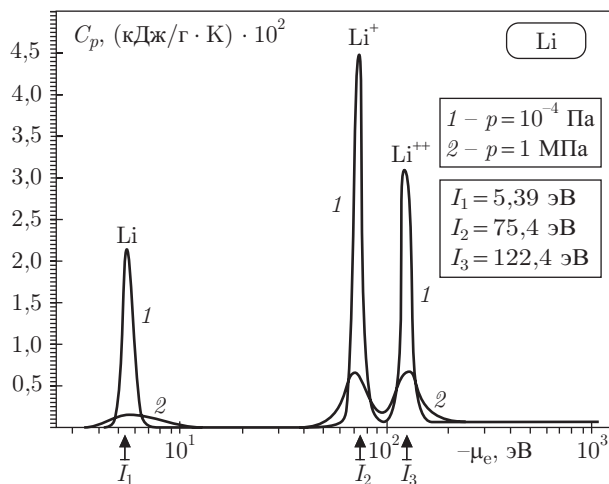


Рис. 14. Изобарическая теплоёмкость плазмы лития как функция химического потенциала электрона (со знаком минус). (рис. из [22] [39]). Обозначения: 1, 2 — изобары; Стрелки — элементы энергетической шкалы лития — потенциалы ионизации: I_1 , I_2 , I_3 . Расчёт в пренебрежении вкладом равновесного излучения (код «SANA-IV» [26], см. также раздел III в настоящем томе)

дельная структура уравнений состояния и дифференциальных характеристик в диапазоне значений химического потенциала, соответствующем характерным энергиям связи молекул, в принципе очень близка, а в некоторых моментах даже идентична, описанной выше предельной структуре, описывающей поэтапную рекомбинацию (см. рис. 12–17, 3, 4). Это означает, что предельной формой элементов уравнений состояния так же являются скачки («ступени», см. рис. 12–13), а для дифференциальных характеристик — δ -образные пики (или провалы) (см. рис. 14–15, 5, 7). Специфика квазинепрерывного спектра энергий возбуждения внутримолекулярного движения находит своё отражение в ином, более сильном сглаживании обсуждаемой предельной ($T \rightarrow 0$) структуры молекулярных газов под действием конечной температуры и эффектов неидеальности. Это показано на рис. 16–17 на примере молекулярного водорода. Характер сглаживания с ростом температуры ступеньки, соответствующей при $T = 0$ диссоциации молекулы водорода H_2 , иной нежели приведённая для сравнения на том же рисунке ступенька, соответствующая ионизации атома водорода. И, наконец, как и ранее, в обширной области газовой плазмы конечной температуры термодинамика низкотемпературной молекулярной плазмы воспроизводит эту предельную ступенчатую структуру уравнений состояния и соответствующую δ -образную структуру дифференциальных термодинамических характеристик, «размытую» за счёт

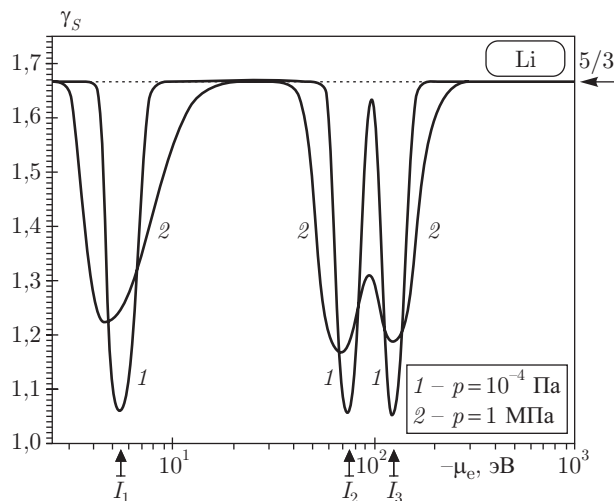


Рис. 15. Эффективный показатель изоэнтропии $\gamma_s \equiv -(\partial \ln p / \partial \ln V)_s$ плазмы лития как функция химического потенциала электрона (со знаком минус). (рис. из [22, 39]). Отмечено идеально-газовое значение: $\gamma_s \equiv 5/3$. Остальные обозначения — как на рис. 14

температурных эффектов, а также за счёт эффектов неидеальности (см. рис. 1–11).

IX.1.2.7. Термодинамика газо-плазменных химических смесей при $T \sim 0$. Всё сказанное выше о предельной структуре низкотемпературной электрон-ион-атомно-молекулярной плазмы одного химического элемента остаётся справедливым и в случае низкотемпературной плазмы химических соединений с той разницей, что «энергетическая шкала» состояний из одномерной $[-I_z \leq \mu_e \leq (\mu_e)_{\text{насыщение}}]$ становится двумерной (трёх-, четырёх- и т.д.) мерной «энергетической плоскостью» в зависимости от стехиометрической размерности рассматриваемой химической смеси. Многомерность задачи, и соответствующее увеличение номенклатуры возможных связанных ионных, атомных и молекулярных комплексов, составленных из разных химических элементов, усложняет предельную структуру термического и калорического уравнений состояния, а также дифференциальных термодинамических характеристик, описывающих термодинамику газовой плазмы в пределе $T \rightarrow 0$, но не меняет её принципиальную сущность. На смену одномерной «лестнице ионизации» в уравнениях состояния (рис. 12–15) приходят более сложные пространственные структуры, лежащие «над» гиперплоскостью химических потенциалов базовых химических элементов (скажем, μ_{Li} и μ_H в газовой смеси, составленной из электронов, ионов, атомов и молекул лития и водорода. Соответственно,

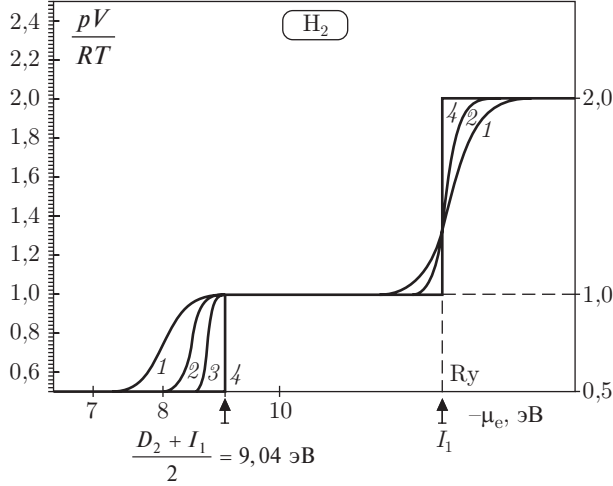


Рис. 16. Термическое уравнение состояния плазмы водорода в ХМП-пределе. Зависимость фактора сжимаемости, $pV/(RT)$, от химического потенциала электрона (со знаком минус). Обозначения: 1, 2, 3 — изотермы $T = 4000$ К; 2000 К, 1000 К, соответственно; 4 — предельная изотерма $T = 0$ К («холодная кривая»); Стрелки — элементы энергетической шкалы водорода: I_1 — потенциал ионизации; $(D_2 + I_1)/2$ — граница диссоциации водорода $\{(\mu_e)^0 \approx -9,04$ эВ}. (Расчёт в пренебрежении вкладом равновесного излучения (код «SANA-IV» [26]). (Рис. из [41, 22]))

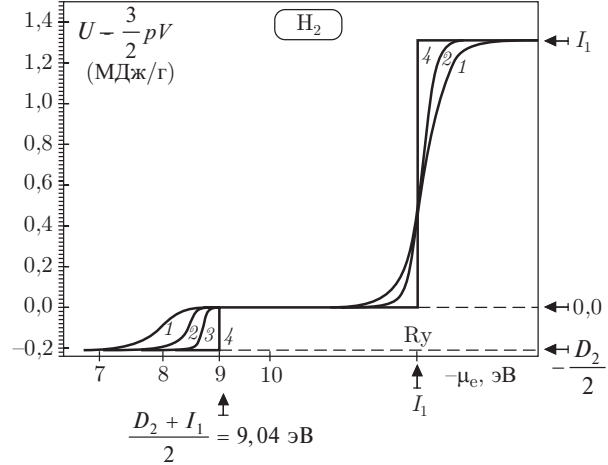


Рис. 17. Калорическое уравнение состояния плазмы водорода в ХМП-пределе. Зависимость комплекса $U - 3pV/2$ (половина средней потенциальной энергии системы протонов и электронов) от химического потенциала электрона (со знаком минус). Обозначения: 1, 2, 3 — изотермы $T = 4000$ К; 2000 К, 1000 К, соответственно; 4 — предельная изотерма $T = 0$ К («холодная кривая» газо-плазменного состояния [41]); Стрелки — элементы энергетической шкалы водорода: I_1 — потенциал ионизации; $(D_2 + I_1)/2$ — граница диссоциации водорода $\{(\mu_e)^0 \approx -9,04$ эВ}. (Расчёт в пренебрежении вкладом равновесного излучения (код «SANA-IV» [26]). (Рис. из [22]))

на смену одномерному «термодинамическому спектру» дифференциальных термодинамических характеристик (рис. 16–17) плазмы одного химического элемента приходят более сложные δ -образные пространственные структуры над указанным выше участком гиперплоскости химических потенциалов, соответствующим «газовому» состоянию плазмы химической смеси при $T = 0$. Теория таких структур практически не разработана.

IX.1.2.8. ХМП-предел как нулевое приближение химической модели плазмы. С точки зрения строгой теории термодинамики плазмы представляется существенным то обстоятельство, что обсуждаемая в данном разделе предельная структура термодинамических зависимостей газовой плазмы в ХМП-пределе (вся в комплексе) соответствует нулевому приближению в незавершённой процедуре строгого обоснования химической модели плазмы, как систематического разложения по зависящему от температуры малому параметру $[\lambda \sim \exp\{-\text{const}/T\}]$ при постоянном значении химического потенциала плазмы. Следует подчеркнуть, что предметом точного количественного обоснования при этом является отличие термодинамических функций плазмы для $T > 0$

от нулевого приближения («лестницы ионизации», $T = 0$) сразу во всём диапазоне значений «энергетической шкалы» химического потенциала, охватывающем все стадии последовательной рекомбинации и молекулообразования, начиная от первой рекомбинации электрон-ядро, и кончая границей конденсации газо-плазменной фазы при $T \rightarrow 0$ в конденсированную фазу. Широко распространённый сегодня традиционный подход [42, 43, 44] и др. (см. подробнее разделы I, II настоящего тома и [30]) оперирует с модификацией для случая кулоновской системы разложения по степеням активности при постоянной (ненулевой) температуре. При этом в силу фактической ограниченности такого подхода решением лишь парной задачи (фактическая невозможность точно вычислить в точном квантовом разложении члены порядка выше $\zeta^{5/2}$) ограничивает строгие результаты такого подхода окрестностью зоны атомизации для электрон-протонной плазмы (водорода), и зоны старшей рекомбинации (ядро плюс электрон) для плазмы других элементов. Подчёркнём ещё раз, что предметом обсуждаемого здесь варианта строгой теории плазмы должны быть все стадии ионизации и молекулообразования одновременно.

Проблема корректного обоснования химической модели плазмы. Исходное нулевое приближение — идеально-газовая система ядер и электронов. Цель исследования — теоретический «вывод» химической модели плазмы в рамках *ab initio* подхода («физической модели») т.е. строгий переход к смеси «свободных» ионов (полностью или частично ионизованных), электронов, атомов, молекул (двух- и многоатомных), молекулярных ионов (положительных и отрицательных) и т.д. вплоть до кластеров, макромолекул, и даже микрочастиц (так называемая «пылевая» [10] или КДФ-плазма [45]).

Традиционный подход к решению указанной задачи состоит в анализе асимптотического разложения по степеням активности ($z = \exp\{\mu/kT\}$) для этой системы в пределе ($z \rightarrow 0$) при фиксированном значении температуры, что равносильно в терминах химического потенциала пределу $\mu_e, \mu_i \rightarrow -\infty$:

$$\beta p(\zeta, T) = \{\beta p(\zeta)\}^{\text{id}} + \Delta^{\text{ring}}(\zeta, T) + \zeta^2 B_2(\zeta, T) + \zeta^{5/2} B_{5/2}(\zeta, T) + \dots + B_k(\zeta, T) + B_{k+1}(\zeta, T) + \dots, \quad (34)$$

$$\frac{B_{k+1}(\zeta, T)}{B_k(\zeta, T)} \rightarrow 0, \quad \zeta \rightarrow 0, \quad \mu \rightarrow -\infty, \quad T = \text{const.}$$

Нетрадиционный подход к решению указанной задачи состоит в анализе полученного из (34) исходного модифицированного асимптотического разложения по некоторой системе функций, зависящей от активности ($z = \exp\{\mu/kT\}$) и температуры, но в *ином пределе*: а именно, в пределе $T \rightarrow 0$, но теперь уже при фиксированном (конечном) значении химического потенциала ($\mu_e, \mu_i = \text{const}$):

$$Y(z, T) = Y_0(\mu) + Y_1(\mu, T) + Y_2(\mu, T) + \dots + Y_k(\mu, T) + \dots + Y_{k+1}(\mu, T) + \dots, \quad (35)$$

$$\frac{Y_{i+1}(\mu, T)}{Y_i(\mu, T)} \rightarrow 0, \quad (T \rightarrow 0; \mu = \text{const}).$$

При этом нулевым приближением модифицированного разложения (35) служит обсуждаемая выше предельная структура термодинамических зависимостей газовой плазмы при $T = 0$ («лестница ионизации» рис. 12–17), т.е. член $Y_0(\mu)$ в представлении (35).

В этой связи следует указать популярное в астрофизических приложениях приближение, соответствующее обсуждаемому ХМП-пределу, не имеющее устоявшегося названия, и иногда называемое «приближением САХА». Это приближение идеальной смеси ядер, электронов, ионов и атомов в основном состоянии. То есть речь идёт о простей-

шей идеально-газовой схеме расчёта, использующей для атома и ионов традиционную форму статсуммы с включением только члена, учитывающего вклад основного состояния. Предельно простое в вычислительном отношении, это приближение оказывается не только полезным методически, но и в ряде случаев удовлетворительно точным для описания термодинамики низкотемпературной газовой плазмы в реальных ситуациях. (Приближение САХА можно расширить, включив него молекулы также в основном состоянии.) Можно предположить, хотя это и не является строго доказанным, что в ХМП-пределе приближение САХА является *асимптотически точным* по параметру $\lambda \sim \exp\{-\text{const}/T\}$ в пределе $\lambda \rightarrow 0$. Проблема построения обсуждаемого выше модифицированного варианта систематической теории, включающей в себя (помимо лестницы ионизации, как нулевого элемента) как приближения Саха, так и асимптотически точные (по λ) поправки, отражающие как вклад возбуждённых состояний всех связанных комплексов, так и влияние поправок, описывающих эффект плазменной неидеальности, т.е. точный вид разложения (35), в настоящее время не завершена.

IX.1.3. Комплексное описание термодинамики вещества при $T \sim 0$

Показанная на рис. 12–17 замечательная структура термодинамических зависимостей газовой плазмы в ХМП-пределе, как функции от более адекватного в этом пределе управляющего параметра — химического потенциала электрона (либо атома и др.) позволяет обобщить и сделать более содержательными ряд физических характеристик, равно относящихся, как к газовому, так и к конденсированному состоянию вещества. Прежде всего, это касается возможности нового представления так называемой «холодной кривой» вещества (нулевой изотермы $T = 0$) (см. ниже). Кроме того это также относится к условию границы конденсации газо-плазменного состояния вещества и характеристикам метастабильных ветвей нулевой изотермы (как газовой, так и конденсированной). И наконец, выбранная форма позволяет по-новому взглянуть на широко используемое сравнение полос ионизации и молекулярных превращений вещества с так называемыми «размытыми» фазовыми переходами.

IX.1.3.1. Граница конденсации плазмы при $T \rightarrow 0$. Термодинамика как газовой плазмы, так и самого фазового перехода (конденсации) в пределе $T = 0$ заметно упрощаются, что позволяет получить простую и лаконичную форму условия границы энергетической шкалы вещества в терминах обсуждаемого управляющего параметра — химического потенциала электрона (атома, молекулы и т.д.) Величина химического потенциа-

ла атома в обсуждаемом пределе стремится к пределу — табличной величине энергии сублимации на один атом $\varepsilon \equiv \Delta_s H^0/N$. Вместе с тем условие идеальности насыщенных паров приводит к равенству химических потенциалов иона и электрона. Вместе с условием ионизационного равновесия (уравнением Саха) это позволяет получить желаемое выражение.

Граница сублимации ($A_{\text{газ}} \leftrightarrow A_{\text{solid}}$)

$$\mu_a^{(0)} \rightarrow \varepsilon \equiv -\Delta_s H^0/N, \quad (36)$$

$$\mu_e \rightarrow \mu_e^{(0)}; \mu_i \rightarrow \mu_i^{(0)} \quad (T \rightarrow 0), \quad (37)$$

$$\mu_e^{(0)} - \mu_i^{(0)} \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0), \quad (38)$$

$$\mu_e^{(0)} + \mu_i^{(0)} = \mu_a^{(0)} - I_1 \quad (T \rightarrow 0), \quad (39)$$

$$\mu_e = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_s H^0}{N} + I_1 \right) \quad (T \rightarrow 0). \quad (40)$$

IX.1.3.2. Равновесный состав газовой фазы в пределе $T \rightarrow 0$. Расположение индивидуальных энергетических характеристик вещества в виде специфической структуры, введённой выше и названной «энергетической шкалой вещества», позволяет достаточно наглядно проиллюстрировать заранее неочевидное свойство насыщенного газо-плазменного состояния в пределе $T \rightarrow 0$: предельный ионно-атомно-молекулярный состав насыщенных паров рассматриваемого вещества. Дело в том, что в обсуждаемом пределе стремятся к нулю одновременно и температура и плотность. Согласно законам химического и ионизационного равновесия первое обстоятельство способствует комплексообразованию: ионы \rightarrow атомы \rightarrow двухатомные молекулы \rightarrow многоатомные молекулы. Напротив, второе обстоятельство ($\rho \rightarrow 0$) способствует прямо противоположному процессу. Результирующее предельное состояние насыщенного пара является условным пределом. В подавляющем большинстве случаев ответ кажется очевидным: в молекулярных газах типа H_2 , N_2 , O_2 и т.д. равновесные пары при $T \rightarrow 0$ должны состоять из молекул H_2 , N_2 , O_2 и т.д. В сложных молекулах типа NH_3 , UF_6 , SF_6 и т.д. пары при $T \rightarrow 0$ состоят из этих же самых молекул. Наконец, для жидких металлов принято считать, что в пределе $T \rightarrow 0$ пары имеют атомарный состав. Из анализа рассмотренной выше «энергетической шкалы» вещества (см. табл. 1) следует, что состав пара при $T \rightarrow 0$ определяется конкуренцией между энергией сублимации вещества, с одной стороны, и потенциалом ионизации атома, либо энергией комплексообразования молекулы рассматриваемого вещества, с другой. Вопрос состоит в том, не существует ли такого вещества (предположительно металла) соотношения энергетических характеристик которого таково, что в пределе $T \rightarrow 0$ термодинамически выгодным

будет ионизованное состояние насыщенных паров. Расположение базисных точек сублимации и ионизации на энергетической шкале вещества (см. табл. 1) для известных металлов отвечает на этот вопрос отрицательно. Вместе с тем в общем случае произвольных веществ вопрос остаётся открытым.

IX.1.3.3. «Полосы» ионизации и диссоциации как «размытые» фазовые переходы. Показанная на рис. 3, 4 и 12–17 структура газовой части термодинамических зависимостей в ХМП-пределе позволяет сделать более содержательным широко распространённое в литературе сравнение процессов ионизации и диссоциации с так называемыми «размытыми» фазовыми переходами. Из анализа показанной на этих рисунках ситуации в пределе $T \rightarrow 0$ следует, что оба феномена действительно становятся качественно идентичными, будучи изображёнными в ХМП-пределе в соответствующих координатах в виде комплекса $pV/(RT)$ или в виде внутренней энергии как функции химического потенциала. В частности это непосредственно следует из рис. 18 и 19.

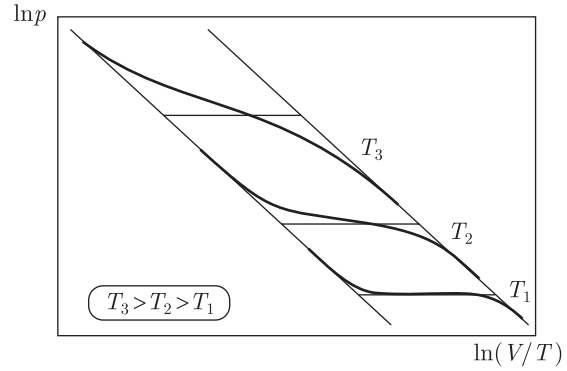


Рис. 18. Ионизация как «размытый фазовый переход» (схематично)

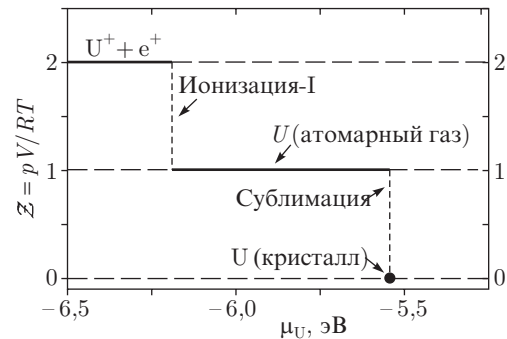


Рис. 19. Ионизация и фазовый переход (сублимация) в пределе $T = 0$. Обобщённая «холодная кривая» уравнения в газо-плазменном состоянии (рис. из [41])

В контексте настоящего обсуждения принципиальным является обязательное и явное присутствие в традиционном представлении холодной кривой нефизического участка, соответствующего гипотетическому, произвольно расширенному, состоянию вещества. Недостаток использования такого объекта связан с тем, что описываемое этим участком холодной кривой состояние является термодинамически абсолютно неустойчивым $\{(\partial p/\partial \rho)_T < 0\}$ лишено физического смысла.

IX.1.3.4. Обобщённое представление комплексной «холодной кривой» (изотермы $T = 0$). Показанная на рисунках 12–17 замечательная структура термодинамических зависимостей газовой плазмы в ХМП-пределе, как функции от более адекватного в этом пределе управляющего параметра — химического потенциала электрона (либо атома и др.) позволяет обобщить и сделать более содержательными ряд физических характеристик, равно относящихся, как к газоплазменному, так и к конденсированному состоянию вещества. Прежде всего это относится к так называемой «холодной кривой» вещества (изотерме $T = 0$). Последняя относится к числу фундаментальных термодинамических характеристик любого вещества и играет важную роль в традиционном аппарате теоретического описания термодинамики плотного и горячего вещества («warm dense matter»). Помимо общезначимой ценности «холодной кривой» имеет большое прикладное значение, являясь важнейшей составной частью многочисленного семейства так называемых «широкодиапазонных» уравнений состояния, либо полностью полуэмпирических [46, 47, 48, 49] и др., либо соединяющих какой-либо вариант строгого микроскопического описания, например, в рамках модели ячеек Вигнера–Зейтца [28], или же в рамках «химической модели плазмы» (например, [26]) — с эмпирической «холодной кривой» вещества (см., например, [29] и [50]). Существенно, что в рамках описываемой традиции параметром «холодной кривой» является плотность вещества ρ (либо безразмерная комбинация — так называемая степень сжатия $\sigma \equiv \rho/\rho_0$, где ρ_0 — плотность вещества в «нормальном» состоянии (т. е. плотность при $p = 0$ и $T = 0$ К. На рис. 20 представлена типичная холодная кривая ($U(\rho|T = 0)$) для безассоциативной модельной системы — однокомпонентной плазмы ионов на однородно-сжимаемом компенсирующем фоне [51].

Выбор химического потенциала плазмы в качестве управляющего параметра позволяет провести естественное обобщение «холодной кривой» вещества (изотермы $T = 0$ для внутренней энергии $U(\rho)$), объединив вместе две её на сей раз содержательные и лишённые неточного толкования ветви: традиционную ветвь, соответствующую

участку сжатия холодного ($T = 0$) конденсированного состояния, преобразованную во внутреннюю энергию, как функцию химического потенциала, $U(\mu_a)$, и нетрадиционную ветвь, соответствующую обсуждаемой здесь газоплазменной части («лестнице ионизации»). Подчеркнём, что во-первых, та-

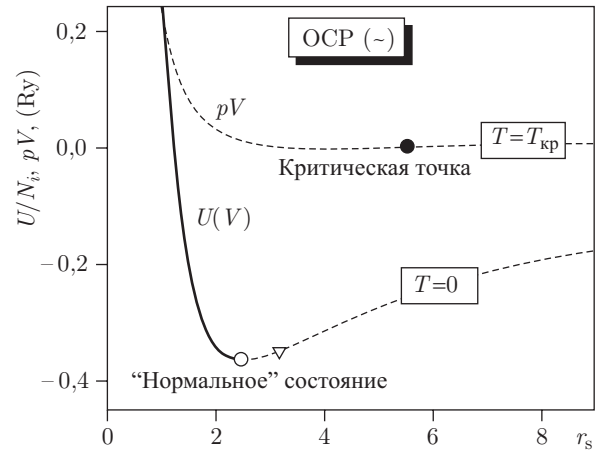


Рис. 20. Нулевая и критическая изотермы в модифицированной модели однокомпонентной плазмы ионов на однородно-сжимаемом фоне идеального ферми-газа электронов — ОСП(∼) (см. IX.3.1). «Холодная кривая» (изотерма $T = 0$) в традиционном представлении, как внутренняя энергия U в зависимости от объёма, как аргумента использован пропорциональный корню из удельного объёма так называемый параметр Бракнера электронов «фона» r_s ($r_s \equiv a/a_v \equiv (4\pi n/3)^{-1/3}/a_v$; a_v — боровский радиус электрона). Обозначения: полый кружок — нормальное состояние ($T = 0$, $p = 0$); треугольник — граница растянутого (метастабильного) кристалла (спинодаль: $(\partial p/\partial V)_T = 0$); сплошная кривая — сжатый кристалл; штрихпунктир — нефизичный участок «холодной кривой». Критическая изотерма ($kT = kT_c \approx 0,65$ эВ) перехода газ–жидкость: комплекс pV как функция от величины r_s . Обозначения: сплошной кружок — критическая точка перехода газ–жидкость. (Рис. из [41])

кая комбинированная единая «холодная кривая» может быть естественно дополнена двумя метастабильными ветвями, соответствующими расширенному кристаллу со стороны конденсированных состояний, и «переохлаждённому» (в действительности — пережатому при $T = 0$) пару — с противоположной, газовой стороны. А во-вторых, по сравнению с традиционным представлением нулевой изотермы, $U(\rho)$, новая единая комплексная холодная кривая не содержит показанной пунктиром на рис. 20 некорректной части, соответствующей термодинамически абсолютно неустойчивым состояниям, где нарушается условие термодинамической устойчивости: $[\partial U(\rho)/\partial \rho]_T \geq 0$. В качестве

примера на рис. 21 приведена такая единая «холодная кривая» для урана.

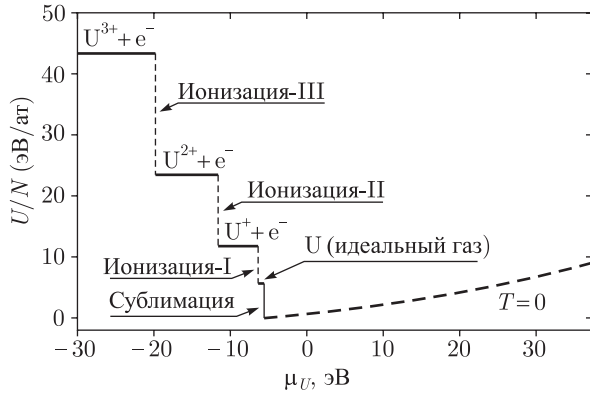


Рис. 21. Единая «холодная кривая» для конденсированного и газо-плазменного состояний урана в форме внутренней энергии U/N (эВ/ат) как функции от атомарного химического потенциала μ_U . Показана газо-плазменная часть («лестница» ионизации и сублимации) дополненная энергией сжатого кристалла (последняя пересчитана с использованием аппроксимации УРС [52])

IX.2. Коррекция экстраполяционных свойств моделей неидеальности

В качестве одного из возможных решений проблемы неидеальности в области термодинамики неидеальных кулоновских систем в начале 70-х был сформулирован подход (Иосилевский, Грязнов, 1971) продиктованный, прежде всего реальными запросами энергично проводившихся в то время разработок ряда перспективных энергоустройств, прежде всего так называемого «газофазного» ядерного реактора и многочисленных устройств на его основе [24, 53, 25]. Принципиальной особенностью указанных проектов, определявшей специфику запросов к аппарату расчётно-теоретического сопровождения, был чрезвычайно высокий (по тем временам) уровень энерго- и динамической напряжённости рабочих сред в этих объектах ($T \sim 10^3\text{--}10^5$ К, $p \sim 10^2\text{--}10^3$ атм.). Положение усугублялось тем обстоятельством, что необходимость описания термодинамики чистых веществ была скорее исключением, чем правилом. Следствием этого явилось то, что состояние сильно неидеальной одно- или многократно ионизированной плазмы (СНП) как правило, сложного химического состава становилось центральным для всего семейства рабочих сред большинства обсуждаемых энергоустройств. По своей номенклатуре это семейство включало широкий спектр элементов — от урана

до водорода (включая СНП широкого круга металлов), а также их смеси, эвтектики (К-Na, U-K-Na и др.) и химические соединения — оксиды, фториды, гидриды и т. д. (UO_2 , UF_6 , $\text{LiH}\dots$)

IX.2.1. Базовый подход

Основу обсуждаемого подхода [51] для решения поставленной задачи (и продиктованного её особенностями) составлял сознательный отказ от попыток повысить асимптотическую точность известных в то время плазменных приближений. Вместо этого основной акцент был сделан на точном выполнении ряда общих соотношений (ограничений), справедливость которых не связана с условием слабой неидеальности плазмы. Предполагалось, учитывая опыт, накопленный в теории простых жидкостей (см., например, [1]) т. е. неплазменной неидеальности, что именно этот хорошо зарекомендовавший себя приём, не повышая формальной асимптотической точности учтённых членов разложения по параметру неидеальности, приведёт к эффективной взаимной компенсации среди отброшенных членов.

Основу указанного набора точных соотношений составляли три их источника.

1. Следствия дальнего действия характера кулоновского потенциала, приводящего к справедливости в условиях плазмы (так называемых «условий локальной электронейтральности»; см., например, [54]) ряда интегральных соотношений, наложенных на корреляционные функции плазмы и играющих роль «нормировочных» условий (соотношений). Физический смысл «условий локальной электронейтральности» состоит в требовании, чтобы полный заряд так называемого «экранирующего облака» (включая его полный дипольный и квадрупольный моменты) был в точности равен (со знаком минус) полному заряду экранируемой этим «облаком» частицы (или системы частиц) независимо от степени неидеальности плазмы.

2. Соотношения, являющиеся следствием однородности кулоновского потенциала. Самым известным из них является точная связь между средней потенциальной и кинетической энергиями равновесной кулоновской системы частиц и давлением и внутренней энергией этой системы:

$$U = U_k + U_p, \quad (41)$$

$$3pV = 2U_k + U_p. \quad (42)$$

3. Знакопостоянство величин, имеющих физический смысл вероятности. Прежде всего это относится ко всем S -частичным корреляционным функциям плазмы.

Помимо трёх указанных источников, дающих инструменты для коррекции асимптотических (т. е. справедливых в пределе $\Gamma \rightarrow 0$) приближений, есть четвёртый, используемый для проверки

и оправдания полученных результатов. Это набор точных следствий общего условия устойчивости термодинамического равновесия, справедливых для любых неидеальных систем. Прежде всего к числу таких условий относится неравенство Гиббса-Боголюбова (см., например, [55]) Точнее, это семейство неравенств, выражающих свойство выпуклости термодинамических потенциалов относительно интенсивных термодинамических переменных. Эти условия требуют достаточно «жёсткой» зависимости термодинамических функций от потенциала межчастичного взаимодействия, рассматриваемого формально в качестве дополнительной термодинамической переменной. В простейшем варианте это условие наложено на зависимость от так называемые «константы связи» $\lambda \{ \Phi(\lambda, \mathbf{r}) \equiv \lambda \Phi(\mathbf{r}) \}$, вариация которой равносильна «линейному включению» взаимодействия. На языке геометрических терминов неравенство Гиббса-Боголюбова требует выпуклости любого термодинамического потенциала как функции константы связи. В кулоновской системе $\lambda \equiv e^2$, и для свободной энергии $F(T, V, N|\lambda)$ должно выполняться соотношение

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T, V, N} \leq 0 \rightarrow \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial (e^2)^2} \right\}_{T, V, N_i, N_e} \leq 0. \quad (43)$$

IX.2.2. Модельная проверка эффективности подхода

Как подчёркивалось в начале данного параграфа, эффективность любого теоретического подхода в решении проблем, связанных с собственно кулоновской неидеальностью (вне проблем, связанных с образованием новых эффективных частиц — связанных комплексов) может пройти предварительную проверку на семействе безассоциативных моделей, наиболее известной из которых является модель классической однокомпонентной плазмы ОСП.

IX.2.2.1. Модель классической однокомпонентной плазмы (ОСП). Проверка метода в диапазоне $\Gamma \sim 1$. Термодинамика ОСП на сегодняшний день является достаточно хорошо изученной (например, [5, 7, 56]), благодаря эффективному применению для модели методов «прямого» численного моделирования (Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), см. [57] и раздел [11]). В силу соображений размерности все безразмерные термодинамические величины, описывающие эффект неидеальности, и прежде всего поправка к свободной энергии, являются однопараметрическими функциями параметра

неидеальности Γ (или Γ_D):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F(N, V, T)}{NkT} &= f(\Gamma), \\ \Delta \frac{U}{NkT} &= \frac{3\Delta p}{nkT} = \varepsilon(\Gamma), \\ \frac{\Delta \mu}{kT} &= f(\Gamma) + \frac{\varepsilon(\Gamma)}{3}. \end{aligned} \quad (44)$$

Сформулированный выше базовый подход [51] в приложении к модели ОСП выражается следующим образом.

А. Приближение строится на языке единственной определяющей задачу парной («бинарной») корреляционной функции $F_2(r)$, выбор которой полностью определяет термодинамику системы:

$$\frac{\Delta U}{NkT} = \frac{3\Delta p}{nkT} = -n \int [F_2(r) - 1] \frac{e^2}{r} d\mathbf{r}.$$

В. Любое асимптотическое (по Γ_D) приближение, также сформулированное на языке корреляционных функций (а не итоговых термодинамических поправок) может быть скорректировано в рамках этого подхода при помощи единого приёма. Для этого в качестве исходной величины используется *функциональная форма* бинарной корреляционной функции (БКФ), даваемой этим приближением в пределе $\Gamma_D \ll 1$.

С. Параметры этой БКФ корректируются так, чтобы выполнялись следующие соотношения:

С1. Условие положительности бинарной корреляционной функции (БКФ) $F_2(r)$:

$$F_2(r) > 0. \quad (45)$$

С2. Условие экспоненциальности, ограничивающее величину БКФ при $r \rightarrow 0$:

$$F_2(r) \sim \exp\{-\beta\Phi(r)\} \quad (r \rightarrow 0). \quad (46)$$

С3. Условие локальной электронейтральности (или условие «нулевого момента» [54]):

$$\int [F_2(x) - 1] x^2 dx = -\Gamma_D \equiv \frac{e^2}{kTr_D} \quad \left(x \equiv \frac{r}{r_D} \right). \quad (47)$$

С4. Условие полного экранирования (условие «второго момента» [54]):

$$\int [F_2(x) - 1] x^4 dx = -6\Gamma_D. \quad (48)$$

Ряд простейших приближений, включая обычное дебаевское приближение, даёт корреляционную функцию в линеаризованной форме:

$$F(x) = 1 - \frac{\exp(-Ax)}{Bx}, \quad (49)$$

где A и B соответствующие функции от Γ_D . Обычному дебаевскому приближению (LDH) соответствует выбор $A = 1$ и $B = \Gamma_D^{-1}$. В модификациях дебаевского приближения (например, [58]) величи-

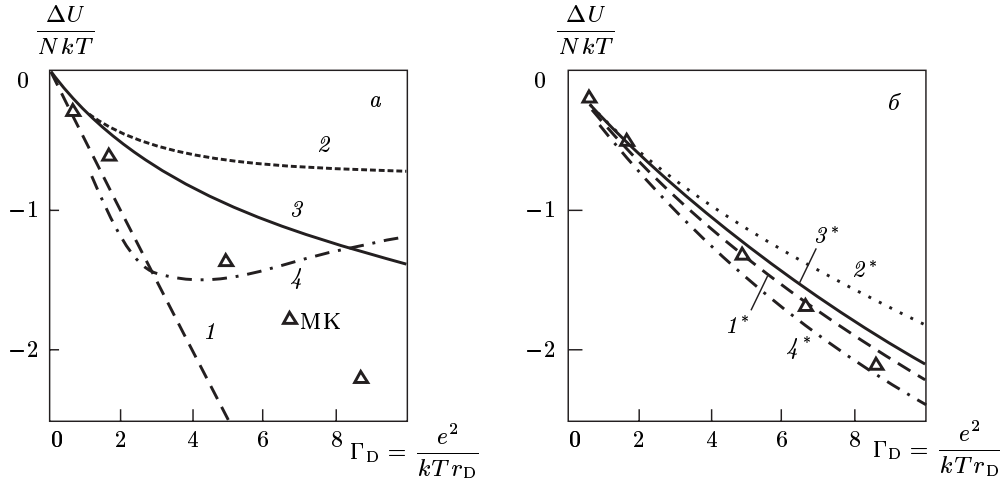


Рис. 22. Уравнение состояния однокомпонентной модели плазмы (ОСР). Асимптотические приближения до (а) и после (б) коррекции с целью одновременного выполнения соотношений (45)–(48) (рис. из [26]): 1, 2 — кольцевое (дебаевское) приближение в $\{N, V, T\}$ и $\{\mu, V, T\}$ — ансамблях; 3 — нелинейное («лестничное») дебаевское приближение $F(r) = \exp\{-(e^2/(kTr)) \cdot \exp(-r/r_D)\}$; 4 — приближение [58]; МК — расчёт методом Монте-Карло [59]

ны $A(\Gamma_D)$ и $B(\Gamma_D)$ представляются в виде асимптотического разложения по степеням Γ_D и $\ln \Gamma_D$. Известно, что в линейаризованной форме (49) очевидно нарушается условие (45) на близких расстояниях, но при этом выполняются условия электронейтральности (47) и (48). Стандартной модификацией линейаризованного приближения LDH является переход к нелинейной форме (50) с теми же значениями величин $A(\Gamma_D)$ и $B(\Gamma_D)$, что и в приближении LDH («лестничное» приближение):

$$F(x) = \exp \left\{ -\frac{\exp(-Ax)}{Bx} \right\}. \quad (50)$$

Это позволяет автоматически выполнять условия (45) и (46), однако при этом нарушаются условия локальной электронейтральности (47) и (48). Простейший выход из создавшегося положения даёт коррекция, обеспечивающая одновременное выполнение условий (45)–(47). В результате такой коррекции (Иосилевский, 1972; см. также [60]) известное приближение Дебая–Хюккеля (LDH) с $A = 1$ и $B = \Gamma_D^{-1}$ принимает следующий вид (обозначение — LDH-C):

$$F_2(x) = \begin{cases} 1 - \frac{R}{x} \exp(R - z), & x \geq R, \\ 0, & x \leq R, \end{cases} \quad (51)$$

$$(R \equiv \sqrt[3]{1 - 3\Gamma_D} - 1 \sim \Gamma_D, \text{ при } \Gamma_D \ll 1).$$

Для внутренней энергии это эквивалентно простому соотношению

$$\frac{\Delta}{NkT} = \frac{3\Delta p}{nkT} = -\frac{1}{4}[(1 + 3\Gamma_D)^{2/3} - 1]. \quad (52)$$

Этот результат совпадает с обычным дебаевским приближением в пределе слабой неидеальности, но имеет радикально отличную, «квазикристаллическую» ($\sim n^{1/3}$) асимптотику в противоположном пределе сильной неидеальности ($\Gamma \gg 1$):

$$\frac{\Delta U}{NkT} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\Delta U}{NkT} \right)_{\text{LDH}} = -\frac{\Gamma_D}{2} \sim n^{1/2}, & \text{при } \Gamma_D \ll 1, \\ -\frac{3\Gamma}{4} \sim n^{1/3}, & \text{при } \Gamma_D \gg 1. \end{cases} \quad (53)$$

Данный пример отражает общую картину: уже простейшая коррекция с учётом приближений C1–C4, применимых при $\Gamma_D \ll 1$, не меняя их асимптотики в этой области, заметно повышает их точность (на уровне суммарных термодинамических функций) в области $\Gamma_D \geq 1$ [51]. Это показано на рис. 22–24, где представлены четыре приближения до и после коррекции, аналогичной вышеописанной в сравнении с принятыми за эталон результатами расчёта методом Монте-Карло:

- линейаризованное приближение Дебая–Хюккеля (LDH) и (DH);
- нелинейное «лестничное» дебаевское приближение (exp-LDH);
- приближение, асимптотически учитывающее зависимость радиуса экранирования от Γ_D [58, 67];
- так называемое «дебаевское приближение большом каноническом ансамбле» [68].

Рассматривая более сложные в сравнении с вышеприведёнными приближениями следует подчеркнуть, что выполнение тех же, по существу, условий (45)–(48) составляет основу так называ-

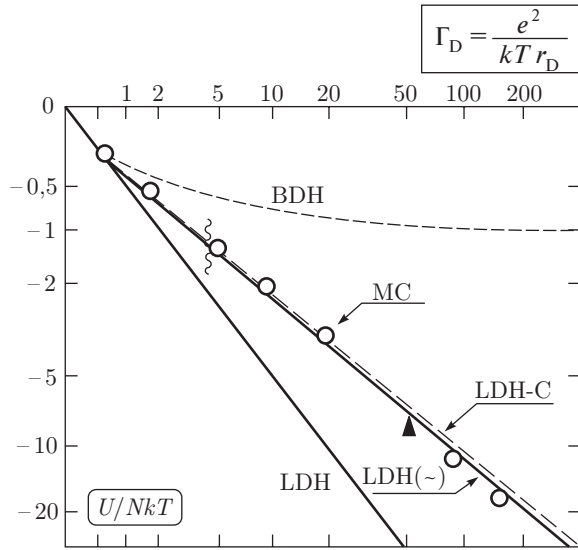


Рис. 23. Уравнение состояния однокомпонентной модели плазмы (ОСР). Коррекция асимптотических приближения с использованием соотношений (45)–(48) LDH, BDH-кольцевое (дебаевское) приближение в $\{N, V, T\}$ и $\{\mu, V, T\}$ — ансамблях; LDH-C и LDH(\sim) — скорректированные приближения: LDH-C — с монотонной БКФ (51), (52); LDH(\sim) — скорректированное приближение LDH с осциллирующей формой БКФ; кружки — результаты расчёта методом Монте-Карло [61]; волнистая линия — появление осцилляций в БКФ [61]

евого приближения «средних сфер» (MSA) [63]. Ещё более точное (вплоть до $\Gamma \sim 50$) описание не только уравнения состояния, но и БКФ, получается в рамках (также асимптотических по своей природе) интегральных приближений: «гиперцепного» (CHNC) [69, 65] и уравнения ББГИ [1] (см. раздел I). Подчеркнём, что в расчётах [63] выполнение (45)–(48) специально контролировалось, а в приближении CHNC условия (45)–(48) обязаны выполняться автоматически (см., например, [22]). Эта принципиальная особенность приближения CHNC отчётливо видна при специальном представлении этого приближения в виде двух зацепляющихся уравнений (1.24а и 1.24б в [9]) для бинарной корреляционной функции и двух сопутствующих ей бинарных величин: прямой корреляционной функции и «потенциала средней силы» (логарифма БКФ).

IX.2.2.2. Принудительная коррекция ошибок асимптотических приближений. В связи с последним замечанием поучителен пример одной из первых пионерских попыток [64] применить CHNC-приближение к плазме. Результат [64] оказался неудовлетворительным, что, по-

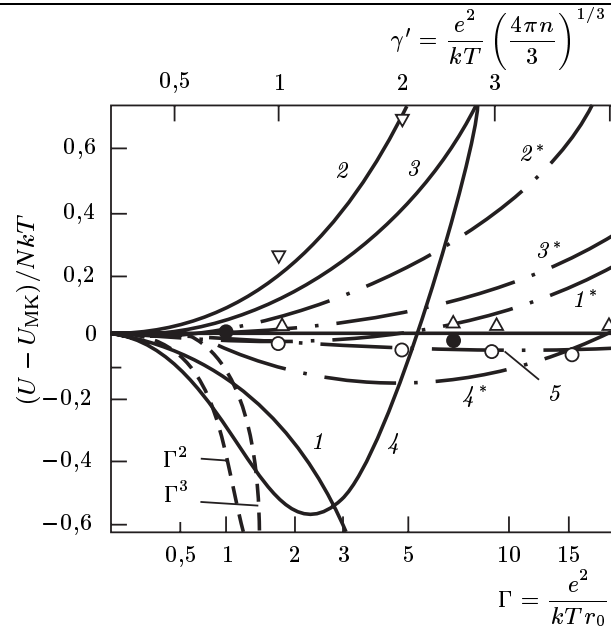


Рис. 24. Экстраполяционные свойства различных приближений в области сильной неидеальности однокомпонентной плазмы. (При сравнении использована аппроксимация результатов [59, 61]): Γ_D^2 и Γ_D^3 — асимптотические приближения с точностью до Γ_D^2 и Γ_D^3 в разложении $\Delta U/NkT$ по степеням Γ_D и $\ln \Gamma_D$ ([62, 58]); 1, 2, 3, 4 — см. рис. 22; 5 — «нормированное» приближение с осциллирующей формой $F_2(r)$ [26] [51]; \diamond — приближение MSA [63]; ∇ — некорректные расчёты в приближении CHNC (1963) [64] в сравнении с корректными результатами CHNC 1973 г. [65] (∇); \circ — решение уравнения ББГИ [66]

видимому, сказалось на энтузиазме дальнейших попыток применять CHNC к кулоновским системам. Когда же более поздние и более совершенные попытки применения CHNC-приближения для УРС модели ОСР(№) всё же были сделаны [69, 65], они дали результаты, очень хорошо совпадающие с результатами численного моделирования MC [59].

Явное нарушение условия электронейтральности в представленной в [64] корреляционной функции было отмечено в работах [60, 70]. Примечательно, что более детальный анализ показал тесную корреляцию нарушений в результатах [64] условий электронейтральности (47), (48) со знаком и значением итоговой ошибки в уравнении состояния (см. табл. 2). Соответственно, успех более поздних попыток применения приближения CHNC к модели ОСР [65] вполне закономерен.

Подводя итог представленному на рис. 22, 23, 24 сравнению, можно сделать главный вывод, состоящий в том, что конкретный способ нормировки менее важен, чем сам её факт. Проведённая коррекция заметно улучшает совпадение приближений друг с другом и с эталоном [61] даже тогда,

Таблица 2

Параметр неидеальности $\Gamma \equiv (Z^2 e^2 / kT) (4\pi n / 3)^{1/3}$	1/20	1/10	1/5	1/3	1,0
$\Gamma_D \equiv Z^2 e^2 / kT r_D$	0,019	0,055	0,155	0,333	1,73
$(U/NkT)_{(CHNC-1963)} [64]$		0,019			0,328
$\Im(0)^* \equiv (1/\Gamma_D)$	0,20	0,28	0,39	0,45	0,42
$\Im(0)^{**} \equiv (1/\Gamma_D) + (1/\Gamma_D)$	0,82	0,64	0,57	0,57	0,44
$(U/NkT)_{[64]}^{***} = (U/NkT)_{[64]} / \Im(0)^{**}$		0,029			0,74
$(U/NkT)_{(CHNC-1973)} [65]$		0,026			0,57
$(U/NkT)_{MC, [61]}$		0,026			0,58

* Нормировочный интеграл $\Im(0)$ от БКФ, обязанный согласно (47) быть равным единице. R — максимальное значение межчастичного расстояния приведённое в результатах CHNC-63 [64].

** Тот же интеграл с добавлением (коррекцией) недостающей части БКФ [64] по её граничному значению при $r = R$.

*** Корреляционная энергия работы [64] принудительно «исправленная» пропорционально ошибке в условии электронейтральности (47)

когда в последнем возникают осцилляции в корреляционной функции (волнистая линия на рис. 23), в то время как в нормированных приближениях типа (49), (50), (51) их нет. В то же время проводимую «стартовую» коррекцию асимптотических приближений можно развивать и далее, переходя к более совершенной, *осциллирующей* форме корреляционной функции [51]. Ценность требования одновременного выполнения С1–С4 заключается в частности и в том, что из этого требования немедленно следует важный вывод о том, что осцилляции в $F(x)$ обязаны наступить не позднее момента $\Gamma_D^* = (10)^{3/2}/3 \cong 10,5$. (Приближённый результат МК-моделирования — $\Gamma_D^* \cong 5$ ($\Gamma \cong 2$)). На рис. 24 приведены результаты одного из таких «нормированных» осциллирующих приближений для $F(r)$.

IX.2.2.3. Модель классической двухкомпонентной плазмы. Рассмотрим симметричную систему $2N$ заряженных частиц $\pm Z$ с аналитически гладким и конечным в нуле потенциалом взаимодействия (Глауберман и Юхновский) [19]):

$$\Phi_{\pm} = \pm \frac{(Ze)^2}{r} [1 - \exp(-\alpha r)], \quad (54)$$

$$\Phi_{\pm}(0) \equiv \pm \Phi_0 = \pm (Ze)^2 \alpha = \text{const}.$$

Преимуществом потенциала (54), вытекающим из его гладкости, является существование и положительность его фурье-образа. Последнее принципиально в свете требования термодинамической стабильности системы (см. [71]). Как следствие — возможность явно вычислить так называемый экранированный (квази-дебаевский) потенциал, играющий принципиальную роль в модернизации («пе-

ресуммировании») асимптотических разложений в плазменных моделях:

$$\Phi_{\pm}(r) \leftrightarrow \Phi_{\pm}^{\text{экp}}(r) = \pm A \frac{e^{-pr} - e^{qr}}{r}. \quad (55)$$

Здесь амплитуда A и обратные радиусы экранирования p, q — функции от параметра неидеальности (см. [19]).

Модель представляет особый методический интерес в окрестности так называемого ХМП-предела (низкие температуры и малые плотности, $kT \ll \Phi_+(0)$), когда модель имитирует характерную для неидеальной плазмы конкуренцию существования связанных комплексов и эффектов неидеальности «свободных» зарядов. Помимо сознательно «выключенных» квантовых эффектов модель имеет ещё одно (в свете возможности изучения указанной конкуренции) методическое преимущество. В модели при низких температурах ($kT \ll \Phi_+(0)$), по-видимому, полностью отсутствует фазовый переход газ–жидкость. Разрывы термодинамических функций отсутствуют, и весь эффект кулоновского притяжения исчерпывается образованием связанных комплексов («двойников») и неидеальностью свободных зарядов (см. [9]).

Согласно принятому подходу две корреляционные функции модели $F_{\pm}(r)$ принимаются в трёхпараметрической функциональной форме, даваемой справедливым в пределе слабой неидеальности «экранированным лестничным» приближением (с тремя константами $-\psi_0, \lambda$ и ω):

$$F_{\pm}(r) \equiv \exp\{\pm\psi(r)\} = \exp\left\{\pm\psi_0 e^{-\lambda r} \frac{\text{sh}(\omega r)}{\omega r}\right\}. \quad (56)$$

Выбор такой нелинейной формы автоматически обеспечивает выполнение условий С3 и С4 (см. выше). Фигурирующие в (56) константы ψ_0 ,

λ и ω (ω может быть мнимой) выбираются из следующих условий.

1. Нормировочное условие полного экранирования [54] (см. С4):

$$4\pi n \int (F_+ - F_-) r^2 dr = -1. \quad (57)$$

2. Точное термодинамическое равенство при $r \rightarrow 0$ так называемого «потенциала средней силы»: $\psi(r) \equiv kT \ln \{F_+(r)\}$, исходному потенциалу взаимодействия за вычетом эффективного снижения потенциала ионизации ΔI [26]:

$$\begin{aligned} \psi_0 &\equiv -\beta(\Phi_0 - \Delta I) = \\ &= -\beta \left\{ \Phi_0 - 4\pi n \int \Phi(r) [F_+ - F_-] r^2 dr \right\}, \quad (58) \end{aligned}$$

$$\Delta I = \Delta \mu_i + \Delta \mu_e.$$

3. Точное термодинамическое равенство при $r \rightarrow 0$ самой «средней силы», действующей между электронейтральной электрон-ионной парой, градиенту исходного электрон-ионного потенциала:

$$\left. \frac{d\psi_{\pm}(r)}{dr} \right|_{r=0} = \frac{d}{dr} [-\beta\Phi_{\pm}(r)] \Big|_{r=0}. \quad (59)$$

Условия (57)–(59) однозначно фиксируют три свободных параметра бинарной корреляционной функции (56) и тем самым полностью определяют термодинамику модели. Следует подчеркнуть, что, как и следовало ожидать, в пределе слабой неидеальности $\Gamma_D \ll 1$ ($\Phi(r_{cp})/kT \ll 1$) приближение (56)–(59) точно переходит в справедливое в этом пределе «кольцевое» (квази-дебаевское)

приближение Глаубермана-Юхновского (ГЮ) [19], а фигурирующие в (56)–(59) параметры БКФ — в соответствующие параметры БКФ [19]. В области же сильной неидеальности ($\Gamma_D \geq 1$) построенное приближение даёт существенно иное уравнение состояния модели, нежели приближение ГЮ [19].

На рис. 25, 26 представлены два асимптотически равносильные приближения, т. е. имеющие одинаковый порядок (по параметру Γ_D) первого отброшенного члена модифицированного плазменного разложения (смешанного) по степеням Γ_D и $\ln \Gamma_D$: а именно, «кольцевое» (линеаризованное [19]) и «лестничное» (нелинейное), обозначаемые ниже соответственно как ГЮ-1 и ГЮ-2, в сравнении с исправленным «нормированным» приближением (56)–(59). Несмотря на относительно низкую температуру при достаточно малых плотностях справедливо линеаризованное приближение ГЮ-1. В этом приближении точно выполняется условие локальной электронейтральности (57), но не соблюдаются условия (45) и (46). С ростом плотности сказывается отсутствующая в ГЮ-1 экспоненциальная зависимость корреляционной функции разноимённых зарядов, $F_+(r)$, от притяжения на близких расстояниях (появление связанных квази-нейтральных пар — «двойников»), описываемая «лестничным» приближением ГЮ-2. Однако в этом приближении нарушается условие локальной электронейтральности (57). Экранирующий заряд оказывается заметно преувеличен, что сказывается с ростом плотности. При этом растёт величина эффективного «снижения потенциала ионизации» пар ΔI , и приближение (56)–(59) снова сближается с приближением ГЮ-1.

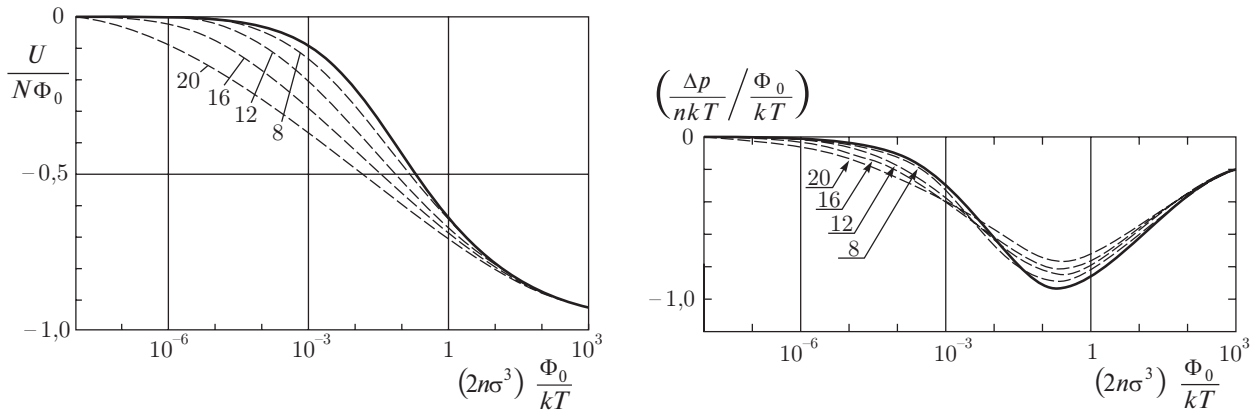


Рис. 25. Изотермы классической двухкомпонентной плазмы с потенциалом взаимодействия Глаубермана-Юхновского (54): а — энергия взаимодействия $U/(NkT)$; б — давление $\Delta p/(nkT)$ в зависимости от плотности, отнесённой к глубине потенциала ($\Phi_0/(kT)$). Цифры около кривых — глубина потенциала взаимодействия отнесённая к температуре, ($\Phi_0/(kT)$). Сплошная линия — кольцевое приближение (ЛГЮ) [19]. В выбранных координатах все изотермы в кольцевом приближении (ЛГЮ) [19] укладываются на одну кривую. Пунктирные линии — приближение настоящей работы (56)–(59) (по результатам [72])

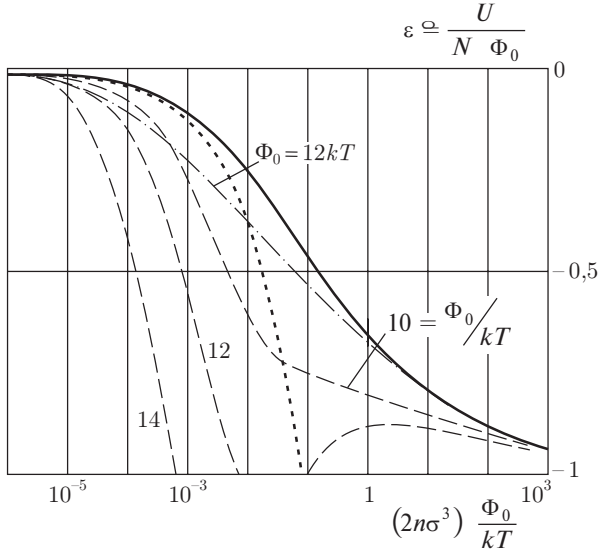


Рис. 26. Изотермы классической двухкомпонентной плазмы с потенциалом взаимодействия Глаубермана–Юхновского (54). Цифры около кривых — глубина потенциала взаимодействия отнесённая к температуре, $(\Phi_0/(kT))$. Сплошная линия — энергия взаимодействия в кольцевом приближении (ЛГЮ) [19]; штриховые линии — нелинейное «лестничное» приближение — EXR (ЛГЮ); штрих-пунктир — приближение (56)–(59); пунктир — дебаевское приближение

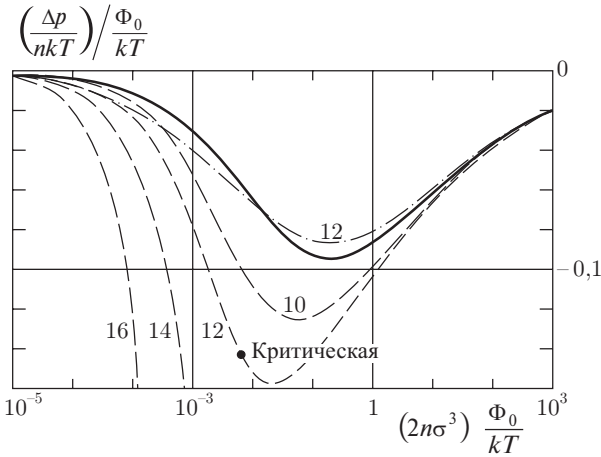


Рис. 27. Изотермы классической двухкомпонентной плазмы с потенциалом взаимодействия Глаубермана–Юхновского (54). Давление в зависимости от плотности. Сплошная линия — взаимодействия в кольцевом приближении (ЛГЮ) [19]; штриховые линии — нелинейное «лестничное» приближение — EXR {ЛГЮ}; штрих-пунктир — приближение (56)–(59); На изотерме $\Phi_0/kT = 12$ отмечено примерное положение критической точки в нелинейном «лестничном» приближении EXR {ЛГЮ}

Важной особенностью асимптотических приближений [19] и их нелинейной «лестничной» модификации (56) [60] является то, что при экстраполяции в область сильной неидеальности обоих вышеназванных асимптотических приближений в каждом из них при понижении температуры появляется участок термодинамической неустойчивости $\{(\partial p/\partial V)_T > 0\}$, по традиции ассоциируемый с наличием в системе фазового перехода 1-го рода типа газ–жидкость. Критическая температура этого перехода согласно расчётам [60] составляет соответственно: $[kT_c/\Phi_0]_{\text{ЛГЮ-1}} \approx 20$, $[kT_c/\Phi_0]_{\text{ЛГЮ-2}} \approx 12$. Примечательно, что в то же время после надлежащей коррекции свойств обсуждаемых приближений в области сильной неидеальности в исправленном приближении (56)–(59) такой фазовый переход, по-видимому, отсутствует, как это в действительности имеет место в самой исходной модели (54) [9] (см. также [22]).

IX.2.3. Термодинамика реальной плазмы. Модифицированный псевдопотенциальный подход

IX.2.3.1. Эффективное взаимодействие зарядов. Проблемы, возникающие при попытке описания эффектов неидеальности в реальной частично ионизованной сильнонеидеальной плазме (такой как указанная выше плазма рабочих сред газофазного ядерного реактора [26]) можно условно разделить на две части.

1. Проблемы собственно неидеальности, т.е. вычисления эффектов межчастичного взаимодействия по известным (заданным) потенциалам этого взаимодействия. Следует подчеркнуть, что как только реальная плазма заменяется классической системой зарядов с достаточно «мелким» (т.е. таким, что $\min[\Phi^*_{ij}(r)] \geq -kT$) бинарно-аддитивным взаимодействием, вычисление её термодинамических свойств не представляет принципиальных трудностей и может быть надёжно осуществлено как с помощью асимптотических приближений, так и с помощью методов прямого численного моделирования Монте-Карло (МС) и Молекулярной Динамики (MD).

2. Проблемы, связанные со спецификой самого процесса перехода от точных представлений физической модели, как чисто кулоновской системы ядер и электронов, к «эффективным» представлениям модели химической. Главное заключается в необходимости перенормировки исходного чисто кулоновского взаимодействия электронов и ядер и перехода к набору эффективных потенциалов взаимодействия вновь введённых сортов свободных частиц. Это необходимо прежде всего, чтобы избежать так называемого «двойного счёта», когда одни и те же участки фазового пространства исходной системы электронов и ядер могут быть

повторно учтены в рамках одних и тех же конфигураций элементарных частиц, первоначально в разряде свободных, а затем — связанных.

Главной особенностью такой перенормировки в химической модели является то, что её результат принципиально *неоднозначен* и зависит от выбора конкретного способа определения новых сортов составных частиц, т. е. от выбора условий, разделяющих состояния, называемые свободными, от состояний, называемых связанными. В силу условности такого разделения для СНП общепринятым является правило, согласно которому приближение, описывающее плазму, должно быть построено так, чтобы суммарные термодинамические величины не зависели от указанного произвола, связанного с разделением свободных и связанных состояний. При этом сам выбор конкретного способа разделения может быть даже вынесен за пределы собственно термодинамики и подчинён требованиям, вытекающим из тех или иных особенностей приближённого аппарата, используемого при расчёте переносных свойств плазмы. В частности, он может быть различным, в зависимости от дальнейшего предназначения вычисленного равновесного состава, как например, один — для расчёта оптических свойств, и совершенно иной — для расчёта свойств электронного переноса и т. д.

Корректная экстраполяция приближений, разбиваемых в рамках химической модели, в область СНП, связанная с необходимостью избежать «двойного счёта», может быть достигнута естественным образом путём введения для новых сортов частиц недоступных им участков фазового пространства [72, 26]. Альтернативный путь состоит в одном из двух формально точных вариантах действий:

(а) — делении S -частичных Слетеровских сумм на «свободную» и «связанную» части [73];

(б) — разделении и последующим переопределении членов разложения термодинамического потенциала плазмы по степеням активности. Последний путь возможен, но сопряжён с формальными сложностями (см., например, приближение «АСТЕХ» [74]).

В результате названная выше проблема во многих случаях решается за счёт введения набора эффективных парных псевдопотенциалов, как внешних, действующих между свободными частицами, так и внутренних, используемых при расчёте связанных состояний комплексных частиц в условиях плотного плазменного окружения. При этом за счёт введения эффективно исправленных потенциалов снимаются ограничения на доступные координаты и импульсы как свободных, так и связанных частиц.

Следует подчеркнуть, что формально точный переход к химической модели с S -частичными

псевдопотенциалами приводит к тому, что в общем случае эти псевдопотенциалы:

- А) не являются парными;
- Б) не являются центральными;
- В) вообще говоря, зависят от импульсов.

В результате — как S -частичные псевдопотенциалы, так и «стеснённые» статсуммы возбуждения зависят от термодинамических параметров.

В реальности задача всегда огрубляется до псевдопотенциалов: парных, центральных и (зависящих только от координат и, возможно, от термодинамических параметров (как правило, только от температуры или в ряде случаев также и от плотности)).

Основной качественной особенностью «внешних» эффективных электрон-ионных псевдопотенциалов взаимодействия свободных зарядов в химической модели, учитывающих явно выделение связанных состояний, является наличие в них дополнительного эффективного отталкивания по сравнению с исходным кулоновским потенциалом. Для эффективных потенциалов взаимодействия свободных зарядов обсуждаемое дополнительное эффективное отталкивание на близких расстояниях [73] (см. раздел VII настоящего тома) приводит к так называемому потенциалу «с полочкой» (потенциал нулевого приближения). В других вариантах этого подхода [72] эффективное исправление электрон-ионного потенциала приводит к гладкому аналитическому потенциалу типа Глаубермана–Юхновского (54) [19]. Размеры и интенсивность этого отталкивания существенно зависят от выбора границы, разделяющей свободные и связанные состояния и самого способа разделения. Следует подчеркнуть, что указанное дополнительное эффективное отталкивание не есть чисто квантовый эффект. Каноническим примером подобной перенормировки в парном приближении для случая короткодействующего классического притяжения — является работа Хилла [75] (см. в связи с этим раздел VIII настоящего тома).

Одновременно с «внешним» «исправленным» на близких расстояниях, эффективным электрон-ионным потенциалом, действующим между «свободными» парами электрон-ион, в теории возникает и согласованный с ним «внутриатомный» эффективный потенциал. Часто в этой роли рассматривается зависящий от плотности и температуры экранированный (дебаевский) потенциал, используемый для расчёта связанных состояний всех комплексных частиц

Для плазмы псевдопотенциальная модель была предложена в серии работ [73], где ПП вычислялся с привлечением водородоподобных атомных волновых функций. Сложные по форме исходные псевдопотенциалы были в дальнейшем заменены упрощённым ПП «нулевого приближения» с фиксированным отношением глубины ПП к темпе-

ратуре. Принципиально важным следствием такого выбора было сохранение присущего классическим кулоновским системам соотношения между поправками к давлению и внутренней энергии $\Delta U = 3\Delta p V$ для свободных зарядов. Согласно схеме работ [73] расчёт с ПП «нулевого приближения» должен дополняться расчётом с точным ПП в рамках специального варианта термодинамической теории возмущений.

Вариант псевдопотенциальной модели, отличной от работ [73], был предложен для классической невырожденной частично ионизованной плазмы в работах [72, 26]. Принципиальные моменты этой модели и результаты её применения к реальной плазме изложены в пунктах III.3, III.4, III.8 настоящего тома (см. также [50, 76, 77]).

IX.3. Проблемы фазовых переходов в плазме и кулоновских моделях

IX.3.1. Проблема фазовых переходов флюид–флюид в кулоновских системах

Для обозначения как жидкого, так и газового строения мы используем единый термин «флюид». Среди термодинамических последствий одновременного наличия в системе межчастичного притяжения и отталкивания можно условно выделить два ведущих механизма проявления неидеальности — образование конечных ассоциаций (комплексов) и появление фазового перехода типа газ–жидкость (ФП) [12]. Оба механизма в значительной мере являются конкурирующими. Повышенная роль одного из них подавляет другой. В этом смысле показателен пример электрон-протонной системы (т.е. НТП водорода). Эта система отличается относительно высокой величиной энергии молекулообразования $H_2 = 2H$ ($D_{H_2} = 4,47$ эВ) в сравнении с образованием атомов $H = H^+ + e^-$ ($I_H = 13,6$ эВ; $D_{H_2} \sim 0,3I_H$). Это «подавляет» обычную конденсацию, оттесняя её в область криогенных температур ($T_c^{H_2} \cong 30K$) много меньших как величины потенциала ионизации атома водорода I_H , так и энергии диссоциации молекулы H_2 , $T_c \approx 0,2 \cdot 10^{-3} I_H$ (см. рис. III.1.1.6 [9]). Для большинства металлов $T_c \sim 0,1-0,2I$. Напротив, близкий к водороду пример масс-симметричной кулоновской системы — электрон-позитронная плазма — имеет из-за равенства масс существенно иную сравнительную энергетику комплексобразования. Энергия образования атома позитрония ($I_p \sim Ry/2 \cong 6,8$ эВ) много больше энергии образования молекулы ди-позитрония ($D_{p_2} \approx 0,2$ эВ $\ll I_p$). Это приводит к образованию обширного (в сравнении с водородом) фазового перехода. То же правило с некоторыми оговорками справедливо и для другой масс-симметричной кулоновской системы — электрон-дырочной плаз-

мы в полупроводниках ($T_c \approx 0,15I$) (см. рис. 42). Наконец, на краю этого спектра находится семейство модельных кулоновских систем, где образование ассоциаций отсутствует по определению. Ниже для обозначения этой группы моделей будет использоваться термин «безассоциативные модели плазмы». Эта группа моделей представлена, прежде всего, двумя вариантами модели однокомпонентной плазмы, ОКП (или ОСР в англоязычной аббревиатуре) — системы зарядов одного знака на однородном и *сжимаемом* (в целом) компенсирующем фоне заряда противоположного знака (ниже используется обозначение ОСР(\sim)). К ней близка «сдвоенная модель ОСР» — суперпозиция двух моделей ОСР(\sim) положительных и отрицательных зарядов (см. ниже). Фазовый переход (ФП) в этих моделях имеет примечательно высокую критическую температуру, $kT_c \cong 0,1 Ry$ [51].

На противоположном краю обсуждаемого спектра кулоновских систем находится также модельная система с модифицированным потенциалом Глаубермана–Юхновского [19]:

$$V_{i,j}(r) = Z_i Z_j V(r) = Z_i Z_j \frac{e^2}{r} \left[1 - \exp \frac{r}{\sigma} \right] \quad (60)$$

(модель включает случай $|Z^{(+)}| \gg |Z^{(-)}|$). Важным свойством этой модели является то, что потенциал (60) относится к классу т.н. «положительно определённых» парных потенциалов (см. [71]). Это свойство является важным условием для существования термодинамического предела в такой системе. Кроме того «положительность» потенциала (60) приводит к тому, что для любой конфигурации электронейтральной системы зарядов ($Z^{(+)} = Z$; $Z^{(-)} = -1$; $n_+ = Zn_-$) с потенциалом (60) оказывается справедливым ограничение для энергии взаимодействия зарядов:

$$U(r_1, r_2 \dots r_s) \geq U_{\min} = -\frac{V(0)n_+ Z(Z+1)}{2}. \quad (61)$$

Правая часть (61) есть энергия идеального газа нейтральных «квазиатомов». Такое ограничение даёт основания полагать, что в этой модели отсутствует фазовый переход типа газ–жидкость, так что весь эффект межчастичного притяжения исчерпывается образованием конечных заряженных или нейтральных связанных комплексов — составных «ионов» и «атомов».

Таким образом, в балансе между ФП и образованием конечных комплексов в системе, где межчастичное взаимодействие включает как притяжение, так и отталкивание, центральной является проблема: насколько межчастичное притяжения обладает свойством «насыщения», т.е. насколько частицы, вступая во взаимодействие друг с другом в рамках ассоциации, ослабляют или усиливают эффект притяжения партнёра (партнёров) с остальными частицами вне ассоциации.

Одной из предпосылок, способствовавших многочисленным предположениям о существовании (своего) особого фазового перехода в системе заряженных частиц, является факт нарушения условия $(\partial\mu/\partial n)_T \leq 0$ в обычном дебаевском приближении при экстраполяции его в область сильной неидеальности плазмы, т.е. в область параметров $\Gamma_D \gg 1$. Для однократно заряженной системы ($Z_{\pm} = \pm 1$) это происходит при $\Gamma_D \geq 4$. Предпосылкой подобных предположений является неизбежность нарушения условия $(\partial\mu/\partial n)_T \geq 0$ в рамках классической кулоновской системы с использованием любой формы поправки на неидеальность, описываемой однопараметрической зависимостью в форме $\Delta f(\Gamma_D)$ и одновременно удовлетворяющей неравенству Гиббса–Боголюбова (см. [12]):

$$\frac{d \ln \left| \frac{\Delta p}{N k T} \right|}{d \ln \Gamma_D} \geq \frac{2}{3}. \quad (62)$$

Вместе с тем, сравнивая между собой два асимптотически равносильных приближения — дебаевское приближение в $\{N, V, T\}$ и $\{\mu, V, T\}$ ансамблях, следует подчеркнуть, что последнее (именуемое ещё дебаевским приближением в большом каноническом ансамбле) в принципе не может привести к нарушению термодинамической устойчивости и фазовому переходу ни при каких значениях параметра неидеальности.

В приложении к плазме полезно различать два подхода к проблеме плазменного фазового перехода (ПФП). В первом — предположение о ПФП возникает в рамках анализа приближённого уравнения состояния, именно как *уравнения*. Примером служит уравнение Ван дер Ваальса, но с членом «кулоновского» типа, описывающим притяжение (например, дебаевского типа, $\Delta p \sim n^{3/2}$, либо квазикристаллического типа, $\Delta p \sim n^{4/3}$ [78, 79] (см. раздел IV). К развёрнутым вариантам такого подхода можно отнести полуэмпирические «широкодиапазонные» уравнения состояния — алгебраические УРС более или менее сложной формы, содержащие набор свободных параметров, выбираемых из соображений наилучшего описания совокупности опытных данных в сочетании с теоретическими асимптотиками (см., например, [47, 10]).

Во втором подходе объектом анализа является модельная система многих тел — совокупность частиц, с точно определёнными степенями свободы, потенциалами взаимодействия и правилами, определяющими вклад этих степеней свободы в термодинамику системы. Известный пример такого рода — модель заряженных или нейтральных твёрдых шаров.

Первый подход, фактически является алгебраическим анализом формулы, представляющей приближённое уравнение состояния, на наличие

«петель» Ван дер Вальса на изотермах. Второй — может в реальности оказаться сложной вычислительной проблемой, но существенно, что наличие или отсутствие в этом подходе гипотетического фазового перехода допускает прямую проверку методами численного моделирования (см. [57, 11]). Результатом первого подхода являются кривые (изотермы), включающие участки термодинамически неустойчивых состояний («петли»). Результатом второго подхода является фазовый переход в его прямом смысле, т.е. самопроизвольный распад однородного термодинамически равновесного состояния системы многих частиц на различные фазы (в $\{N, V, T\}$ -ансамбле), или связанный с фазовым переходом скачок плотности в $\{\mu, V, T\}$ -ансамбле (см. рис. 33) и т.д. Этот (второй) подход способен, в частности, воспроизвести неаналитическое поведение термодинамических характеристик в окрестности критической точки.

В теории плазмы сегодня представлены оба подхода, причём на долю первого приходится доминирующее количество усилий. Оптимальным является их сочетание, когда результаты прецизионных измерений, включая исследования в околоскритической области, вместе с результатами расчётов в рамках метода прямого численного моделирования, сочетаются с теоретическим анализом особенностей приближённых уравнений состояния. Примером может служить ситуация в теории ионных жидкостей (см., например, обзоры [80, 81] и др.). Подобное развитие в теории ПФП затруднено тем обстоятельством, что для подавляющего большинства металлов реальная критическая точка перехода газ–жидкость, а также критическая точка гипотетического ПФП, предсказываемого, например, в водороде или инертных газах (см. ниже), расположена (по оценкам) при достаточно высоких параметрах ($T_c \sim 5\text{--}20$ кК; $p_c \sim 0,1\text{--}2$ ГПа [82]), так что само обнаружение, а тем более прецизионное экспериментальное изучение околоскритического поведения, крайне затруднено (см. разд. IV и V).

IX.3.1.1. Фазовые переходы в безассоциативных моделях плазмы. Как уже указывалось выше, за пределами области слабой неидеальности описание развитых эффектов неидеальности в плазме может условно рассматриваться как конкуренция двух доминирующих механизмов — (А) образование конечного набора связанных ассоциаций («молекул») и (Б) фазовый переход. В свете этой конкуренции закономерным является повышенный интерес к двум предельным ситуациям этого «спектра»: к особенностям проявления неидеальности в семействе так называемых «безассоциативных» моделей плазмы (БМП), где образование связанных комплексов отсутствует по определению (Б) и наоборот, к исследованию эффектов неидеальности в чисто ассоциативной ку-

лоновской модели (А), где при специальном выборе формы потенциала межчастичного взаимодействия фазовый переход типа газ–жидкость отсутствует вовсе.

Безассоциативные модели плазмы. Определение. Основным признаком данного класса моделей является отсутствие *по определению* индивидуальных корреляций зарядов противоположного знака и замена индивидуального взаимодействия этих зарядов (индивидуальных корреляций) взаимодействием «в среднем» (и соответственно — корреляций «в среднем»). Более точное определение этой модели дано ниже. Здесь же необходимо подчеркнуть главное термодинамическое следствие принятого допущения об отсутствии индивидуальных корреляций между положительными и отрицательными зарядами — это аддитивность энтропии двух подсистем зарядов, что в электронейтральной системе ведёт к аддитивности уравнения состояния такой комбинации подсистем:

$$F(N_+, N_-, V, T) = \\ = U_{++} + U_{--} + \tilde{U}_{-+} + TS_{++} + TS_{--}. \quad (63)$$

Здесь U_{++} и U_{--} — энергии взаимодействия подсистем положительных и отрицательных зарядов, \tilde{U}_{-+} — средняя энергия взаимодействия между подсистемами.

Наиболее известной из рассматриваемого семейства моделей является модель классической однокомпонентной плазмы — ОСР — модель подвижных классических ионов на пассивном несжимаемом компенсирующем фоне заряда противоположного знака. Для того, чтобы отличать этот вариант модели ОСР от её модификации, где фон является *однородно сжимаемым*, ниже будут использоваться обозначения: ОСР(♯) — для варианта с несжимаемым фоном, и ОСР(∼) — для варианта с сжимаемым. Модель ОСР(♯) непосредственно обобщается (расширяется) на многокомпонентный случай — модель бинарной ионной смеси (BIM — binary ionic mixture) — смесь двух сортов подвижных зарядов одного знака Z_1 и Z_2 на жёстком компенсирующем фоне. Модели ОСР(♯) и BIM(♯) широко используются в астрофизических приложениях [5, 83]. В этом случае классическая разновидность модели ОСР(♯) обобщается с учётом квантовых эффектов при рассмотрении кристаллизации в сверхплотной системе ядер в недрах белых карликов, где классическое рассмотрение ионов уже неприемлемо (см., например, [84]). Модель BIM(♯) может быть далее расширена на случай смеси трёх и более сортов ионов.

Отличительной чертой данной группы простейших моделей является то, что ионы рассматриваются как подвижные точечные (бесструктурные) заряды. Вопрос о характере и свойствах

компенсирующего фона остаётся в тени, допуская различные толкования, и потому фактически является источником недоопределённости модели, ведущей в ряде случаев к противоречиям и недоразумениям. Противоречия снимаются, как только термодинамические свойства фона точно определены (см. ниже).

Наряду с ОСР классических ионов широко используется другая безассоциативная модель, учитывающая квантовые эффекты — модель электронного газа на пассивном компенсирующем фоне положительного заряда. Модель используется в теории металлов и других приложениях физики конденсированного состояния, и в ряде случаев именно этой разновидности модели ОСР соответствует термин «модель желе».

Наконец, замыкает эту последовательность безассоциативных моделей суперпозиция двух указанных выше однокомпонентных моделей положительных и отрицательных зарядов (например, ионов и электронов) как бы «вложенных» друг в друга и сохраняющих главный признак БМП — отсутствие индивидуальных корреляций зарядов двух подсистем при полностью развитых корреляциях внутри каждой из подсистем зарядов (положительных и отрицательных) при взаимодействии между подсистемами лишь «в среднем». Такая суперпозиция двух моделей ОСР может рассматриваться как простое начальное приближение для дальнейшего уточнения за счёт дополнительного учёта («включения») индивидуальных электрон-ионных корреляций, например, в так называемом приближении линейного отклика (см., например, [85], где имеются удобные аппроксимации конечных формул и ссылки). Обсуждаемая «сдвоенная» модель ОСР может рассматриваться и как результат очевидного применения к системе электронов и ядер («физическая модель плазмы») вариационного принципа статистической механики. В этом случае свободная энергия модели (в [51] использован термин «Double ОСР — ДОСР») является границей сверху для свободной энергии реальной плазмы:

$$F_{\text{ДОСР}} \geq F(V, T, N_i, N_e). \quad (64)$$

Семейство безассоциативных моделей для точечных ионов помимо указанных выше вариантов естественно дополняется вариантами моделей подвижных зарядов, отличающимися наличием дополнительного интенсивного отталкивания на близких расстояниях $V_{ij}(r)^{\text{sr}}$:

$$V_{ij}(r) = V_{ij}(r)^{\text{sr}} + Z_i Z_j \frac{e^2}{r} \quad (Z_i, Z_j > 0), \quad (65)$$

где

$$V_{ij}(r)^{\text{sr}} = \begin{cases} \infty, & r_{ij} \leq \sigma_{ij}, \\ 0, & r_{ij} \geq \sigma_{ij}, \end{cases}$$

— модель заряженных твёрдых сфер (ОСР-НС);

$$V_{ij}(r)^{\text{sr}} = \frac{A_{ij}}{r^m} \quad (m > 3)$$

— модель заряженных мягких сфер (ОСР-СС).

Данные разновидности БМП (ОСР-НС и ОСР-СС) более адекватны ряду астрофизических приложений, например, послонной системе ядер с переменным в зависимости от радиуса числом протонов и нейтронов в ядре. Такая структура предсказывается во внешней коре нейтронных звёзд [83, 86], в системах несимметричных электролитов и др.

Наконец, к семейству безассоциативных моделей плазмы может быть условно отнесена модель зарядов одного знака *на компенсирующем фоне*, где кулоновское отталкивание заменено потенциалом Юкавы [87]:

$$V_{ij}(r) = V_{ij}(r)^{\text{sr}} + Z_i Z_j \frac{e^2}{r} \exp\{-\kappa_{ij} r\}, \quad (66)$$

$$(Z_i, Z_j > 0).$$

В пределе $\kappa_{ij} \rightarrow 0$ модель (66) переходит в кулоновскую модель однокомпонентной плазмы ОСР с дополнительным отталкиванием (65).

IX.3.1.2. Безассоциативные модели с несжимаемым фоном. Модель однокомпонентной плазмы ОСР(#), и её непосредственное расширение — модель бинарной (тернарной и т. д.) ионной смеси — ВМ(#), ТМ(#) и т. д., т. е. система зарядов одного знака на пассивном («компенсирующем») фоне заряда противоположного знака, играет важную роль в теории плазмы. Помимо традиционного приложения в физике металлов и астрофизике (см. обзоры [5, 88, 89, 7]), модели ОСР и ВМ используются как составная часть при описании более сложных моделей плазмы (см. раздел II [90]). В частности, ОСР играет роль опорной системы (reference system) в составе термодинамической теории возмущения (ТТВ) [91, 92] в приложениях ОСР в астро- и металлофизике, «пылевой» плазме [10] и др. Кроме того исключительно важна роль модели ОСР ввиду её простоты, в методическом отношении — как полигона для проверки действенности теоретических подходов, разрабатываемых для описания свойства реальной плазмы. Сказанное объясняет многолетний интерес к модели ОСР. Однако, следует отметить, что, будучи среди моделей плазмы наиболее простой в вычислительном отношении, ОСР не является простой по существу. Так, доказательство существования термодинамического предела в модели ОСР в NVT-ансамбле [93] оказалось сложнее, чем для плазмы разноимённых зарядов [94]. Известно, кроме того, что в традиционно понимаемом варианте классической модели ОСР на *однородном*

электростатическом компенсирующем фоне не существует термодинамический предел в большом каноническом ансамбле статистической механики [94]. В этом случае так называемый большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \{\mu_i\})$ оказывается не ограниченным снизу, что равносильно самопроизвольному коллапсу системы при любых параметрах. Далее, хорошо известно, что за пределом сравнительно узкой области слабой неидеальности в модели ОСР в значительном диапазоне параметров отрицательны давление и сжимаемость, а также статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(k)$ [5]. Эта особенность модели ОСР является объектом неоднозначного толкования. Анализ показывает, что можно сохранить положительный знак давления и сжимаемости, иначе переопределив их [95, 82, 96]. При этом, однако, результат оказывается неоднозначным, и, кроме того, это не снимает вопроса о термодинамической устойчивости ОСР и необходимости пересмотра всех соотношений с участием вариации объёма.

Указанные выше нестандартные свойства модели ОСР нередко служат основанием считать эту модель термодинамически неполноценной и внутренне противоречивой. Так в единственном зафиксированном в модели ОСР(#) фазовом переходе кристалл–жидкость формально вычисленные давления сосуществующих фаз не равны друг другу: $p_{\text{жидк}} > p_{\text{крист}}$ (см. [97]). Кроме того удельная свободная энергия модели ОСР(#) $f(v, T) \equiv \lim \{F(N, V, T)/N\}_{N, V \rightarrow \infty}$ не обладает при $\Gamma \geq \Gamma^* \approx 3$ необходимым для термодинамической устойчивости свойством вогнутости относительно экстенсивной переменной — удельного объёма v , так что вопреки общему правилу (см., например, [12]) хорда, соединяющая две любые точки, отвечающие двум устойчивым термодинамическим состояниям макроскопической системы, $f(v_1)$ и $f(v_2)$, на изотерме $T = \text{const}$. Лежит не выше (рис. 28), а *ниже* кривой $f(v, T)_{T=\text{const}}$ (рис. 29). В силу этого в ряде работ вигнеровская кристаллизация в ОСР(#) не рассматривается как полноценный фазовый переход, а лишь как его «виртуальный» вариант [97].

Все вышеуказанные трудности связаны с нечётким определением свойств и термодинамической роли фона в модели ОСР, что, вообще говоря, прямо затрагивает вопрос о термодинамической устойчивости модели, а также о наличии и свойствах присущих этой модели фазовых переходов.

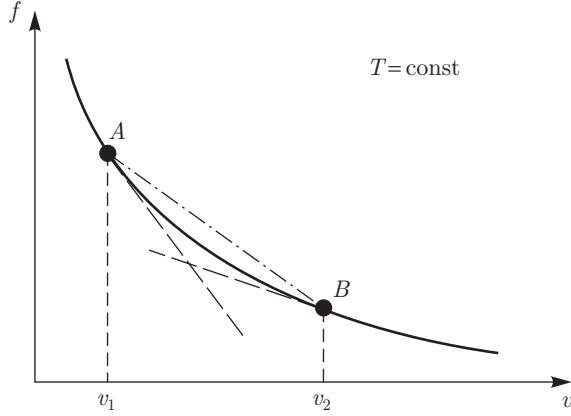


Рис. 28. Схематическая зависимость свободной энергии от экстенсивной переменной v в термодинамически устойчивой системе. Сплошная линия — $f(v)$; штриховые линии — касательные в точках A и B (давление); штрих-пунктир — хорда AB (свободная энергия аддитивной смеси подсистем A и B)

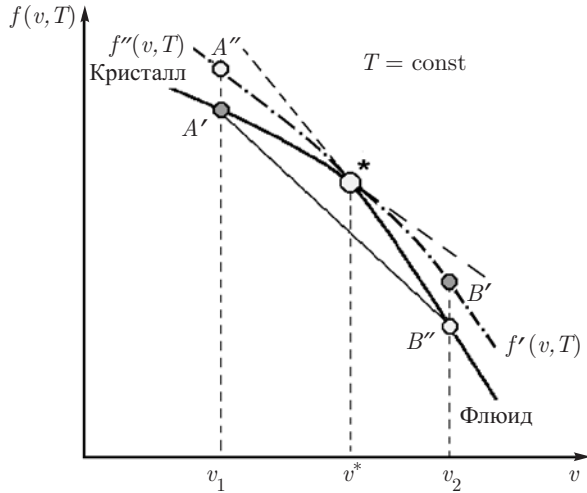


Рис. 29. Схематическая зависимость свободной энергии $f(v, T)$ от фиктивной экстенсивной переменной v в модели ОСР(№) («замороженный фон»). Сплошная линия — $f(v)$; штриховые линии — касательные (давления в кристаллической и жидкой фазах) в точке кристаллизации, отмеченной звездочкой

IX.3.1.3. Фазовые переходы в безассоциативных моделях с несжимаемым фоном.

В первоначальном, лишённом двусмысленности и рассматриваемом в подавляющем большинстве случаев варианте (см., например, [5]), модель ОСР подразумевает наличие *несжимаемого* фона. Именно такое определение модели ОСР принимается при численном моделировании методами Монте-Карло (МС) и молекулярной динамики (МД) [59, 61, 56] и др. Это буквально

означает, что объём системы фиксирован, и в ней фактически не определены величины, связанные с его (объёма) вариацией. Соответственно независимо от термодинамических параметров модель не может самопроизвольно сжиматься в стремлении достичь минимума свободной энергии, так что отрицательность соответствующих формальных выражений для давления и сжимаемости [59, 61] не означает потери термодинамической устойчивости. Любой фазовый переход в модели и, в частности, вигнеровская кристаллизация происходит без изменения объёма, а только лишь за счёт перестройки структуры. Несмотря на сокращённый набор разрешённых степеней свободы системы, фазовые переходы в ней всё ещё являются переходами первого рода. Каждый такой переход происходит без изменения плотности, но сопровождается скачком энтропии и внутренней энергии, $\Delta S = \Delta U/(NT)$, связанным с перестройкой структуры системы зарядов. Для обозначения такого типа фазовых переходов ниже будет использоваться термин — «стеснённый» фазовый переход.

Условия фазового равновесия в системе с несжимаемым фоном. Условия фазового равновесия в системах с постоянной плотностью, т.е. с фиксированным равенством плотностей сосуществующих фаз, отличаются от стандартных условий фазового равновесия в свободной системе (см., например, [12]). Основное отличие состоит в том, что в поисках минимума свободной энергии полной системы $F(N, V, T)$ эта система не может распадаться на две или более подсистемы разной плотности. Как следствие этого в такой системе не обязаны выполняться ограничения, налагаемые на зависимость свободной энергии от экстенсивной переменной V . Удельная свободная энергия $f(v, T)$ уже не обязана быть вогнутой функцией формальной экстенсивной переменной — удельного объёма $v \equiv V/N$. Соответственно, любая хорда, соединяющая на графике $f'(v, T)$ два состояния, v_1 и v_2 , уже не обязана лежать выше изотермы $f(v, T)_{T=\text{const}}$ (см. рис. 29). В условиях обсуждаемого фазового равновесия термодинамически более устойчивой является фаза с более низкой величиной свободной энергии $f'(n, T)$. Точке равновесия двух фаз $n^*(T)$ теперь отвечает точка пересечения двух ветвей свободной энергии $f'(n)_T$ и $f''(n)_T$, отвечающих каждой из этих фаз (см. рис. 29):

$$f'(n^*, T) = f''(n^*, T). \quad (67)$$

Существенно, что при этом наклоны двух указанных ветвей $f(v)_T$ в точке пересечения, соответствующие формально вычисленным значениям давления в каждой из сосуществующих фаз, в общем случае не обязаны быть равными.

Переходы кристалл–флюид и кристалл–кристалл. Именно согласно соотношению (67) в течение многих лет фактически и определялась граница вигнеровской кристаллизации в стандартной модели ОСР(#) — по раздельно вычисленным, в том числе и методами прямого численного моделирования, ветвям свободной энергии кристалла и жидкости (например, [98, 56] и др.). То же условие (67) служит для определения параметров так называемого «холодного» (квантового) плавления — границы сосуществования кристалл–жидкость в модели ОСР(#) в пределе высокой плотности [99, 100] (см. ниже).

Следует подчеркнуть, что помимо хорошо изученной вигнеровской кристаллизации несжимаемой ОСР ионов (либо ОСР электронов) условие (67) отвечает *любым* фазовым переходам 1-го рода в семействе безассоциативных кулоновских моделей с несжимаемым компенсирующим фоном. В частности, это относится к фазовым равновесиям в других вариантах модели ОСР(#), например, в системе заряженных твёрдых или мягких шаров (ОСР-НС) и (ОСР-СС) [5, 96]. Ввиду появления в системе дополнительного параметра, характеризующего взаимодействие, — собственного «размера» зарядов — помимо усложнения (в сравнении с ОСР(#)) границы плавления, в разных областях фазовой диаграммы (ОСР-НС) и (ОСР-СС) возникает возможность существования разных типов устойчивых кристаллических структур. Как следствие этого появляется возможность появления дополнительных фазовых границ полиморфных переходов между этими структурами (см. ниже). Так например, модель ОСР-НС при достаточно низких температурах и плотностях близка по своим свойствам к стандартной модели ОСР(#), где при замерзании флюида более устойчивой является кристаллическая структура «бсс» [5]. При достаточно высоких же температурах и/или плотностях модель ОСР-НС становится близкой по своим свойствам к нестандартной модели НС(#) с фиксированной плотностью, где в кристаллическом состоянии более устойчивой является структура «фсс». Специальные исследования устойчивости кристаллических модификаций в модели мягких сфер ($V(r) \sim 1/r^m$) [101] показали, что смена типа наиболее устойчивой кристаллической модификации с фсс (НС) на бсс (ОСР) происходит при $m \sim 7$. Таким образом, помимо плавления в моделях ОСР-НС и ОСР-СС в области кристаллической фазы возможно существование нескольких подобластей с разным типом кристаллической решётки и с мало изученными границами фазового равновесия кристалл–кристалл.

Фазовое расслоение по составу. Ещё один тип фазового перехода — расслоение на фазы разного состава — возможен в двух- и трёх- и т.д. компонентных вариантах кулоновской безассоци-

ативной модели с несжимаемым фоном, ВМ(#), ТМ(#) и др. [5]. Это упоминавшиеся выше модели бинарной (тернарной и т.д.) ионной смеси зарядов разной кратности (Z_1, Z_2, \dots) и/или разного диаметра ($\sigma_1, \sigma_2, \dots$). Следует подчеркнуть, что в этом случае условию фазового равновесия (расслоения) всё также отвечает минимум суммарной свободной энергии Гельмгольца двух подсистем, отличающихся ионным составом, но отвечающих одной и той же плотности компенсирующего фона $f(T, n_i, n_j, n_b)$ $\{Z_i n_i + Z_j n_j \equiv n_b\}$. Это буквально означает, что фазовое равновесие в случае расслоения в модели ВМ может быть найдено по правилу двойной касательной, применяемому к свободной энергии смеси $F(T, n_i, n_j, n_b)$ в пространстве концентраций зарядов Z_i и Z_j при ограничивающем условии постоянства плотности компенсирующего фона $\{Z_i n_i + Z_j n_j \equiv n_b\}$.

Термодинамика фазовых переходов, реализующихся в безассоциативных кулоновских моделях с несжимаемым фоном разработана недостаточно. Следует подчеркнуть, что возникающие в таких моделях особенности (аномалии) формально вычисленных давления, сжимаемости и т.д. требуют осторожности, поскольку не имеют буквального смысла ввиду запрета вариации плотности компенсирующего фона при самопроизвольном распаде изначально однородной системы на две сосуществующие фазы. Соответственно, формально вычисленные давления обеих фаз не обязаны быть равными, а хорды, соединяющие любые два устойчивых состояния на графике свободной энергии, как функции удельного объёма (рис. 29), не обязаны лежать выше кривой, соответствующей свободной энергии $f(v, T)_T = \text{const}$ (см. [12]).

Межфазное соотношение химических потенциалов заряженных частиц. Более важным является следующее обстоятельство, являющееся принципиальным для всех фазовых переходов в кулоновских системах (см., например, [22]), включая модель ОСР. Дело в том, что помимо известного неравенства формально вычисленных давлений сосуществующих кристалла и флюида, на которое было обращено внимание в работе [97], в стандартной модели ОСР(#) в общем случае не равны также и значения локального химического потенциала зарядов, $(\mu_i)'$ и $(\mu_i)''$ [51]:

$$(\mu_i)' \neq (\mu_i)'' \quad (68)$$

Такое неравенство не означает наличия диффузионного потока между фазами из фазы с более высоким уровнем химического потенциала $(\mu_i)'$ в фазу с более низким уровнем $(\mu_i)''$. Известно, что следствием дальнего действия кулоновского потенциала является тот факт, что в общем случае равенству фаз в кулоновских системах отвеча-

ет равенство электрохимических потенциалов для каждого сорта зарядов [102]:

$$(\tilde{\mu}_i)' = (\tilde{\mu}_i)'' . \quad (69)$$

Равенство электрохимических потенциалов зарядов в обеих фазах при неравенстве обычных (локальных) химических потенциалов ведёт к появлению фиксированной разности электростатического потенциала по обе стороны фазовой границы [103] (см. пункт IX.3.4). Этот потенциал фазовой границы в точности уравнивает межфазную разницу в давлениях подсистем зарядов, обеспечивая механическое равновесие, а также разность локальных химических потенциалов $\Delta\mu_i$, обеспечивая их диффузионное равновесие [22]. Подчеркнём в заключение, что это присущее кулоновским системам существование межфазного потенциала снимает все кажущиеся противоречия в свойствах фазовых равновесий в безассоциативных моделях плазмы с несжимаемым фоном, в частности кажущиеся аномалии вигнеровской кристаллизации в модели ОСР(#) [97].

Гомогенное спонтанное нарушение однородности («волны зарядовой плотности»). Ещё одним чисто кулоновским эффектом, прямо связанным с возможностью самопроизвольного возникновения в системе среднего макроскопического потенциала, который в отличие от стороннего потенциала обязан своим происхождением корреляции зарядов самой системы, является возможность (в поисках минимума свободной энергии) спонтанного нарушения однородного состояния системы с возникновением неоднородного среднего распределения заряда, строго говоря сколь угодно сложной и неизвестной заранее конфигурации. При исследовании феномена на линейной стадии потери термодинамической устойчивости однородного состояния и возникновения малых стационарных отклонений от однородности, традиционно рассматривается устойчивость по отношению к *периодическим* возмущениям одночастичной плотности заряда, в силу чего весь этот гипотетический феномен получил название «волн зарядовой плотности» (ВЗП или CDW в англоязычной транскрипции (charge density waves)) [104, 105] (см. также обзоры [6, 7]). Волны зарядовой плотности экспериментально зафиксированы в сложных кристаллических структурах (см., например, обзор [89]). Вопрос о существовании (и параметрах) ВЗП в рассматриваемых здесь безассоциативных моделях плазмы является открытым [106, 107]. В целом, вся проблема ВЗП прямо связана с конкретными свойствами и термодинамической ролью компенсирующего фона, и следовательно, с общей проблемой фазовых равновесий в БМП. Поэтому проблема ВЗП требует отдельного обсуждения.

IX.3.1.4. Классическая модель ионов с несжимаемым фоном ОСР(#). Наиболее

изученной является система классических точечных частиц с зарядом q на несжимаемом компенсирующем фоне. Эта модель широко используется в астрофизических приложениях при описании физики звёздных объектов [83]. Она поддаётся успешному изучению как асимптотическими методами (см. обзоры [5, 6, 108]), так и методами Монте-Карло [59, 61, 98] и молекулярной динамики [109] и в настоящее время детально исследована практически во всём диапазоне параметров. В силу соображений размерности неидеальная составляющая уравнения состояния для этой модели является функцией одного безразмерного параметра Γ (или эквивалентного ему Γ_D):

$$f(n, T) \equiv \lim \left\{ \frac{F(N, V, T)}{NkT} \right\} = f(n, T)_{\text{ид. газ}} + \Delta f_{\text{кул.}}(\Gamma), \quad (70)$$

$$\Gamma \equiv \frac{(Ze)^2}{kT} \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} \equiv (\Gamma_D^2/3)^{1/3},$$

$$\left(\Gamma_D \equiv \frac{(Ze)^2}{kTr_D} \right),$$

где n — концентрация заряженных частиц; T — температура; r_D — радиус Дебая; k_B — постоянная Больцмана.

Переход кристалл–жидкость в ОСР(#). Упомянутым выше методом Монте-Карло ещё в пионерской работе [59] зафиксирован единственный в этой модели фазовый переход — кристаллизация, положение которой на фазовой диаграмме плотность–температура соответствует линии $\Gamma = \Gamma_m = \text{const}$. Первоначальная граница плавления $\Gamma_m \cong 155$ [98] ($\Gamma_D \cong 3342$) была в дальнейшем неоднократно пересчитана и уточнена (напр [56]), и согласно современным расчётам соответствует линии $\Gamma_m \approx 175$ ($\Gamma_D \cong 4010$).

Возможность «стеклования» в модели ОСР(#). Помимо вигнеровской кристаллизации в модели ОСР(#) активно обсуждается возможность так называемого «стеклования» в метастабильной (переохлаждённой и/или пережатой) жидкой (текучей) системы зарядов [110]. Для системы классических ионов это соответствует условию $\Gamma \gg \Gamma_m \approx 175$. Вместе с тем существует предположение, основанное на опыте численного моделирования модели ОСР(#) (Н. DeWitt), что чисто кулоновская классическая система ионов вообще не способна к стеклованию (т.е. затвердеванию в аморфном состоянии) ввиду «мягкости» кулоновского отталкивания. В то же время способность к стеклованию систем с достаточно жёстким отталкиванием (твёрдых сфер либо мягких сфер с потенциалом типа $V(r) \sim 1/r^m$ ($m \geq 12$)) определённо установлено в численном моделировании. На этом основании можно

предположить, что в вариантах обсуждаемой модели ОСР — в ОСР-НС и ОСР-СС стеклование возможно. При этом важно отметить, что согласно существующим представлениям стеклование — это кинетический процесс. Он не является термодинамически равновесным фазовым переходом, параметры которого подчиняются правилам фазового равновесия, в частности, равенству электрохимических потенциалов по обе стороны гипотетической границы, разделяющей текучий и затвердевший («остекляневший») флюиды из зарядов. Соответственно, нельзя говорить и о фиксированной величине потенциала на такой границе.

IX.3.1.5. ФП в модели электронов с несжимаемым фоном (традиционная модель «желе»). В теории металлов и других приложениях широко используется предложенная Вигнером модель ОСР электронов на пассивном компенсирующем фоне положительного заряда (так называемая модель «желе»). Вид фазовой диаграммы такой модели существенно зависит от предположения о сжимаемости фона. Когда последний несжимаем (в принятых обозначениях это ОСР(#)), единственный фазовый переход в системе — кристаллизация, но в отличие от классической ОСР(#) ионов (рис. 30), в области

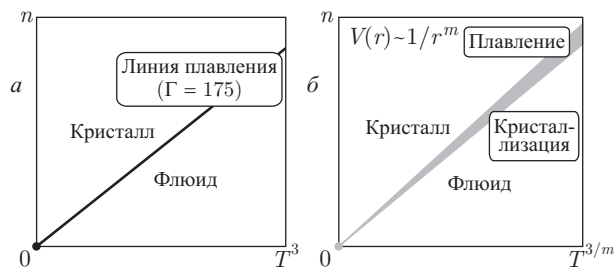


Рис. 30. Граница (вигнеровской) кристаллизации в классической однокомпонентной плазме ионов на жёстком (несжимаемом) компенсирующем фоне (скачок плотности при кристаллизации тождественно равен нулю) в сравнении с аналогичной границей кристаллизации в модели мягких сфер

сильного вырождения электронов, что соответствует области высокой плотности на изотерме, из-за роста нулевых колебаний область существования вигнеровского кристалла электронов дополнительно ограничена со стороны высоких плотностей участком так называемого «холодного» (квантового) плавления [111] (рис. 31) с появлением примечательной «псевдо-критической» точки возврата — максимальной температуры на кривой плавления, T_{\max} . Появление участка квантового плавления вигнеровского кристалла ядер исследовалось Д. Киржницем в приложении к экстремальным условиям астрофизических

объектов. Согласно современным представлениям [84] роль квантовых эффектов велика при плавлении вигнеровского кристалла ядер в условиях астрофизических объектов.

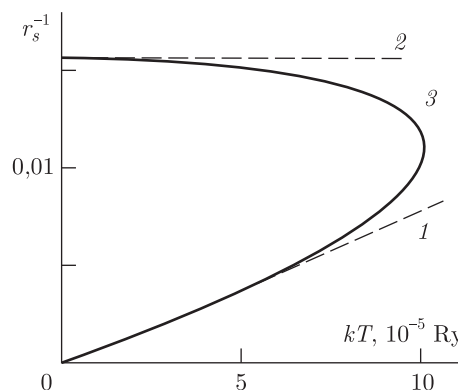


Рис. 31. Граница вигнеровского кристалла электронов в модели «желе» с несжимаемым фоном: 1 — граница в классической области ($\Gamma_m^o \cong 178$); 2 — граница «холодного» плавления ($r_s \cong 67$ [112]); 3 — одна из ранних оценок переходной области с использованием критерия Линдемана (рис. из [99])

При низких температурах ($kT < Ry$) граница кристаллической фазы со стороны низких плотностей ($n_e \lambda_e^3 \ll 1$) всё также соответствует равенству $\Gamma_m \cong 178$ [113]. Точность существующих оценок границы плавления со стороны высоких плотностей ($n_e \lambda_e^3 \gg 1$) невелика. Приближённые расчёты квантовым методом Монте-Карло для $T = 0$ [114] предсказывают плавление при $r_s \equiv a/a_B \cong 70$ (a_B — боровский радиус, $a^3 \equiv 3/4\pi n_e$).

Несмотря на большие успехи этого метода (PIMC — Path Integral Monte-Carlo) [57] см. также [11], вопрос о границе холодного плавления вигнеровского кристалла и параметрах псевдо-критической точки максимума температуры плавления остаётся открытым. Это показано на рис. 32 на примере сравнения результатов расчёта [100] (PIMC) и оценок по правилу Линдемана [115] (см. также [116]).

Следует подчеркнуть, что, как и в классическом пределе, в случае квантового плавления вигнеровского кристалла скачок плотности при плавлении тождественно равен нулю и фазовому равновесию отвечает условие равенства свободных энергий Гельмгольца для кристалла и флюида при одной и той же плотности.

IX.3.1.6. Безассоциативные модели с однородно сжимаемым фоном {БМП(∼)}. В сравнении с традиционно рассматриваемым вариантом БМП — ОСР с жёстким, несжимаемым фоном ОСР(#), более реалистичной является модель ОСР, где компенсирующий фон, оставаясь

однородным, обладает ненулевой сжимаемостью. В отношении ОСР ионов естественным шагом является придание компенсирующему отрица-

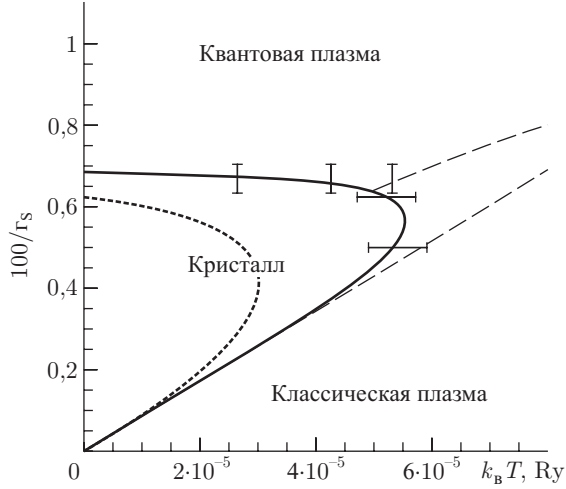


Рис. 32. Результаты расчётов высокотемпературной части границы плавления вигнеровского кристалла ионов на *несжимаемом* фоне методом РИМС [100] в сравнении с оценками этой границы по правилу Линдемана [115] (рис. из работы [100])

тельному фону свойств *однородного* идеального ферми-газа электронов. Такой вариант понимания ионной модели ОСР провозглашался неоднократно (например, [98]) в приложении модели ОСР к случаю достаточно высокой плотности, когда так понимаемый фон (электронный газ) является слабо-сжимаемым в силу вырождения ($n_e \lambda_e^3 \gg 1$). В таком варианте модели кристаллизация уже сопровождается изменением объёма (см. оценки в [98] и более поздние расчёты в [117]). Однако исследования обсуждаемого варианта модели ОСР ограничивались вышеуказанной областью $n_e \lambda_e^3 \gg 1$, что в случае низких температур эквивалентно условию малости параметра Бракнера $r_s \ll 1$.

Во втором варианте модели ОСР — модели электронного газа, нередко молча подразумевается роль фона, как однородной, пассивной электростатической среды без термодинамических атрибутов (т.е. прежде всего без энтропии и температуры) с локальным уравнением состояния, соответствующим чисто электростатической упругости. Вопрос о термодинамическом вкладе компенсирующего фона, и в частности, следствиях сжимаемости фона, не рассматривался.

Термодинамические свойства семейства моделей ОСР с *однородно-сжимаемым* фоном изучались в работах [51, 103, 117] и др. Из методических соображений свойства фазовых переходов в такого рода вариантах модели ОСР рассматривались во всём диапазоне параметров без априорных ограни-

чений по плотности или температуре. Помимо исследования конечного скачка плотности при плавлении [117] и исследований, связанных с электростатикой границы кристалл–жидкость [118] как главное следствие однородной сжимаемости фона исследовалось появление *дополнительного фазового перехода* 1-го рода, который условно может быть отнесён к типу газ–жидкость (газ–кристалл). Параметры этого фазового перехода существенно зависят от конкретных предположений о свойствах фона, но примечательно, что сам факт его существования может быть установлен независимо от результатов каких-либо приближённых вычислений.

Условия фазового равновесия в системах зарядов одного знака с однородно сжимаемым фоном. Условия фазового равновесия в таких системах ничем не отличаются от стандартных условий фазового равновесия в обычных системах при их описании на уровне сосуществования двух (трёх и т.д.) *электронейтральных* фаз (см., например, [12]), то есть, условий равенства температур, суммарного давления зарядов и фона в обеих фазах, а также свободной энергии Гиббса для сосуществующих фаз (обозначения: «'» и «''»):

$$[p_\Sigma(n_z, n_b, T)]' = [p_\Sigma(n_z, n_b, T)]'', \quad (71)$$

$$[G_\Sigma(n_z, n_b, T)/V]' = [G_\Sigma(n_z, n_b, T)/V]''. \quad (72)$$

Специфика заряженной системы, обязанная своим происхождением дальнедействующему характеру кулоновского потенциала, как и в случае модели ОСР(#), проявляется в сохранении условия *неравенства* обычных (локальных) химических потенциалов, но теперь уже двух заряженных компонентов: подвижных зарядов (μ_i) и фона (μ_b):

$$(\mu_i)' \neq (\mu_i)'', \quad (\mu_b)' \neq (\mu_b)''. \quad (73)$$

При этом наряду с (73) также сохраняется условие равенства *электростатических* потенциалов зарядов и фона $\tilde{\mu}_i$ и $\tilde{\mu}_b$:

$$(\tilde{\mu}_i)' = (\tilde{\mu}_i)'', \quad (\tilde{\mu}_b)' = (\tilde{\mu}_b)''. \quad (74)$$

В сочетании с условием электронейтральности условия (73) и (74) приводят к существованию определяемой термодинамическими параметрами фиксированной величины скачка электростатического потенциала на каждой межфазной границе в моделях ОСР(~), ВМ(~), ОСР-НС(~), ОСР-СС(~) и др. (см. п. IX.3.4 ниже).

Важной особенностью безассоциативных моделей плазмы БМП(~) с однородно сжимаемым фоном является то, что при реализации минимума свободной энергии полной системы, $F(N, V, T)$, она может распадаться на две или более подсистемы с *разной плотностью фона*. Следствием этого является то, что для такого фазового расслоения

уже справедливы все стандартные правила фазового равновесия как в локальной, так и в интегральной форме (см., например, [12]). Суммарная (заряды+фон) удельная свободная энергия $f(v, T) = f_i(v, T) + f_b(v, T)$ обязана быть вогнутой функцией экстенсивной переменной — удельного объёма v , а любая хорда, соединяющая два состояния, v_1 и v_2 на изотерме свободной энергии $f(v, T)_{T=\text{const}}$, обязана лежать всюду выше этой кривой (см. рис. 28).

Определение моделей БМП(∼). Упомянутый выше фазовый переход типа газ–жидкость (газ–кристалл) обычно ассоциируется с возможностью разделения всей системы, не только зарядов, но и фона, на *макроскопические* фазы разной плотности, то есть самопроизвольной потери однородности системы. Вопрос, возникающий при этом — как это может быть совмещено с провозглашённой *однородностью* фона и базовым свойством моделей БМР(∼) — «безассоциативностью», понимаемой как запрет на корреляцию фона (и тем самым отклонение его от однородности) с каждым ионом в отдельности. Практический вопрос, тесно связанный с поставленным выше — точное определение модели ОСР(∼) ионов (а также любая иная безассоциативная модель с «одно-одно сжимаемым» фоном), чтобы утверждения о существовании и свойствах дополнительных фазовых переходов могли быть непосредственно проверены в рамках методов DNS (прямого численного моделирования) — МС, МД и других методов, претендующих на роль «численного эксперимента». Можно сформулировать три варианта такого точного определения [119].

Определение А. Безассоциативная модель плазмы, например ОСР(∼), может быть определена при помощи *электронейтрального* большого канонического ансамбля, (ЭБКА) изучавшегося в работах Либа и Лебовица [94, 120], посвящённых проблеме существования термодинамического предела в плазме. В таком ансамбле в системе зарядов с фоном, помещённых в конечный объём Ω , переменная по реализациям ансамбля плотность однородного фона варьируется вместе с переменным числом частиц (например ионов), а сам фон кроме электростатической «упругости» может дополнительно подчиняться идеально-газовому, или какому-либо ещё локальному уравнению состояния, $p(n_b, T)$:

$$\Xi = \sum_{N=1}^{\infty} \exp \{ -\beta(\mu_i + \mu_b)N \} \times \\ \times \exp \{ -\beta F_N^{\text{ОСР}(\#)}(N, V, T) - \beta N f_b(n_b; T) \} \\ (n_b \equiv N/V). \quad (75)$$

Здесь $F_N^{\text{ОСР}(\#)}(N, V, T)$ — свободная энергия подсистемы ионов (стандартной ОСР(∼) на несжимаемом компенсирующем фоне); $f_b(n_b, T)$ — плотность свободной энергии однородного фона; μ_i и μ_b — соответствующие (локальные) химические потенциалы подвижных ионов и электронов фона;

$$f_b(n, T) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(N, V, T)}{N}, \quad (76)$$

$$\{N \rightarrow \infty; \quad V \rightarrow \infty; \quad N/V = \text{const} \equiv n\}.$$

В рамках определения А возможно использование различных вариантов определения термодинамики фона. В простейшем случае это электростатический фон с чисто электростатической упругостью без термодинамической составляющей. Более реалистичным является вариант, в котором однородный фон обладает собственным термодинамическим вкладом, равным, например, вкладу идеального ферми-газа электронов. Возможна и дальнейшая модификация УРС фона.

Следует подчеркнуть, что в рамках определения А для любой безассоциативной модели компенсирующий фон всегда является однородным. Любые неоднородности, включая регулярные «волны зарядовой плотности», или же нерегулярное электростатическое «эхо» границ, возможны только в пределах ионной подсистемы. Обсуждаемый дополнительный фазовый переход 1-го рода типа газ–жидкость (или газ–кристалл), как и переход кристалл–жидкость, должен проявиться при реальном моделировании, как скачок плотности системы (одновременно зарядов и фона), возникающий при некоторых зависящих от температуры значениях химических потенциалов зарядов и фона, наряду с температурой играющих в случае большого канонического ансамбля роль независимых (входных) переменных. Аналитический расчёт такого скачка [117] в рамках утверждения об аддитивности энтропии зарядов и фона в безассоциативной модели ОСР(∼) приводит к картине, показанной на рис. 33.

Свойства фазовых переходов в безассоциативных моделях, определяемых с помощью электронейтрального большого канонического ансамбля (ЭБКА) изучены недостаточно. Среди открытых вопросов можно прежде всего назвать следующие.

1. Возможен ли аномальный рост флуктуаций плотности в окрестности критической точки и на спинодали обсуждаемого фазового перехода, и является ли аналитической свободная энергия системы в этих точках?

2. Каковы критические индексы модели? Последний вопрос интересен в свете результатов изучения околоскритических свойств в кулоновской модели, которая не является безассоциативной — системы разнозаряженных твёрдых сфер — CHS

(«примитивная модель») [121]. Согласно утверждениям этой работы многолетняя дискуссия о типе критических индексов в модели CHS (как в модели Изинга или как в модели Ван дер Ваальса) завершена в пользу справедливости единого типа, соответствующего модели Изинга и подразумеваемого справедливым для всех кулоновских моделей.

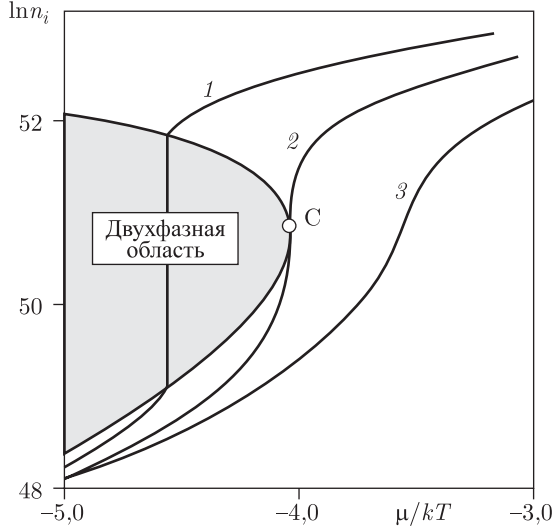


Рис. 33. Фазовый переход флюид–флюид в модели ОСР(∼) в большом каноническом ($\mu - T$)-ансамбле (ОСР ионов на однородно-сжимаемом фоне идеального ферми-газа электронов. Обозначения: 1 — докритическая изотерма $T < T_c$; 2 — критическая изотерма $T = T_c$; 3 — закритическая изотерма $T > T_c$; C — критическая точка перехода (по результатам [51, 117])

3. Известно, что условие точной электронейтральности кулоновских систем в ЭБКА не является обязательным [94]. Из-за дальнего действия кулоновских сил термодинамический предел для кулоновской системы в БКА существует *при любых* сочетаниях химических потенциалов зарядов разных знаков, поскольку неэлектронейтральные слагаемые в сумме по состояниям (DefA) эффективно «подавляются» вследствие энергетической невыгодности таких состояний. Соответственно, для каждого значения химического потенциала положительных зарядов $\mu_{(+)}$ существует единственное значение химического потенциала зарядов отрицательных $\mu_{(-)}$, приводящее (при конечном объеме системы) к строго электронейтральной (в среднем) системе $\{\Sigma[n_{(+)}Z_{(+)}]_i = \Sigma[n_{(-)}Z_{(-)}]_i\}$.

Соотношение между $\mu_{(+)}$ и $\mu_{(-)}$ обсуждается, например, в [122].

Определение Б. Согласно этому варианту [119] безассоциативная модель плазмы, например

ОСР(∼), может быть определена с использованием описания свободной энергии *неоднородного* компенсирующего фона в рамках приближения функционала локальной плотности с дополнительным градиентным членом (последний член в правой части (77), предназначенным для подавления коротковолновой части спектра неоднородностей компенсирующего фона и не препятствующим длинноволновым неоднородностям, включая самопроизвольный распад первоначально однородной системы на две макроскопические фазы разной плотности.

$$Z\{N, V, T, |n_b(\cdot)\} =$$

$$= (\Lambda^{3N} N!)^{-1} \int \dots \int d\mathbf{x}^N \exp \left\{ -\beta U_{NN}(\mathbf{x}^N) - \right. \\ \left. - \beta U_{Nb}[x^N | n_b(\cdot)] - \beta U_{bb}[n_b(\cdot)] - \right. \\ \left. - \beta \int f_b(n(\mathbf{y}); T) n_b(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \beta A \int \frac{[\nabla n_b(\mathbf{y})]^2}{n_b(\mathbf{y})} d\mathbf{y} \right\}. \quad (77)$$

Здесь использованы следующие обозначения: $U_{bb}[n_b(\cdot)]$ и т. д. — для *функционалов*, зависящих от плотности фона $n_b(\mathbf{r})$; $Z\{N, V, T, |n_b(\cdot)\}$ — статистическая сумма полной системы ионов плюс фон; U_{NZ}, U_{Nb} и U_{bb} — энергия кулоновского взаимодействия заряд-заряд, заряд-фон, и фон-фон соответственно; $f_b(n_b, T)$ — локальная плотность свободной энергии фона, зависящая от локальной плотности фона $n_b(\mathbf{r})$; A — фиктивная амплитуда градиентного члена, подавляющего коротковолновые неоднородности фона. Следует подчеркнуть, что в рамках данного определения безассоциативных моделей плазмы подразумевается, что множитель A стремится к бесконечности ($A \rightarrow \infty$) *после* перехода к термодинамическому пределу $\{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow n\}$.

Свойства кулоновских моделей, определяемых согласно определению Б.

1. Возможен самопроизвольный распад на две (три и т. д.) однородные макроскопические фазы разной плотности.

2. Возможно образование длинноволновых неоднородностей плотности фона $n_b(\mathbf{r})$ в виде регулярных волн зарядовой плотности (ВЗП) или нерегулярного электростатического «эха» границ системы. Масштаб этих неоднородностей контролируется значением параметра A .

3. В случае фазового расслоения структура межфазной границы существенно зависит от множителя A в (77).

4. Поведение системы в близкой окрестности критической точки может быть подвержено влиянию роста флуктуаций плотности. Соответственно, в этом случае критические экспоненты будут

отличаться от своих классических (ван дер ваальсовых) значений (см. комментарий (1) в определении A).

5. Свойства 2 и 4 могут реализоваться только в конечной системе. Они будут подавлены после перехода к термодинамическому пределу $A \rightarrow \infty$ после ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V \rightarrow n$).

6. Когда константа «A» в (77) равна $\Lambda_e/8$ либо $\Lambda_e/72$ (Λ_e — тепловая длина де Бройля), градиентный член в определение (77) соответствует поправке Вайцеккера либо поправке Киржница соответственно в описании термодинамики электронов фона в модификации многоядерного приближения Томаса–Ферми [123].

Определение В. Согласно этому варианту безассоциативная модель плазмы, например ОСР(\sim), может быть определена в рамках описания полной системы зарядов разных знаков (без компенсирующего фона) с использованием многокомпонентного варианта метода функционала плотности [124, 125], в рамках которого помимо унарных корреляционных функций независимыми переменными функционала свободной энергии являются бинарные (двухчастичные) корреляционные функции плотности $g_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ($\alpha, \beta = i, e$), определяемые соотношением $n_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_{\alpha}(\mathbf{x})n_{\beta}(\mathbf{y})g_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$. Центральным моментом определения В является использование приближения $g_{ie}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv 1$. Это эквивалентно «выключению» электрон-ионных корреляций в системе. Исходная система превращается в суперпозицию двух моделей ОСР, электронов и ионов, взаимодействующих лишь «в среднем». (В [51] предложен термин «сдвоенная» модель ОСР–«DOCR»).

$$F\{n_i(\cdot), n_e(\cdot), n_{ii}(\cdot, \cdot), n_{ae}(\cdot, \cdot), n_{ee}(\cdot, \cdot)\} = U_{ii}[n_{ii}(\cdot, \cdot)] + U_{ie}[n_{ie}(\cdot, \cdot)] + U_{ee}[n_{ee}(\cdot, \cdot)] - T\{S_i[n_i(\cdot); n_{ii}(\cdot, \cdot)] + S_e[n_e(\cdot); n_{ee}(\cdot, \cdot)]\}, \quad (78)$$

$$U_{ii}[n_{ii}(\cdot, \cdot)] \equiv \frac{q_i^2}{2} \int \frac{n_{ii}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}, \quad (79)$$

$$U_{ee}[n_{ee}(\cdot, \cdot)] \equiv \frac{q_e^2}{2} \int \frac{n_{ee}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y},$$

$$U_{ie}[n_{ae}(\cdot, \cdot)] \equiv -(q_i q_e) \int \frac{n_{ie}(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x}d\mathbf{y}, \quad (80)$$

$$n_{ii}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_i(\mathbf{x})n_i(\mathbf{y})g_{ii}(\mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

$$n_{ee}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_e(\mathbf{x})n_e(\mathbf{y})g_{ee}(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (81)$$

$$n_{ei}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_e(\mathbf{x})n_i(\mathbf{y}).$$

Идеализация, задаваемая приближением (81), может быть усилена дальнейшим «выключением» корреляций в одной из подсистем, например электронной, использованием дополнительно к (81) приближения $g_{ee}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv 1$. При этом элек-

тронная подсистема становится идеальным газом с усреднённым электрон-ионным и электрон-электронным взаимодействием:

$$n_{ii}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_i(\mathbf{x})n_i(\mathbf{y})g_{ii}(\mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

$$n_{ee}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_e(\mathbf{x})n_e(\mathbf{y}), \quad (82)$$

$$n_{ei}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv n_e(\mathbf{x})n_i(\mathbf{y}).$$

В приближении (82) исходная электрон-ионная плазма заменяется моделью однокомпонентной плазмы ионов на компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов ОСР(\sim).

Следует подчеркнуть, что каждое из трёх приведённых выше определений модели ОСР(\sim) может быть непосредственно использовано при реализации численного моделирования свойств фазовых переходов как в этой модели, так и в других безассоциативных моделях плазмы, в рамках хорошо развитой сегодня техники методов прямого численного моделирования MC, MD и DFT.

IX.3.1.7. Фазовые переходы в безассоциативных моделях с однородно-сжимаемым фоном. Сжимаемость фона и дополнительные фазовые переходы в моделях БМП(\sim). Как указано выше, главным следствием однородной сжимаемости фона является способность системы к фазовому расслоению на фазы *различной плотности*. Главной реализацией такой возможности является появление (в сравнении с ОСР($\#$)) дополнительных фазовых переходов типа жидкость–газ и кристалл–газ [126, 51]. Примечательно, что факт существования новых фазовых переходов не имеет гипотетического характера, как это имеет место для традиционных вариантов предсказаний так называемого «плазменного фазового перехода» в плазме водорода, гелия, ксенона и, потенциально, вообще любого химического элемента (см., например, [127, 128, 12]). Обязательность появления обсуждаемого фазового расслоения следует из соображений размерности и неравенства Гиббса–Боголюбова. В соответствии с последним зависимость термодинамических величин от характеризующей межчастичное взаимодействие константы связи λ (здесь $\lambda = e^2$) должна быть достаточно сильной. В частности, свободная энергия F системы заряженных частиц, как функция λ , при любых λ должна быть выпуклой [95]:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T, V, N} \leq 0. \quad (83)$$

IX.3.1.7. Фазовые переходы в безассоциативных моделях с однородно-сжимаемым фоном. Ввиду однопараметричности неидеальной части свободной энергии подсистемы классических ионов $\Delta f_{\text{кул}}(\Gamma) \equiv (\Delta F / (NkT))_{\text{кул}}$ неравенство (83) эквивалентно ограничению зави-

симости термодинамических величин подсистемы ионов от параметра неидеальности Γ . Следствием этого является тот факт, что энергия взаимодействия $\Delta U(N, V, T)$ и поправка на неидеальность в суммарном уравнении состояния $(\Delta p/(nkT))_{ii}$, будучи отрицательными, с ростом Γ должны расти по абсолютной величине не медленнее, чем $\Gamma \cdot \text{const}$ ¹⁾:

$$\frac{d \ln \left| \frac{U}{NkT} \right|}{d \ln \Gamma} = \frac{d \ln \left| \frac{\Delta p}{nkT} \right|}{d \ln \Gamma} \geq 1. \quad (84)$$

Здесь p — давление; N — полное число зарядов. Таким образом, при изотермическом сжатии член, описывающий вклад ион-ионных корреляций в уравнении состояния $\Delta p_{\text{ОСР}(\#)}$, будучи отрицательным, должен расти по абсолютной величине не медленнее чем $n^{4/3}$. Если в качестве фона в обсуждаемой модели используется пассивная электростатическая среда, или идеальный газ Больцмана, дающий дополнительный термодинамический вклад $(p_e)_{\text{ид}} = n_e kT$ в сум-

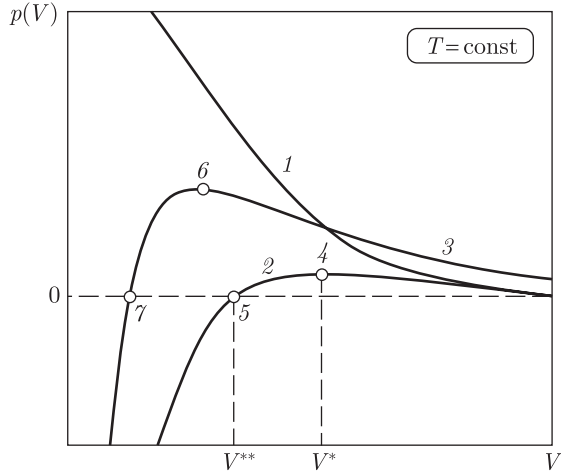


Рис. 34. Уравнение состояния классической системы ионов на электростатическом или идеально-газовом ($p(-) = n(-)kT$) компенсирующем фоне. Обозначения: 1 — идеальный газ; 2 — ОСР(∼){электростатический фон}; 3 — ОСР(∼){фон — идеальный газ Больцмана, $n_e = Zn_i$ }; 4 — спинодаль в модели 2 $\{(\partial p/\partial V)_T = 0$ ($\Gamma \approx 3,08$)}; 5 — точка $p = 0$ в модели 2 ($\Gamma \approx 4$); 6 и 7 — то же, что 4, 5 в модели 3

марное давление, система зарядов плюс фон рано или поздно станет абсолютно неустойчивой при любой температуре и степени «разбавления» идеальным газом фона. Это означает, что ОСР с та-

ким фоном ни при каких параметрах не существует в термодинамическом равновесии, а при любых n и T коллапсирует, поскольку в пределе $n \rightarrow \infty$ свободная энергия системы «заряды + фон» неограниченно убывает. Примечательно, что даже в пределе $\Gamma \ll 1$ получающееся формально уравнение состояния с положительным давлением и сжимаемостью (при $\Gamma \lesssim 3,075$ [5]) соответствует неустойчивой метастабильной фазе.

ОСР(∼) ионов с квантовыми эффектами. Известно, что квантовая нелокальность электрона, обусловленная принципом неопределённости Гейзенберга, обеспечивает устойчивость атома водорода [130]. Примечательно, что, как это следует из вышеприведённых аргументов [51], этот эффект не может предотвратить коллапс системы классических ионов ОСР(∼) с фоном, если последний подчиняется статистике Больцмана. Этот результат находится в полном соответствии с доказанным Ленардом и Дайсоном [130] (см. также [131]) утверждением, что для существования термодинамического равновесия в системе зарядов разных знаков необходимо, чтобы хотя бы один из сортов подчинялся статистике Ферми. Указанная выше неизбежность коллапса такой системы ввиду того, что её свободная энергия не ограничена снизу, может рассматриваться как термодинамический аналог вышеназванной теоремы Дайсона [130] о необходимости ферми-статистики хотя бы одного из сортов зарядов. В безассоциативных моделях плазмы это условие выполняется, когда, например, компенсирующим фоном для системы ионов является однородно сжимаемый идеальный ферми-газ электронов. В этом случае в силу вырождения электронов их парциальное давление, а с ним и суммарное давление всей системы ОКП(∼) при $n \rightarrow \infty$ будет расти как $\sim n^{5/3}$. Этого достаточно для устойчивости всей модели в целом, поскольку наряду с ограничением (3) для классической ОСР(∼) ионов существует эффективная в пределе $n \rightarrow \infty$ граница снизу [93]²⁾:

$$\frac{U}{NkT} = 3 \frac{\Delta p}{nkT} \geq -0,9 \Gamma \sim n^{1/3}. \quad (85)$$

Условие стабильности Ленарда и Дайсона также выполняется, когда и сама система зарядов подчиняется статистике Ферми, например в модели электронного газа. В этом случае на термодинамику фона не накладывается особых ограничений. В частности, фоном может быть чисто электростатическая среда, не имеющая температуры и обладающая лишь электростатической «упругостью».

¹⁾ В широко используемом в теории неидеальной плазмы «дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле» [68, 129] в случае однократной ионизации неравенство (3) нарушается при $\Gamma > 0,59$ ($\Gamma_D \geq 0,78$).

²⁾ Для ОСР(∼) считается справедливой, хотя и строго не доказанной [131], более сильная граница $U/(NkT) \geq (U/(NkT))_{\text{крист}} = -0,89593 \Gamma$.

Таким образом, модель ОКП, для которой либо заряды, либо фон, либо и то и другое вместе подчиняются статистике Ферми, термодинамически устойчива в обоих пределах: $n \rightarrow 0$ и $n \rightarrow \infty$. Вместе с тем и в этом варианте модели ОСР(\sim) появляется фазовый переход газ–жидкость, но уже с критической точкой. Действительно, соотношение параметров $\Gamma(1)$ и вырождения $n_e \lambda_e^3$ таково (рис. 35), что при достаточно низких температурах или достаточно большой кратности заряда Z ($Z^2 R_y / (kT') \gg 1$) влияние сильного кулоновского взаимодействия при изотермическом сжатии всегда проявится раньше, чем плазма достигнет вырождения. Соответственно, все приведённые выше аргументы о неизбежности потери устойчивости в ОСР(\sim) с идеально-газовым фоном остаются в силе.

Фазовая диаграмма ОКП классических ионов на фоне идеального ферми-газа электронов. Рассмотрим систему классических точечных частиц с зарядом Ze на однородно сжимаемом фоне, описываемым уравнением состояния идеального ферми-газа электронов. В этом случае уравнения состояния обеих подсистем (ионной и электронной) известны. УРС ионов — из результатов расчёта свойств ионной модели ОСР($\#$) методами численного моделирования [59, 61, 56] и др., УРС электронов — в силу условия идеальности. Соответственно, параметры всех фазовых переходов в системе, включая обсуждаемые переходы газ–жидкость и газ–кристалл, могут быть вычислены. Параметры критической точки и спинодалей находятся непосредственно из условия бесконечной сжимаемости системы $\{(dp/dV)_T = 0\}$, [51]. Параметры границ сосуществования (бинодалей) всех трёх фаз: газовой, жидкой и кристаллической, с соответствующими критическими и тройными точками для различных значений заряда иона Z_i рассчитываются либо с использованием правила равных площадей Максвелла, либо непосредственно по правилу двойной касательной [103, 117]. В этих вычислениях для уравнения состояния подсистемы ионов использовалось интерполяционное выражение для жидкости при $\Gamma < \Gamma^* \approx 175$, предложенное в [85], и для кристалла при $\Gamma > \Gamma^*$ — предложенное в [56], а для идеального электронного газа — из [132]. В табл. 3 для ряда значений заряда Z приведены результаты таких расчётов: — параметры критической точки и обеих спинодалей (границ абсолютной термодинамической неустойчивости). На рис. 35 показана итоговая фазовая диаграмма обсуждаемого варианта модели ОСР(\sim) в координатах — плотность электронов фона \leftrightarrow температура.

Преимуществом модели ОСР(\sim) является то, что помимо параметров устойчивых ветвей всех фазовых равновесий в модели ОСР(\sim) могут быть также вычислены и параметры всех метастабиль-

ных ветвей, а также параметры спинодалей и всех фазовых переходов, происходящих *между* метастабильными состояниями. В частности, это параметры метастабильного плавления (перехода кристалл–флюид) проходящего внутри двухфазной области («под бинодалью») равновесия жидкость–газ и кристалл–газ. Тесно связанному с этим вопросу о гипотетическом сценарии завершения метастабильного плавления при $T \rightarrow 0$ (в области глубоких отрицательных давлений) посвящён отдельный раздел ниже (см. [133]).

Свойства фазовых переходов в модели ОСР(\sim).

1. При переходе к однородно-сжимаемому фону плавление Вигнеровского кристалла становится полностью подобным «обычному» плавлению с существованием конечного скачка плотности при плавлении и с равенством суммарных давлений в кристалле и жидкости (газе) и т. д. В то же время значение скачка плотности в «полосе» плавления, в целом, относительно невелико в сравнении с плавлением в системах с короткодействующим отталкиванием (см. обзор [4]). Обсуждаемый скачок плотности существенно зависит от плотности

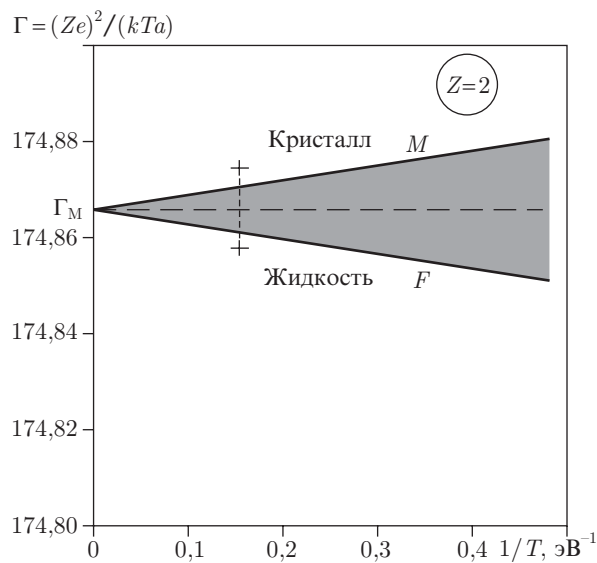


Рис. 36. Скачок плотности вдоль линии плавления вигнеровского кристалла в модели ионов ($Z = 2$) на фоне идеального ферми-газа электронов ОСР(\sim). *Обозначения:* M — граница плавления кристалла; F — граница замерзания жидкости; *заштрихована* — двухфазная область; *штрих* — линия плавления ($\Gamma_m \approx 175$) в модели-прототипе с жёстким фоном ОСР($\#$); *пунктир + крестики* — оригинальная оценка значения скачка плотности, [98]; (рис. из [103])

и, тем самым, от степени вырождения и сжимаемости фона — идеального газа электронов. Это показано на рис. 36, где приведено сравнение резуль-

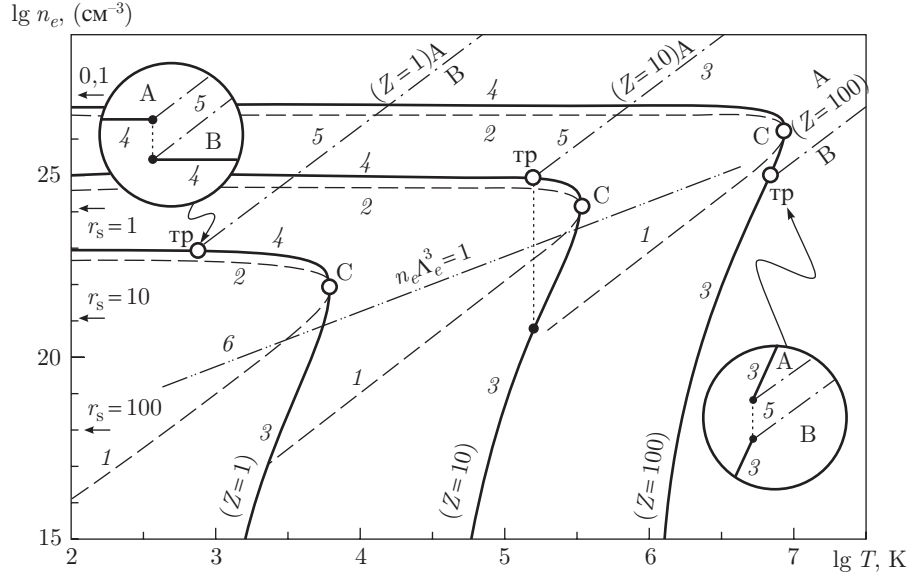


Рис. 35. Сводная фазовая диаграмма модели ОСР(∼). Показаны случаи с «нормальной» (при $Z = 1; 10$) и аномальной ($Z = 100$) топологией фазовых границ. На рисунке отмечены: 1, 2 — спинодали и 3, 4 — бинодали фаз низкой (1,3) и высокой (2, 4) плотности; 5 — классические ветви полосы плавления (детально — на вставках) вигнеровского кристалла ионов ($\Gamma \approx 178$) из кристаллической (А) во «флюидную» (В) фазу; критические (С) и тройные (тр) точки; 6 — граница вырождения электронов ($n_e \lambda_e^3 \ll 1$) (и линия постоянства параметра Бракнера $r_s \equiv a/a_B = 0,1; 1; 10$ и 100. Последняя линия ($r_s = 100$) примерно соответствует границе «холодного» плавления вигнеровского кристалла электронов. (Рис. из [103])

Таблица 3. Параметры фазовых переходов в масс-асимметричной модели классических ионов на компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов ОСР(∼) для различных значений заряда ионов Ze

	Z_i	1	2	3	10	30	100
Кр.	$T_c, (Ry)$	0,535 эВ	0,152	0,314	2,17	10,6	55,8
	Γ_c	8,86	12,6	16,3	42,7	117	376
	$(r_s)_c$	5,73	3,32	2,43	1,00	0,467	0,206
	$(n_e \lambda_e^3)_c$	7,22	4,90	4,22	3,30	3,03	2,94
	$\{p/[(n_i + n_e)kT]\}_c$	0,125	0,129	0,130	0,130	0,129	0,128
Тр.	$T_{тр}/T_c$	0,113	0,148	0,177	0,417	—	—
	$(\Delta n/n)_{тр}$	0,019	0,019	0,020	0,021	—	—
А	$(r_s)_{\text{бинодаль}}$	2,47	1,55	1,19	0,531	—	—
	$(r_s)_{\text{спинодаль}}$	3,08	1,94	1,48	0,664	0,319	0,143
В	$\Gamma_{\text{спинодаль}}$	5,76	8,39	11,0	28,9	79,6	256
$\{\Delta H/N_Z\}_0, Ry$		0,363	1,831	4,715	78,27	—	—

Обозначения: Кр — параметры верхней критической точки: температура, параметр неидеальности ионов, параметр Бракнера, параметр вырождения электронов и критический фактор сжимаемости; $\Gamma \equiv (4\pi n_e/3)^{1/3}(Z^2 e^2/kT)$; $\Lambda_e^2 \equiv 2\pi\hbar^2/m_e kT$; $r_s^{-3} \equiv 4\pi n_e a_B^3/3$; Тр — температура и скачок плотности при плавлении в тройной точке кристалл–жидкость–газ; А и В — параметры бинодали и спинодалей при $T \rightarrow 0$ со стороны высоких (А) и низких (В) плотностей; $\{\Delta H/N_Z\}_0$ — теплота сублимации при $T \rightarrow 0$.

татов расчёта работы [103] с оригинальной оценкой этого скачка в работе [98]. Для наглядности рост скачка плотности, сопровождающий падение жёсткости электронов фона вследствие уменьшения степени их вырождения, показан как скачок параметра неидеальности Γ в зависимости от обратной температуры вдоль линии плавления.

2. Рассчитанный скачок плотности в тройной точке всё ещё чрезвычайно мал ($\sim 0,02$, см. табл. 3) но заметно больше значения $(\Delta n/n)_{\text{тр}} \sim 0,0003$, полученного в работе [98] для случая сильной степени вырождения электронов фона.

3. Для всех значений Z критическая точка обсуждаемого фазового перехода лежит вблизи «границы вырождения» фона-линии $n_e \lambda_e^3 \sim 1$. При этом для всех Z критическая температура T_c заведомо превышает величину T_c для перехода газ-жидкость в реальном веществе, что является прямым следствием характерного для обсуждаемой модели ОСР искусственного запрета индивидуального экранирования каждого заряда фоном (или зарядами) противоположного знака.

4. При $T < T_c$ спинодали, соответствующие фазам высокой и низкой плотности, приближаются к линиям $r_s \sim \text{const}$ и $\Gamma \sim \text{const}$, параметры которых приведены в таблице.

5. Для не слишком высоких значений заряда Z ($Z \leq Z_1^* \approx 35$) фазовая диаграмма рассматриваемой модели ОСР(\sim) подобна диаграмме «обычного» перехода газ-жидкость с аналогичными взаиморасположением границ плавления, испарения и сублимации, с критической и тройной точками, а также со структурой и расположением спинодалей всех фаз.

6. Существует интервал значений заряда ионов $Z_1^* < Z < Z_2^*$ ($Z_1^* \approx 35$, $Z_2^* \approx 45$), когда линия плавления ($\Gamma \approx 175$) модели-прототипа ОСР($\#$) попадает в район верхней критической точки нового перехода, формируя необычную фазовую диаграмму с единым и непрерывным переходом кристалл-флюид, представляющим собой гладкую суперпозицию плавления и сублимации с полностью отсутствующим участком равновесия типа газ-жидкость.

7. Для больших значений заряда ионов Z модель ОСР(\sim) демонстрирует необычный (аномальный) тип фазовой диаграммы, когда полоса плавления попадает на «газовый» склон границы равновесия плотная фаза — разреженная фаза. Примечательно, что в этом случае в модели появляется участок равновесия кристалл-кристалл с верхней критической точкой, расположенной в области кристаллической фазы.

8. Фактор сжимаемости, составленный с учётом полной концентрации зарядов в критической точке $\{p/(n_i + n_e)kT\}_c$ принимает примечательно низкое значение, практически не зависящее от вариации заряда иона. Следует подчеркнуть, что

аномально низкое значение фактора сжимаемости в критической точке является характерной особенностью перехода газ-жидкость в щелочных металлах (для цезия $Z_c = 0,10$, см. табл. 6). Для сравнения следует напомнить, что аналог такой формы фактора сжимаемости для уравнения Ван дер Ваальса составляет $Z_c = 0,5(3/8) = 0,1875$. В рекомендованном в работах [134, 78] для плазмы металлов приближении типа Ван дер Ваальса, но с иным («плазменным»), описывающим притяжение членом $\Delta p \sim n^{4/3}$ фактор сжимаемости составляет $Z_c = 0,145$ (см. табл. 6).

9. Для случая $Z = 1$ граница двухфазной области удовлетворяет известному полуэмпирическому правилу «прямолинейного диаметра» (Cailletier & Mathias, 1887) (см. рис. 41). Отклонение от этого правила в окрестности критической точки в модели ОСР(\sim) аналогично экспериментально зафиксированному отклонению у щелочных металлов Cs и K [135, 136]. Вместе с тем так называемый фактор асимметрии фазовой границы в n - T координатах, характеризуемый параметром n_c/n_0 — отношением плотностей в критической точке и в точке $T = 0$ и $p = 0$, в модели ОСР(\sim) заметно выше, чем в щелочных металлах ($n_c/n_0 \approx 12 \{ \text{ОСР}(\sim) \}$ по сравнению $n_c/n_0 \approx 4-5 \{ \text{Cs} \}$).

10. Примечательно низким оказывается в модели ОСР(\sim) отношение температур в тройной и критической точках в сравнении с нейтральными системами. При $Z = 1$ $(T_{\text{тр}}/T_c)^{\text{ОСР}} \sim 0,1$. Для сравнения — в модели Леннарда-Джонса этот параметр составляет $\sim 0,7$. В заряженных системах значение этого параметра также заметно выше, чем в ОСР(\sim). Так в модели ЗТШ ($Z = \pm 1$) этот параметр известен неточно и составляет $T_{\text{тр}}/T_c \approx 0,4$, в то время как в NaCl и CsCl он составляет $T_{\text{тр}}/T_c \approx 0,3$ [137].

11. Критическая точка обсуждаемого фазового перехода в модели ОСР(\sim), определённой согласно определению В (см. выше п. IX.3.1.6), существенно отличается от критической точки в реальных системах ввиду отсутствия в этом варианте модели ОСР(\sim) флуктуаций плотности, аномально растущих в непосредственной окрестности критической точки в реальных веществах, что сказывается на поведении фазовых границ в этой окрестности. В силу аддитивности свободной энергии подсистем зарядов и фона полное уравнение состояние модели ОСР(\sim) в окрестности критической точки оказывается аналитическим, что, как известно, приводит к классическим (Ван дер Ваальсовым) значениям критических индексов перехода газ-жидкость. В частности, температура на бинадали вблизи критической точки оказывается чисто квадратичной параболой от удельного объёма (т.е. $\beta = 1/2$ и т.д.). Это показано на рис. 52 (п. IX.3.2).

11*. Остаётся открытым вопрос об истинных критических индексах нового перехода газ–жидкость в модели ОСР(\sim), определённой согласно определениям А и Б (см. там же). Заметные отклонения от электронейтральности либо запрещены по определению А, либо подавлены (определение В). Но аномальные (электронейтральные) флуктуации плотности вблизи критической точки в принципе возможны [119]. Возможно, соответственно, и отличие критических индексов от их классических (ван дер ваальсовых) значений. Этот вопрос делает целесообразным прямую проверку методами численного моделирования МС и МД.

12. Границы указанного выше в п. 5 интервала зарядов $Z_1^* - Z_2^*$ (Z_1^* , $Z_2^* \sim 40$) соответствуют примечательному событию — моменту слияния и последующего исчезновения тройной и критической точек на фазовой диаграмме. При этом псевдо-критическая точка, отвечающая равенствам $(\partial p / \partial V)_T = 0$ и $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$, оказывается при $Z = Z_1^*$ на флюидной, а при $Z = Z_2^*$ — на кристаллической части единой границы равновесия кристалл–жидкость (см. рис. 47, 49). Примечательным свойством обсуждаемых «псевдо-критических» точек является то, что в момент обсуждаемого слияния тройной и критической точек граница равновесия в окрестности образующейся единой псевдо-критической точки становится кубической параболой вместо прежней квадратичной.

13. Заслуживает внимания изменение вида p – T диаграммы при вариации заряда ионов. С ростом заряда Z_i растёт и характерная для кулоновских систем асимметрия этой диаграммы (см. рис. 45 и рис. III.1.6.8 [12]) и искривление «диаметра» пограничной кривой $\{d \equiv (\rho_{\text{жидк}} + \rho_{\text{газ}})/2\}$. Аналогичный характер искривления (вниз) диаметра присущ фазовому переходу в цезии [135, 136]. Известный эмпирический факт состоит в том, что для большинства реальных веществ и некулоновских моделей диаметр пограничной кривой сохраняет прямолинейный характер вплоть до очень близкой окрестности критической точки. Примечательно, что прямолинейность диаметра в рассматриваемой модели ОСР(\sim) выполняется тем лучше, чем меньше значение заряда иона Z_i (рис. 45). В модели ОСР(\sim) заряд иона может быть формально сделан меньше единицы, что, как видно из рисунка, «выпрямляет» диаметр пограничной кривой, приближая его к прямолинейному в пределе $Z_i \rightarrow 0$.

14. Отличительным свойством любой фазовой границы в термодинамически равновесной системе кулоновских частиц, включая все границы в модели ОСР(\sim), является существование стационарной разности электростатических потенциалов по обе стороны межфазной границы [103, 118]. Этот потенциал является термодинамической величи-

ной, зависящей только от объёмных свойств сосуществующих фаз, и не зависящей от свойств межфазной поверхности [22]. Указанный потенциал определяется равенством электростатических потенциалов всех составляющих систему сортов зарядов по обе стороны от межфазной границы (см. подробнее п. IX.3.4). Обсуждаемый потенциал межфазной границы ($\Delta\varphi$) стремится к нулю при стремлении к критической точке равновесия газ–жидкость. Предельная же при $T \rightarrow 0$ величина обсуждаемого потенциала ($\Delta\varphi(T) \rightarrow \Delta\varphi_0$) есть индивидуальная электро-термохимическая константа вещества. Она характеризует степень термодинамической асимметрии зарядов разных знаков в обеих сосуществующих фазах. В модели ОСР(\sim) классических ионов на фоне идеального ферми-газа электронов, эта асимметрия, по-видимому, максимальна за счёт запрета участия в межчастичных корреляциях одного из компонентов — электронов фона. Этим объясняется примечательно высокая межфазная контактная разность потенциалов в модели ОСР(\sim) $\{e(\Delta\varphi)_0/kT_c \approx 19,5$ [103]} в сравнении с типичной величиной, получающейся по оценкам для металлов [138] $\{e(\Delta\varphi)_0/kT_c \approx 2-3\}$. Поведение потенциала межфазных границ плавления, испарения и сублимации в модели ОСР(\sim) показано на рис. 67 п. IX.3.4.

IX.3.1.8. Модель электронов (модель «желе») на однородно сжимаемом фоне. В этом варианте безассоциативной модели ОСР подвижными зарядами являются электроны. Термодинамические свойства компенсирующего фона положительного заряда не существенны для гарантии термодинамической стабильности модели (см. выше). В связи с этим при обсуждении свойств модели желе нередко подразумевается чисто электростатический положительный фон. В действительности, однако, фон в большинстве этих случаев считается несжимаемым, в частности при обсуждении свойств вигнеровского кристалла при $r_s \gg 1$.

Отметим, что как и в классической модели ОСР(\sim), в модели электронного газа переход к более реалистичному предположению о ненулевой сжимаемости фона радикально меняет вид фазовой диаграммы из-за появления обширного дополнительного фазового перехода 1-го рода типа газ–жидкость [51]. Есть, в частности, основания утверждать, что в термодинамически устойчивой части фазовой диаграммы такой модели вообще не окажется места для вигнеровской кристаллизации, поскольку соответствующие ей значения термодинамических параметров $\Gamma_e > 175$ и $r_s > 60-100$ (см. рис. 31, 32) целиком попадают в область «под» спинодалью двухфазной области нового перехода газ–жидкость, где и давление и сжимаемость ОСР электронов отрицательны (рис. 37, 38). В этой области система термодинами-

чески абсолютно неустойчива относительно самопроизвольного распада на две слабонеидеальные флюидные фазы: плотную и разреженную. Для случая $T \cong 0$ такое предположение неоднократно

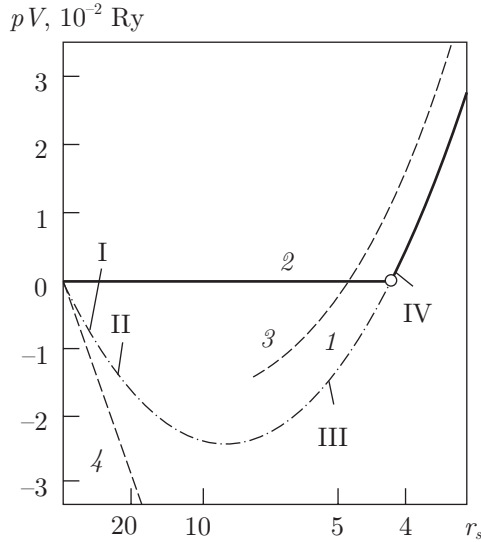


Рис. 37. УРС модели «желе» при $T = 0$: 1 — псевдоуравнение состояния, вычисленное на основе модели электронного газа на несжимаемом электростатическом фоне положительного заряда [112] (моделирование методом Монте-Карло); 2 — уравнение состояния электронного газа с однородно сжимаемым фоном; 3 — приближение Хартри-Фока; I — плавление кристалла ($r_s \approx 60-100$); II — переход из ферромагнитной в парамагнитную электронную жидкость ($r_s \approx 26$) [112]; III — положение границы спинодали ($(\partial p / \partial V)_T = 0$ ($r_s \approx 5,4$)); IV — положение бинодали при $T = 0$ ($p \approx 0$) (рис. из [51])

высказывалось [139, 140] на основании приближённых оценок. Большое количество приближённых расчётов, проделанных в области $r_s > 1$ к настоящему времени [88, 100, 116] делают такое утверждение более обоснованным.

В случае $T \neq 0$ параметры границ обсуждаемого перехода газ—жидкость в электронном газе (бинодалей), как и параметры соответствующих спинодалей, можно рассчитать, опираясь на результаты приближённого уравнения состояния модели «желе» (например [7]). Такие расчёты [117] дают для параметров критической точки перехода флюид—флюид в модели желе значения близкие к параметрам критической точки в модели ОСР(∼) ионов (см. табл. 3):

$$T_c \approx 0,048 R_y \approx 7600 K \{r_s\}_c \approx 9,3 \Gamma_c \approx 4,5 \{n_e \lambda_e^3\}_c \approx 1,3. \quad (86)$$

Примечательно, что параметры кривых бесконечной сжимаемости модели вычислялись самими авторами обзора [7] и рассматривались ими как «фазовые границы» [141]. В действительности в модели желе эти кривые являются *спинодалями*, [51], т.е. границами абсолютной термодинамической неустойчивости. Истинные же фазовые

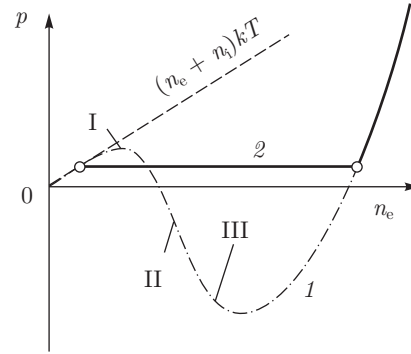


Рис. 38. Схематический вид уравнения состояния в модели «желе» при $T \neq 0$ ($kT \ll R_y$): 1, 2 — см. обозначения на рис. 37; I — $(dp/dV)_T = 0$ ($\Gamma \cong 3$); II — кристаллизация ($\Gamma_m \cong 178$); III — плавление ($r_s \approx 70$ [112]). (Рис. из [51])

границы соответствуют условиям равенства температуры, давления и энергии Гиббса обеих фаз (см. п. IX.3.1.3).

Полные границы обсуждаемого фазового перехода в модели желе, рассчитанные в [117], приведены на рис. 41.

IX.3.1.9. Безассоциативные модели плазмы разноимённых зарядов («сдвоенная» модель ОСР(∼)). Произвольная, на первый взгляд, процедура выбора термодинамических свойств фона, проводившаяся выше, может быть сделана более содержательной при использовании вариационного принципа статистической механики. Согласно ему, свободная энергия любой термодинамически равновесной системы, доопределённая на случай произвольной неравновесной функции распределения ρ_N , на равновесной функции распределения ρ_N^0 минимальна (см., например, [55]):

$$F[\rho_N] \equiv \text{Sp} \{ \rho_N (\mathbf{H}_N^* + kT \ln \rho_N) \} \geq F[\rho_N^0], \quad (87)$$

$$\rho_N^0 \equiv \frac{\exp \left(-\frac{\mathbf{H}_N^*}{kT} \right)}{\text{Sp} \left\{ \exp \left(-\frac{\mathbf{H}_N^*}{kT} \right) \right\}}.$$

Простейшее применение (87) к системе зарядов противоположного знака состоит в выборе мультипликативной формы пробной ФР (88), т.е. в замене функции распределения реальной системы зарядов противоположного знака, например, ядер

и электронов, $\rho_{N(+)}N(-)$ на произведение двух множителей, отвечающих отдельно подсистемам положительных и отрицательных зарядов, например, ядер и электронов, электронов и позитронов и т. д.:

$$\rho_{N(+)}N(-) = \rho_{N(+)}\rho_{N(-)}. \quad (88)$$

Выбор такой формы эквивалентен «выключению» индивидуальных корреляций между зарядами разных знаков (двумя подсистемами) при полном сохранении корреляций внутри каждой из них. Важно отметить, что подсистемы при этом превращаются друг для друга в «пассивный» компенсирующий фон заряда противоположного знака. Таким образом, при выборе формы (88) и дальнейшей минимизации (87) реальная плазма заменяется комбинацией двух моделей ОСР (например, ядер и электронов, электронов и позитронов и т. д.) совмещённых друг с другом. Ниже для обозначения такой комбинации используется термин «сдвоенная» модель ОСР [51]. Фактически, выбор приближения (88) можно рассматривать как одно из определений безассциативной модели плазмы.

Дальнейшее «выключение» всех динамических корреляций в одной из подсистем (88) превращает её в соответствующий идеальный газ с хартри-фоковской поправкой на взаимодействие. Пренебрегая последней, что для ферми-частиц также повышает свободную энергию, приходим к одному из двух обсуждавшихся выше вариантов модели ОСР: (А) ОСР ядер на фоне идеального ферми-газа электронов, (Б) ОСР электронов на фоне идеального газа ядер («желе»). Окончательные результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, сдвоенная модель ОСР является, согласно неравенствам табл. 4, наилучшей (по величине свободной энергии) из совокупности безассциативных кулоновских моделей, в которых пренебрегается взаимным экранированием (корреляцией) зарядов противоположного знака.

«Сдвоенная» модель масс-асимметричной плазмы. Параметры всех фазовых переходов в сдвоенной модели ОСР могут быть явно вычислены точно, как и в случае ОСР ионов или электронов [117]. В приложении к реальным ситуациям сдвоенная модель ОСР даёт фазовую диаграмму, существенно зависящую от соотношения масс составляющих систему положительных и отрицательных зарядов. Особенно примечательный вид имеет фазовая диаграмма сдвоенной модели ОСР для масс-несимметричной комбинации ядер и лёгких электронов (рис. 39). В целом фазовая диаграмма имеет вид, аналогичный диаграмме модели ОСР ядер на фоне идеального ферми-газа электронов. Различие тем меньше, чем больше величина заряда ядер, составляющих ОСР.

Конкретные параметры фазового перехода в сдвоенной модели ОСР близки к приведённым

в таблице 3. Для плазмы с $Z = \pm 1$ вычисления дают следующие параметры критической точки [117]:

$T_c \approx 0,1008 R\gamma$	$\{r_s\}_c \approx 3,58$	$\Gamma_c \approx 5,54$	$\{n_e \lambda_e^3\}_c \approx 0,724$
------------------------------	--------------------------	-------------------------	---------------------------------------

Результаты расчёта критической и тройной точек в сдвоенной модели ОСР для различных значений заряда иона Ze представлены в табл. 5 в сравнении с аналогичными параметрами в одинарной модели ОСР(\sim) и модели электронного газа («желе»).

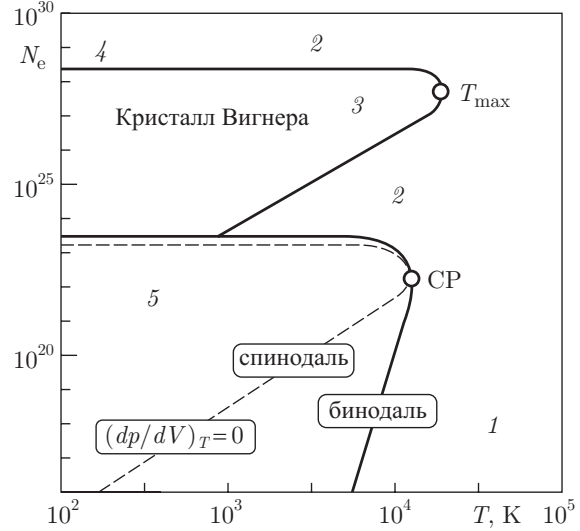


Рис. 39. Фазовая диаграмма «сдвоенной» ОСР — безассциативной модели электрон-протонной плазмы: 1 — разреженная фаза (газ); 2 — плотная фаза (жидкость); 3 — кристалл; 4 — граница холодного плавления кристалла протонов ($r_s^{(+)} \approx 70$); 5 — область сосуществования фаз. (Рис. из [126])

Заслуживающим внимания является заметное снижение в модели ДОСР(\sim) в сравнении с моделью ОСР(\sim) фактора сжимаемости в критической точке — Z_c :

$$Z_c \equiv \frac{p_c}{(n_{(+)} + n_{(-)})kT_c} \approx 0,107. \quad (89)$$

Следует подчеркнуть, что низкое (в сравнении с обычными нейтральными жидкостями) значение фактора сжимаемости в критической точке Z_c , является характерной особенностью фазовых переходов в щелочных металлах, системах наиболее близких по своим свойствам к чисто кулоновским системам. Указанное обстоятельство иллюстрируется в табл. 6 из работы [142], где величина Z_c для щелочных металлов сравнивается с характерными модельными оценками.

Сводная фазовая диаграмма с границами обсуждаемого фазового перехода в трёх вариантах

Таблица 4

$F_{(+)}^{(ид)} + F_{(-)}^{(ид)} \geq$	$F_{(+)}^{(ид)} + F_{(-)}^{(ид)} \geq$	Идеальный газ
$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} + F_{(-)}^{(ид)} \geq$	$\geq F_{(+)}^{(ид)} + F_{(-)}^{(ОСР)} \geq$	ОСР ₊ (~); (ОСР ₋ (~))
$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} + F_{(-)}^{(HF)} \geq$	$\geq F_{(+)}^{(HF)} + F_{(-)}^{(ОСР)} \geq$	
$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} + F_{(-)}^{(ОСР)} \geq$	$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} + F_{(-)}^{(ОСР)} \geq$	Сдвоенная модель ОСР
$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} \geq$	$\geq F_{(+)}^{(ОСР)} \geq$	Реальная плазма

Таблица 5. Параметры критической («I») и тройной («II») точек в сдвоенной электрон-ионной модели ОСР (Double-ОСР) для различных значений заряда иона Ze (для сравнения в скобках—соответствующие величины для модели ОСР(~)), и в модели электронного газа (с электростатическим фоном): I, II — параметры в критической и тройной точках; A и B — параметры бинодали и спинодалей при $T \rightarrow 0$ со стороны высоких и низких плотностей

	Сдвоенная электрон-ионная модель ОСР					Электронный газ
I	Z	1	2	3	10	-1
	T_c (Ry)	0,101 (0,0393)	0,283 (0,152)	0,508 (0,314)	2,69 (2,17)	0,0475
	Γ_c	5,54 (8,86)	9,43 (12,6)	13,2 (16,3)	39,4 (42,7)	4,54
	$(r_s)_c$	3,58 (5,73)	2,38 (3,32)	1,86 (2,43)	0,87 (1,00)	9,27
	$(n_e \lambda_e^3)_c$	7,26 (7,22)	5,22 (4,90)	4,55 (4,22)	3,60 (3,30)	1,29
	$\{p/[(n_i + n_e)kT]\}_c$	0,107 (0,125)	0,111 (0,129)	0,115 (0,130)	0,122 (0,130)	0,0655
II	$T_{тр}/T_c$	0,00767 (0,113)	0,0333 (0,148)	0,0803 (0,177)	1,15 (0,417)	-
	$(\Delta n/n)_{тр}$	0,012 (0,019)	0,014 (0,019)	0,015 (0,020)	0,018 (0,021)	-
A	$(r_s)_{\text{бинодаль}}$	1,59 (2,47)	1,16 (1,55)	0,943 (1,19)	0,477 (0,531)	4,20
	$(r_s)_{\text{спинодаль}}$	2,02 (3,08)	1,47 (1,94)	1,20 (1,48)	0,600 (0,664)	5,27
B	$\Gamma_{\text{спинодаль}}$	3,08 (5,76)	5,62 (8,39)	8,17 (11,0)	25,7 (28,9)	3,08

безассоциативной модели плазмы для случая $Z = 1$: ОСР₊(~) — ионы + фон, ОСР₋(~) — электроны+фон, и ДОСР₊₋(~) — ионы + электроны, приведена на рис. 40 и 41.

Обращает на себя внимание близость отношения n_0/n_c («нормальной» плотности, т. е. плотности при $T = 0$ и $p = 0$, к плотности в критической точке) для всех трёх вариантов безассоциативной кулоновской модели, а также практическое совпадение (исключая район тройной точки) в относительных координатах границы равновесия газ—жидкость и газ—кристалл для сдвоенной модели ОСР и модели классических точечных зарядов на фоне идеального ферми-газа электронов.

Безассоциативная модель масс-симметричной плазмы. Для масс-симметричной плазмы, напри-

мер, электрон-позитронной (или с известными оговорками для электрон-дырочной) структура фазовой диаграммы заметно проще рассмотренной выше структуры фазовой диаграммы в масс-асимметричных моделях за счёт отсутствия в системе кристаллического состояния. При достаточно высоких температурах единственный фазовый переход в системе газ—жидкость происходит в системе частично или полностью связанных электронов и позитронов (электронов и дырок) — (аналогов нейтральных квази-атомов, но с очень небольшой долей квази-молекул) в газовой фазе с электрон-позитронной (электрон-дырочной) плазмой в жидкой фазе. Общее представление о фазовой диаграмме электрон-дырочной плазмы даёт рис. 42, заимствованный из работы [145].

Таблица 6. Параметры в критической точке перехода газ–жидкость щелочных металлов. Экспериментальные данные в сравнении с данными расчёта в простейших моделях

Металл	T_c , K	p_c , бар	$(\rho_o)_c$, г/см ³	$Z_c \equiv (pV/(RT))_c$	Источник
Li	3680	600	0,126	0,108	[143]
Na	2500	256	0,207	0,136	[143]
K	2280	164	0,194	0,174	[143]
R	2100	132	0,347	0,186	[143]
Cs	2040	117	0,430	0,214	[143]
Cs(exp1)	1925	92,5	0,375	0,204	[135]
Cs(exp2)	1938	94	0,39	0,198	[136]
$p = 2nkT/(1 - nb) - \alpha n^2$ {Hard Spheres + VdW}				0,359	[144]
$p = 2nkT/(1 - nb) - \alpha n^{4/3}$ {Hard Spheres + Coulomb}				0,290	[134]
$p = p_i^{(OCP)} + p_e^{(идеальный\ ферми-газ)}$ {«Single OCP»}				0,258	[126]
$p = p_i^{(OCP)} + p_e^{(неидеальный\ ферми-газ)}$ {«Double OCP»}				0,214	[117]

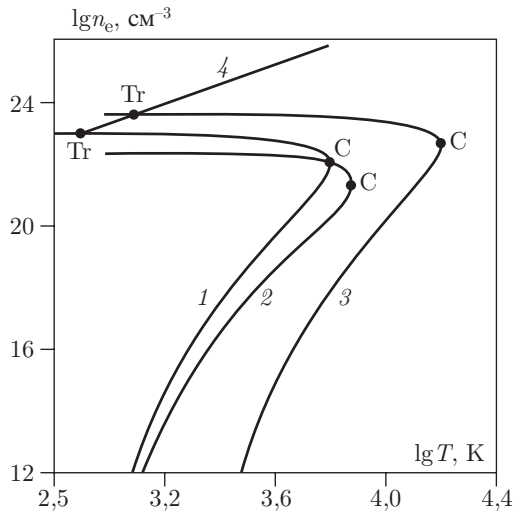


Рис. 40. Фазовая n – T диаграмма для трёх вариантов безассоциативной модели плазмы: 1 – модель $OCP_+(\sim)$ (классические ионы на фоне идеального ферми-газа электронов); 2 – модель «желе» (квантовый электронный газ на электростатическом фоне); 3 – «сдвоенная» модель OCP (суперпозиция электронной и ионной OCP в безассоциативном приближении); 4 – граница плавления; C – критическая точка. (Рис. из [117])

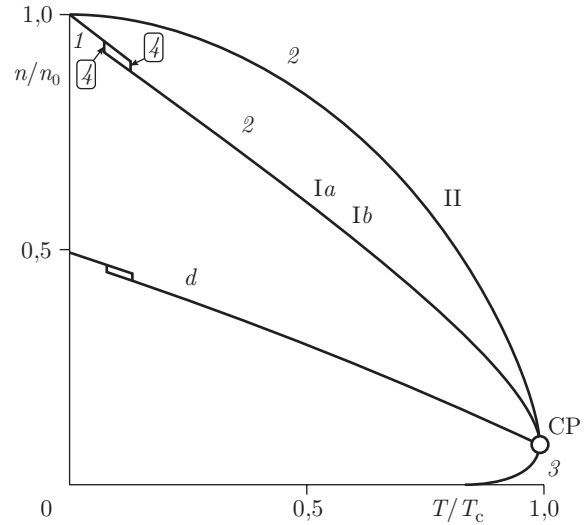


Рис. 41. Граница двухфазной области в масс-несимметричных моделях: (Ia- $OCP(\sim)$ и Ib- $DOCP(\sim)$) и в масс-симметричной модели (IIa и IIb) в относительных координатах плотность-температура. Показан диаметр границы равновесия в моделях Ia, Ib ($d \equiv (n_{жидк} + n_{газ})/2$): 1 – кристалл; 2 – жидкость; 3 – газ (рис. из [117]); 4 – зона плавления; CP – критическая точка

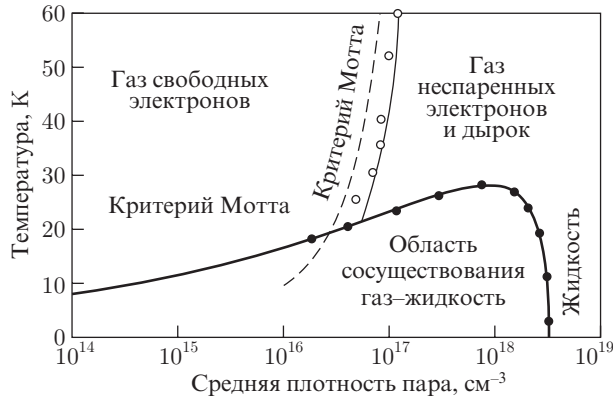


Рис. 42. Диаграмма состояния для фотовозбуждённых электронов и дырок в недеформированном кремнии [10]. Из диаграммы в частности, следует, что при средней плотности $\sim 10^{17}$ см⁻³ при 15 К газ свободных экситонов с плотностью насыщения $\sim 10^{16}$ см⁻³ сосуществует с жидкими каплями, занимающими переменный объём, плотность в которых $\approx 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Критическая температура равна 28 К. Показаны также теоретическая и экспериментальная границы фазового перехода металл-диэлектрик в экситонной системе. (Рис. из [145])

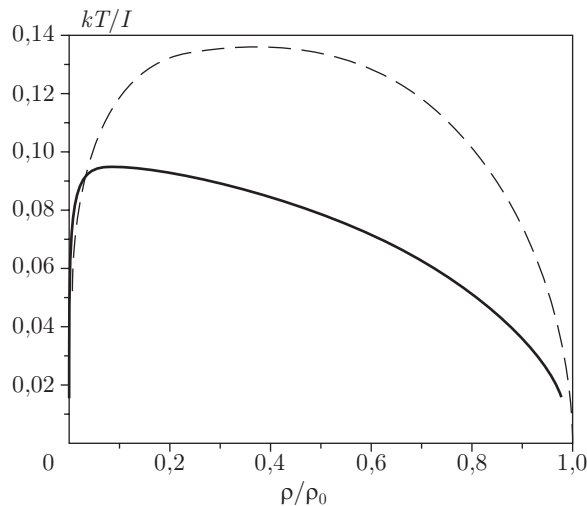


Рис. 43. Сравнение границы двухфазной области перехода газ-жидкость в безразмерных координатах плотность — температура для двойной модели DOCP [117] и электрон-дырочной плазмы в Ge согласно данным работы [145]

В обсуждаемой здесь масс-симметричной «двойной» модели DOCP(∼) фазовая диаграмма совпадает с фазовой диаграммой рассмотренной выше «одиночной» модели электронного газа на однородно-сжимаемом электростатическом фоне (модели «желе») с единственным для этой модели

фазовым переходом типа газ-жидкость с верхней критической точкой. Примечательно, что эта модель даёт очень простую, хотя и достаточно грубую оценку критической температуры фазового перехода. Так для электрон-позитронной плазмы DOCP приводит для критической температуры к оценке $-kT_c \approx 0,65$ эВ. На рис. 43 в приведённых безразмерных координатах плотность-температура приведено сравнение границы двухфазной области для двойной модели DOCP и электрон-дырочной плазмы в Ge согласно результатам экспериментов (см. обзор [145]).

IX.3.2. Аномальные фазовые диаграммы в безассоциативных моделях плазмы

IX.3.2.1. Введение. Как отмечалось выше, традиционно большой интерес, вызываемый проблемой фазовых переходов в сильно-неидеальных кулоновских системах [146, 32, 147, 148, 149], может быть условно разделён на два направления. Первый составляет изучение *гипотетических* «плазменных» фазовых переходов (ПФП) [146, 32, 147], предположительно происходящих в *реальных* кулоновских системах (плазме). Второй — изучение *определённо* существующих фазовых переходов, происходящих в *гипотетических* кулоновских системах (идеализированных моделях) [148, 149]. В этом отношении особенно наглядным является изучение фазовых переходов в семействе так называемых «безассоциативных» моделей плазмы, объединённых двумя общим признаками: (i) отсутствием индивидуальных корреляций между зарядами противоположного знака, и (ii) сжимаемостью системы при сохранении её однородности [51].

Базовым преимуществом семейства безассоциативных моделей плазмы (БМП) является аддитивность суммарной энтропии модели, составленной из заряженных подсистем, термодинамические свойства для которых по тем или иным причинам заранее известны, например, получены прямым численным моделированием. Результатом является возможность непосредственного расчёта параметров любого фазового равновесия в суммарной БМП. Это даёт возможность, варьируя параметры модели, такие, как например, масса и заряд ионов Z_i , размер твёрдой сердцевины и др., проследить, как за изменением параметров фазовых границ, так и за изменением топологии этих границ, а также за деталями поведения фазового равновесия в метастабильных областях диаграммы вплоть до спинодалей, т.е. кривых потери абсолютной термодинамической устойчивости, для всех доступных для рассматриваемой модели фаз. При этом упомянутая топология глобальной фазовой диаграммы существенно различается для масс-симметричных ($m_{(+)} =$

$= m_{(-)}$) и масс-асимметричных ($m_{(+)} \gg m_{(-)}$) моделей (рис. 39 и 41). Первые являются предельной идеализацией электрон-позитронной и электрон-дырочной систем заряженных частиц, в то время как вторые — предельной идеализацией электрон-ионной плазмы. Именно в последних, масс-асимметричных БМП с однородно-сжимаемым фоном {ОСР(\sim), ДОСР}, в числе доступных фазовых равновесий присутствует как кристаллизация, так и переходы газ-жидкость и газ-кристалл, так что вариация дополнительного параметра модели — заряда иона Z — позволяет изучать эволюцию полной фазовой диаграммы модели от «нормальной», присущей большинству известных простых веществ, до диаграмм с предельно аномальной топологией, адекватность которой какому-либо реальному носителю является открытым вопросом.

Типы фазовых диаграмм в масс-асимметричных безассоциативных моделях плазмы. Изучение аномалий фазовых диаграмм масс-асимметричных БМП приводит к условному делению всех фазовых диаграмм этого класса моделей на три качественно различные типа [126, 51]:

- 1) стандартный тип фазовой диаграммы, соответствующий малым значениям величины заряда Z ($Z < Z_1^* \approx 35$);
- 2) инверсный тип фазовой диаграммы, соответствующий большим значениям величины заряда Z ($Z > Z_2^* \approx 45$);
- 3) пограничный тип фазовой диаграммы, соответствующий промежуточным значениям величины заряда Z ($Z_1^* < Z < Z_2^*$).

IX.3.2.2. Стандартный тип фазовой диаграммы в электрон-ионных безассоциативных моделях плазмы. Фазовая диаграмма этой модели при небольших значениях заряда ионов Z_i ($Z \sim 1$) в моделях ОСР(\sim) и ДОСР(\sim) исследована в работах [51, 103, 117]. Расчёты для этого случая воспроизводят традиционную структуру (топологию) глобальной фазовой диаграммы: т.е. «привычное» взаиморасположение критической и тройной точек, зоны («полосы») плавления, области сосуществования газ-жидкость (испарение) и газ-кристалл (сублимация): всё это в совокупности полностью эквивалентно топологии фазовых границ для нормальных веществ и представлено на рис. 44 (см. также рис. 40 и 41).

Исследование данного типа фазовой диаграммы в безассоциативных масс-асимметричных моделях плазмы имеет то преимущество, что вариация параметра Z (в пределах $Z < Z^*$) позволяет проследить за эволюцией основных факторов, присущих переходу газ-жидкость в системах кулоновских частиц, и в частности, качественно присущих переходам газ-жидкость в металлах.

В частности, это:

— асимметрия границы двухфазной области на ρ - T фазовой диаграмме кулоновских систем (см. например рис III.1.6.8.[12]);

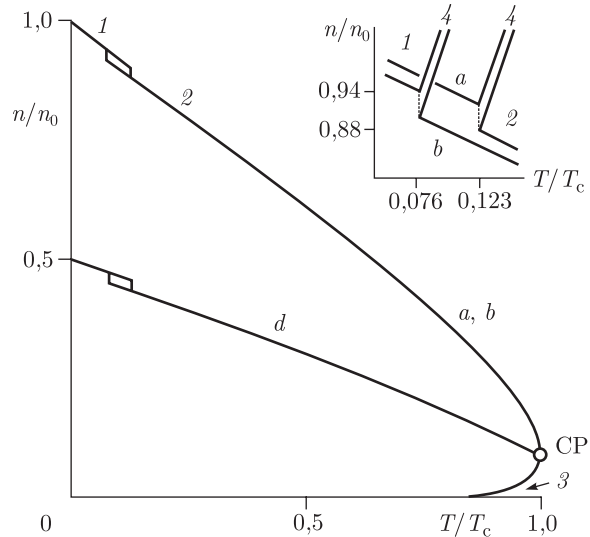


Рис. 44. Границы двухфазной области в масс-асимметричных (электрон-ионных) безассоциативных моделях плазмы в относительных координатах n/n_0 и T/T_c (n_0 — плотность конденсированного состояния при $p = 0$ и $T = 0$; T_c — критическая температура перехода газ-жидкость). Обозначения: a и b — масс-асимметричные модели электрон-ионной плазмы с $Z = 1$: a — одиночная ОСР(\sim) и b — двойная ОСР(\sim) соответственно; 1 — кристалл, 2 — жидкость, 3 — газ; 4 — зона плавления; d — «диаметр» пограничной кривой в моделях a и b . На вставке — структура границ испарения, сублимации и плавления в окрестности тройной точки в моделях a и b (рис. из [117])

— изменение характера искривления так называемого диаметра двухфазной пограничной кривой в ρ - T координатах в сравнении с примечательной прямолинейностью соответствующего диаметра, присущей нейтральным двухфазным системам вплоть до неожиданно близкой окрестности критической точки, где определяющими становятся аномальные флуктуации плотности и ряда других термодинамических параметров;

— возможность потери глобальной выпуклости границы двухфазной области (кривой сосуществования) на ρ - T фазовой диаграмме двухфазной кулоновской системы.

Последнее (потеря выпуклости) актуально в поиске возможного объяснения аномалий фазовой границы газ-жидкость в группе «плохих» металлов, возглавляемых металлическим ураном [142, 150]. Для этих металлов характерно противоречие, возникающее при попытках оценить неизвестные параметры их критических точек, исходя из

известных низкотемпературных жидкометаллических свойств. Указанное противоречие существует между высоким значением экспериментально измеренных параметров термического расширения жидких металлов [151, 152], приводящих (в случае сохранения глобальной выпуклости ρ – T фазовой границы) к предсказанию чрезвычайно низкой критической температуры ($T_c \sim 6000$ K), и хорошо известной присущей урану и другим высококипящим металлам, высокой величиной теплоты испарения (~ 5 эВ/атом), что в соответствии с полуэмпирическим закономерностью корреляции этой величины с критической температурой («правило» Коппа–Ланга см., например, [153]) ведёт к примечательно высоким оценкам критической температуры ($T_c \sim 13\,000$ K [154] и др.) В поисках выхода из указанного противоречия как одна из возможностей рассматривается возможность потери выпуклости двухфазной пограничной кривой в ρ – T координатах в докритических температурах вследствие, например, перестройки электронной структуры металла и соответствующего резкого уменьшения коэффициента термического расширения и, как следствие, образования характерного «языка», вытянутого в сторону высоких температур. Это позволило бы совместить высокий темп термического расширения жидкого металла вблизи температуры плавления с высоким уровнем критической температуры (а значит и критического давления), необходимых для со-

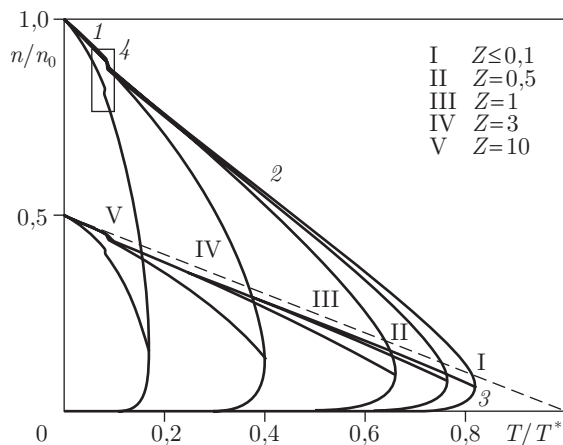


Рис. 45. Эволюция асимметрии фазовых границ и кривизны диаметра пограничной кривой в модели ОСР(∼) (фон — идеальный ферми-газ электронов) при изменении заряда ионов Z_i . Рисунок в относительных координатах n/n_0 и T/T^* (n_0 — плотность конденсированного состояния при $p = 0$ и $T = 0$; T^* — экстраполяция «на ноль» плотности кристаллической фазы $\rho(T)$). Обозначения фаз: 1 — кристалл, 2 — жидкость, 3 — газ, 4 — плавление; Цифры около кривых — величина заряда иона Z_i (Z формально может быть меньше единицы). (Рис. из [117])

гласованности всех данных пограничной кривой обсуждаемых металлов вплоть до их критической точки. На рис. 45 показана обсуждаемая эволюция формы пограничной кривой при вариации величины заряда ионов Z в модели ОСР(∼). Для наглядности обсуждаемая диаграмма представлена в относительных координатах, в которых все пограничные кривые приведены к одной и той же «нормальной плотности» (плотность при $p = 0$ и $T = 0$) и к одному и тому же термическому расширению жидкости $\rho_l(T)$ при $T \sim 0$ $\{\alpha_P \equiv \lim\{\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_P\}_{T \rightarrow \infty}\}$. Соответствующей характерной температурой в рамках этого подхода служит не критическая температура T_c , как это общепринято, а величина T_0^* , отражающая экстраполяцию именно низкотемпературных свойств конденсированного состояния:

$$T_0^* = T_{пл} + \frac{\rho_{пл}}{\alpha_{P-(T=T_{пл})}} \approx \frac{\rho_0}{\alpha_{P-(T=0)}} \quad (90)$$

Асимметрия фазовой границы перехода газ–жидкость. На рис. 45 представлена эволюция ρ – T фазовой границы при вариации значения заряда ионов в масс-асимметричной модели ОСР(∼) [117]. Сравнение фазовых диаграмм, представленных на рисунках 44, 45 и на рис. III.1.6.8 [12], позволяет заключить, что для бесструктурных кулоновских частиц, как это имеет место в моделях БМП, пограничная кривая равновесия газ — конденсированное состояние (газ–жидкость и газ–кристалл) в ρ – T плоскости:

- 1) никогда не теряет выпуклости;
- 2) отличается заметной асимметрией, которая растёт с ростом величины заряда иона Z_i ;
- 3) диаметр пограничной кривой, $d = (\rho_l + \rho_{газ})/2$, отчётливо искривлён вниз, как у цезия и других щелочных металлов [135, 136];
- 4) эта кривизна растёт с ростом заряда ионов Z_i .

Ещё одним преимуществом БМП, вытекающим из указанной выше возможности полного вычисления всех параметров фазовых равновесий в системе, как стабильных, так и метастабильных, является возможность проследить за свойствами всех метастабильных состояний трёх фаз — газовой, жидкой и кристаллической, во всём диапазоне доступных параметров, вплоть до соответствующих спинодалей каждой из фаз (границ потери абсолютной термодинамической устойчивости, см. рис. 46).

Возможность методического анализа фазовых переходов между метастабильными фазами в безассоциативных моделях плазмы важна для понимания температурного поведения и возможных сценариев завершения зоны метастабильного плавления кристалл–жидкость в области глубоких отрицательных давлений метастабильного состоя-

ния обеих фаз. Успехи экспериментальной техники [155, 156], а также методов численного моделирования [157, 158], делают такое обсуждение не

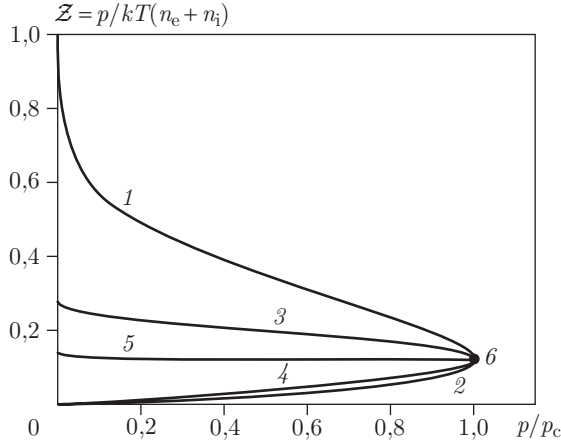


Рис. 46. Поведение границы двухфазной области (1, 2) и спинодалей (3, 4) фазового перехода перехода газ-жидкость в безассоциативной модели ОСР(∼) со стороны газовой фазы. Обозначения: Z — фактор сжимаемости; 1, 2 — бинодали и 3, 4 — спинодали газовой и жидкой фаз, соответственно; 5 — «диаметр» спинодальной кривой; 6 — критическая точка (рис. из [117])

только содержательным, но и экспериментально проверяемым, как в реальном, так и в «численном эксперименте». Проблема топологии фазовых границ метастабильного плавления модели ОСР(∼) в пределе $T \rightarrow 0$, как и вытекающие из этого анализа предположения о сценарии завершения такого плавления, в реальных веществах и идеализированных моделях рассмотрены более детально в [133].

IX.3.2.3. Инверсный тип фазовой диаграммы в электрон-ионных безассоциативных моделях плазмы. Безассоциативные модели электрон-ионной плазмы позволяют изучать специфический «инверсный» тип фазовой диаграммы кулоновской системы [51, 159]. Такой тип фазовой диаграммы встречается в масс-асимметричных моделях ОСР(∼) и ДОСР(∼) при больших значениях заряда ионов $Z_i \sim 50 \div 100$. В этом случае изначальная линия вигнеровской кристаллизации ($\Gamma_m \approx 175$) в модели-прототипе ОСР(∞) пересекает участок кривой сосуществования нового фазового перехода газ-жидкость в модели ОСР(∼) со стороны низких плотностей (на «газовом склоне» пограничной кривой, см. рис. 35). Как следствие этого в полном (трёхфазном) варианте модели ОСР(∼) фазовая диаграмма приобретает инверсный характер, состоящий в следующем:

— Район тройной точки фазовой границы кристалл-жидкость-газ оказывается не на «конденси-

рованном», а на «газовом склоне» границы перехода газ-жидкость (см. кривую $Z = 100$ на рис. 35)

— Верхняя критическая точка перехода $\{P_c, T_c, \rho_c\}$ находится в пределах кристаллической части полной фазовой диаграммы, т.е. в данной модели мы встречаемся с необычным типом сосуществования — кристалл-кристалл с верхней критической точкой (!).

— В модели ОСР(∼) с обсуждаемых типом фазовой диаграммы имеет место сосуществование двух кристаллических фаз с одним и тем же, присущим вигнеровскому кристаллу, типом решётки — бсс, но с различающимися плотностями.

Следует отметить, что, как само существование, так и свойства обсуждаемого типа фазовой диаграммы могут быть непосредственно смоделированы, например, методом Монте-Карло с использованием, определения А безассоциативной модели ОСР(∼), т.е. при помощи электронейтрального большого канонического ансамбля (п. IX.3.1.6). В этом случае эффектом, непосредственно наблюдаемым при численном моделировании, должно быть скачкообразное изменение плотности кристаллической фазы при достижении химического потенциала зарядов некоторой, своей для каждой температуры, границы фазового перехода, аналогичное изображённому на рис. 33.

IX.3.2.4. Пограничный тип фазовой диаграммы при промежуточных значениях заряда ионов ($Z_1^* < Z < Z_2^*$). Наиболее примечательная аномалия фазовой диаграммы модели ОСР(∼) соответствует случаю, когда изначальная линия плавления вигнеровского кристалла ($\Gamma \approx 175$) в модели-прототипе ОСР(∞) пересекает участок кривой сосуществования нового фазового перехода газ-жидкость в модели ОСР(∼) непосредственно в окрестности критической точки. Согласно расчётам [51, 103] в модели ОСР(∼) это происходит в следующем интервале значений заряда ионов $Z_1^* - Z_2^*$:

$$35 \approx Z_1^* < Z < Z_2^* \approx 45. \quad (91)$$

В результате такого сочетания параметров полная фазовая диаграмма модели ОСР(∼) приобретает следующие замечательные свойства.

— В данном варианте модели ОСР(∼) реализуется единый фазовый переход I-рода кристалл-флюид, который представляет собой гладкую суперпозицию плавления и сублимации и соответствует глобальному сосуществованию кристалла с флюидной фазой, т.е. как жидкой, так и газовой (рис. 47).

— В данном варианте модели ОСР(∼) уже не существует истинной критической точки, т.е. точки, отвечающей условиям на фазовой границе: $\{(\partial p / \partial V)_T = 0, (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0, (\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0\}$.

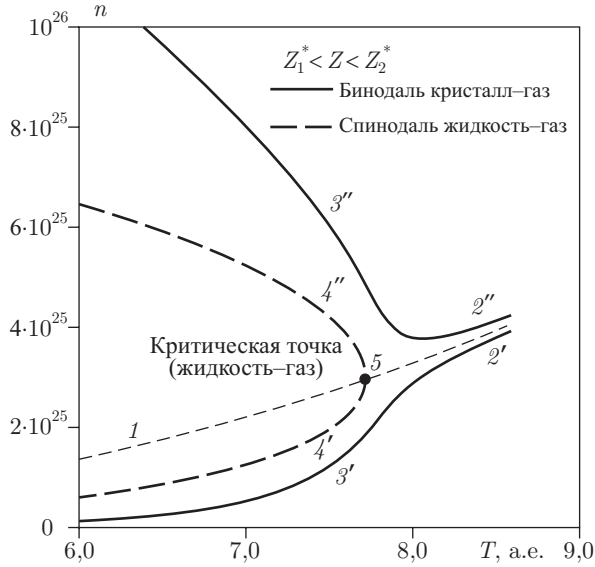


Рис. 47. Аномальная фазовая диаграмма безассоциативной электрон-ионной модели ОСР(\sim) с промежуточным значением заряда ионов ($Z_1^* < Z = 40 < Z_2^*$). Обозначения: 1 — линия плавления вигнеровского кристалла ($\Gamma = \Gamma_m \approx 175$) в модели-прототипе ОСР($\#$); 2', 2'', 3', 3'' — единая граница сосуществования фаз кристалл-флюид; 2', 2'' — плавление, 3', 3'' — сублимация; 4', 4'' — спинодаль метастабильного сосуществования газовой и жидкой фаз; 5 — критическая точка этого перехода (рис. из [159])

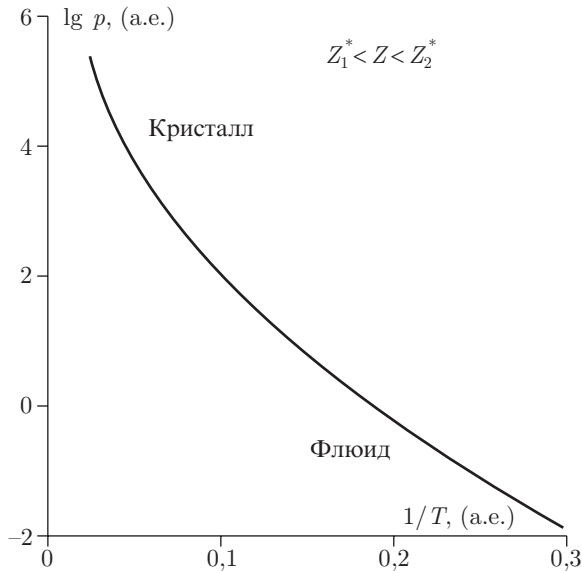


Рис. 48. Аномальная диаграмма модели ОСР(\sim) при $Z_1^* < Z = 40 < Z_2^*$ (единая граница сосуществования кристалл-флюид) (рис. из [159])

— В данном варианте модели ОСР(\sim) не существует и тройной точки, т. е. точки одновременного сосуществования трёх фаз — кристалла, жидкости и газа.

— Кривая насыщения (граница сосуществования в координатах давление \leftrightarrow температура) представляет собой единую непрерывную кривую (рис. 48). Она не ограничена сверху и на ней нет разрывов и изломов. В случае классических ионов обсуждаемая кривая не ограничена сверху. В случае ионов с квантовой статистикой для обеих масс-асимметричных моделей, ОСР(\sim) и DoubleОСР(\sim), обсуждаемая кривая ограничена по температуре псевдокритической «точкой возврата» с максимумом температуры плавления (см. рис. 31 и 32) с последующим участком «холодного» квантового плавления (см. § IX.3.1.5).

IX.3.2.5. Аномалии фазовой диаграммы при пограничных значениях заряда ионов ($Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$). Диаграммы с псевдо-критической точкой. Примечательной чертой фазовой диаграммы модели ОСР(\sim) в пограничных ситуациях, т. е. при $Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$, является наличие псевдо-критической изотермы, где на псевдо-критической точке выполняются два из трёх стандартных условий критической точки:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (92)$$

IX.3.2.5. Аномалии фазовой диаграммы при пограничных значениях заряда ионов ($Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$). Вместе с тем в отличие от стандартной критической изотермы обсуждаемая псевдо-критическая изотерма является *разрывной*, вследствие чего не выполняется третье стандартное условие критической точки — $(\partial^3 P / \partial V^3)_T < 0$. Всё это происходит при двух значениях заряда ионов Z , соответствующих границам обсуждавшегося выше промежуточного интервала значений заряда ионов ($Z_1^* \div Z_2^*$):

— при $Z = Z_1^*$ — на газовой части бинодали кристалл-флюид (рис. 49);

— при $Z = Z_2^*$ — на кристаллической части этой бинодали (рис. 49).

Расчёт с использованием аналитических аппроксимаций для уравнения состояния обеих подсистем — ОСР($\#$) и фона — даёт следующие параметры обеих псевдо-критических точек [51, 159]:

$$\Gamma \equiv \frac{Z^2 e^2}{a_i k T}; \quad r_s \equiv \frac{a_e}{a_B};$$

$$\vartheta \equiv \frac{k T}{\varepsilon_F} \equiv \frac{4}{(9\pi)^{1/3}} (n_e \Lambda_e^3)^{2/3};$$

$$\Lambda_e^2 \equiv \frac{2\pi \hbar^2}{m_e k T}; \quad a_j^3 \equiv \frac{4\pi n_j}{3}.$$

Таблица 7. Параметры псевдо-критических точек в модели ОСР(∼) классических точечных зарядов на однородно-сжимаемом фоне идеального ферми-газа электронов при пограничных значениях заряда ионов ($Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$) [159]

	Z_i	T_c , а. е.	$(n_e)_c$, см ⁻³	p_c , а. е.	Γ_c	$(r_s)_c$	$(n_e \Lambda_e^3)_c$	$(\vartheta)_c$
$Z = Z_1^*$	34,6	6,38	$2,2410^{25}$	11,4	140	0,416	3,30	2,91
$Z = Z_2^*$	45,4	9,29	$3,9610^{25}$	28,4	181	0,344	3,26	2,89

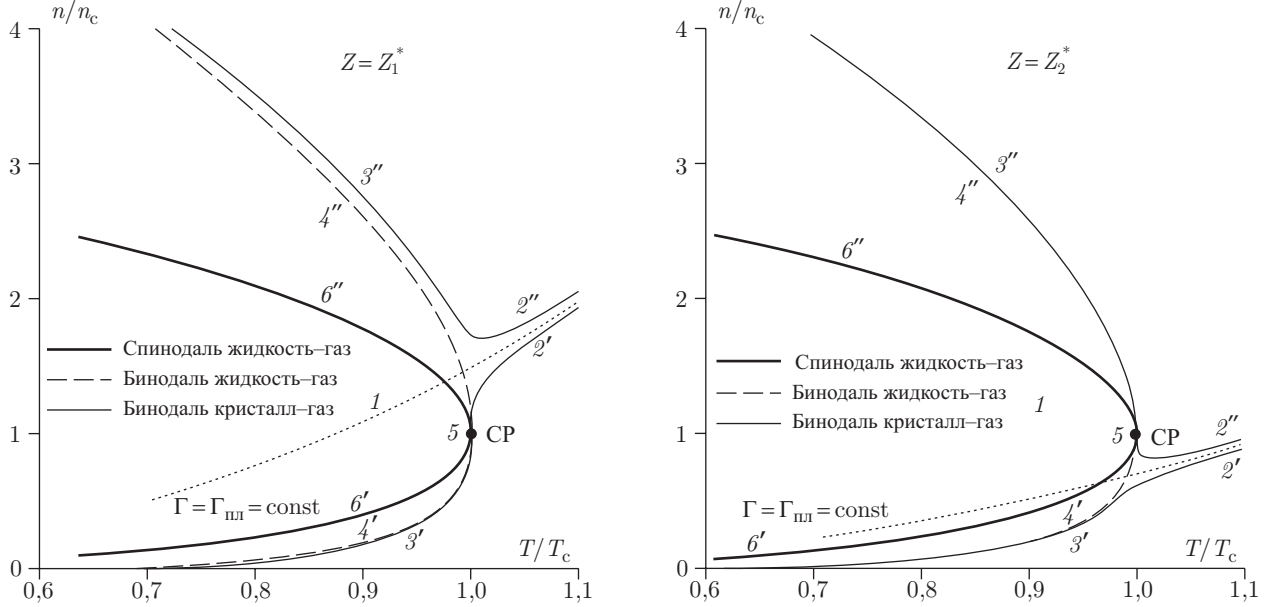


Рис. 49. Структура аномальных фазовых диаграмм безассоциативной электрон-ионной модели ОСР(∼) на границах промежуточного интервала значений заряда ионов (а — $Z = Z_1^* \approx 34,6$; б — $Z = Z_2^* \approx 45,4$). Обозначения: 1 — линия плавления вигнеровского кристалла ($\Gamma = \Gamma_m \approx 175$) в модели-прототипе ОСР(#); 2', 2'' — плавление, 3', 3'' — сублимация; 4', 4'' и 6', 6'' — спинодаль и бинодаль метастабильного сосуществования газовой и жидкой фаз; 5 — псевдо-критическая точка перехода кристалл-флюид и критическая точка метастабильного перехода газ-жидкость. В случае (б) границы 3' и 6', а также 3'' и 6'', очень близки и не различимы на графике (рис. из [159])

Структура аномальных фазовых диаграмм модели ОСР(∼), соответствующих двум обсуждаемым пограничным ситуациям, показана на рис. 49.

Критические индексы псевдо-критических точек. Примечательной особенностью двух обсуждаемых псевдо-критических точек, соответствующих границам интервала $Z_1^* - Z_2^*$, т. е. случаю точного равенства $Z = Z_1^*$ или $Z = Z_2^*$, является нестандартное значение всех критических индексов в обеих псевдо-критических точках в сравнении со стандартными (ван дер ваальсовыми) критическими индексами, которые соответствуют критической точке модели ОСР(с) с зарядом Z вне интервала $Z_1^* - Z_2^*$. В этом последнем случае ($Z < Z_1^*$ или $Z > Z_2^*$) индекс « β » (плотность \leftrightarrow температура) принимает стандартное (ван дер ваальсово) значение $\beta = 1/2$:

$$(\rho - \rho_c) \sim |T - T_c|^{1/2}. \quad (93)$$

Это показано на рис. 50 в стандартном двулогарифмическом представлении.

Для обсуждаемых же псевдо-критических точек в случаях с $Z = Z_1^*$ или $Z = Z_2^*$ можно показать [159] что для индекса β точно выполняется необычное условие, $\beta = 1/3$ (!):

$$|\rho - \rho_c| \sim |T - T_c|^{1/3}. \quad (94)$$

Точный расчёт [159] приводит к следующим соотношениям поведения изотерм в окрестности стандартной критической точки ($Z = 1$) и псевдо-критической точки ($Z = Z_1^*$):

$$|\rho/\rho_c - 1| \cong 4,57|T/T_c - 1|^{1/2} \quad (Z = 1), \quad (95)$$

$$|\rho/\rho_c - 1| \cong 4,07|T/T_c - 1|^{1/3} \quad (Z = Z_1^* \cong 34,6) \quad (96)$$

Заслуживает комментария кажущееся скачкообразное изменение критического индекса ρ – T диаграммы модели ОСР(\sim) в момент достижения пограничного значения заряда иона Z_1 . Действи-

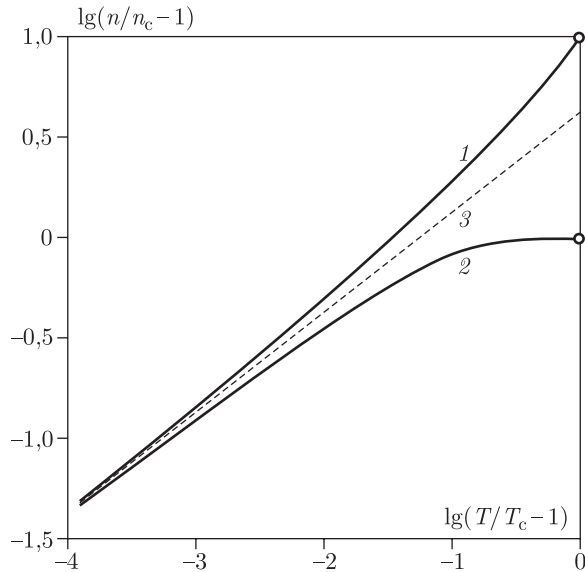


Рис. 50. Граница равновесия газ-жидкость в модели ОСР(\sim) для $Z = 1$. Обозначения: 1 — бинадаль конденсированной фазы ($\beta \rightarrow 1/2$); 2 — бинадаль газовой фазы ($\beta \rightarrow 1/2$); 3 — чисто квадратичная парабола $(T_c - T) \sim (\rho_c - \rho)^2$

тельно, при $Z < Z_1^*$, $\beta = 1/2$, а при Z точно равном Z_1^* $\beta = 1/3$. Соответственно, на другом краю интервала $Z_1^* - Z_2^*$, при $Z > Z_2^*$, $\beta = 1/2$, но при $Z = Z_2^*$, $\beta = 1/3$. Объяснение этому кажущемуся (и на самом деле, невозможному) скачкообразному изменению критического индекса β заключается в том, что оба упомянутых значения β , $1/2$ и $1/3$, в действительности соответствуют *разным объектам*. Первое стандартное ван дер ваальсово значение $\beta = 1/2$ соответствует ρ – T форме границы равновесия флюид–флюид (газ-жидкость), при $Z < Z_1^*$, или равновесию кристалл–кристалл при $Z > Z_2^*$. В момент $Z = Z_1^*$ или $Z = Z_2^*$ оба равновесия *продолжают существовать*, сохраняя *те же значения* индекса $\beta = 1/2$, но переходят в ранг *метастабильного* равновесия. Стабильное же равновесие кристалл–флюид с псевдо-критической точкой и индексом $\beta = 1/3$ появляется только в момент $Z = Z_1^*$ или $Z = Z_2^*$. Описанная картина соотношений стабильного и метастабильных равновесий в моменты $Z = Z_1^*$ или $Z = Z_2^*$ показана на рис. 49 (а, б). Описанное же соотношение критических индексов показано на рис. 51.

Особенности поведения кривой насыщения $p_s \leftrightarrow T_s$. Также аномальным оказывается в об-

суждаемых пограничных ситуациях модели ОСР(\sim) (т.е. при $Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$) поведение кривой насыщения $p_s \leftrightarrow T_s$ в окрестности псевдо-

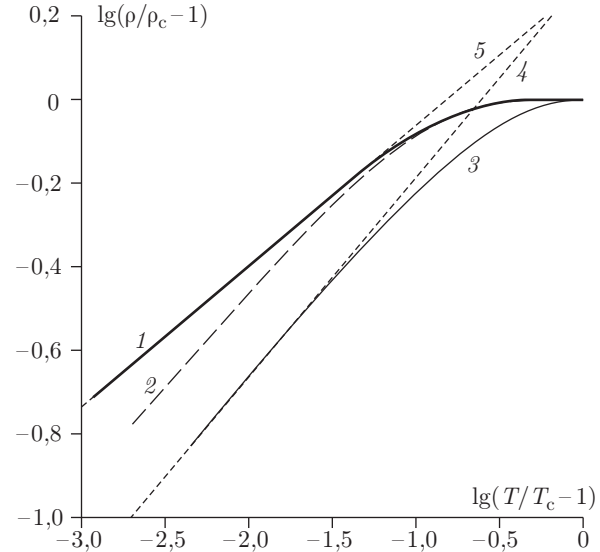


Рис. 51. Граница равновесия газ-жидкость в модели ОСР(\sim) для $Z = Z_1^*$. Обозначения: 1 — бинадаль газовой фазы равновесия газ-кристалл ($\beta \rightarrow 1/3$); 2 и 3 — бинадаль и спинодаль газовой фазы метастабильного равновесия газ-жидкость ($\beta \rightarrow 1/2$); 4 и 5 — квадратичная и кубическая параболы $\{(T_c - T) \sim (\rho_c - \rho)^2$ и $(T_c - T) \sim (\rho_c - \rho)^3\}$; T_c и ρ_c — температура и плотность в псевдокритической точке

критических точек. Известно, что для обычной критической точки должно выполняться так называемое правило Планка–Гиббса, заключающееся в равенстве наклона кривой насыщения $p_s(T_s)$ при подходе к критической точке «снизу», т.е. при $T = T_c - \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$), и наклона критической изохоры $p(T)_V$ при подходе к критической точке «сверху», т.е. при $T = T_c + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$):

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{насыщение}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_c}. \quad (97)$$

Это не очевидно заранее (см. рис. 52, а), но можно строго показать (рис. 52, б), что правило Планка–Гиббса не выполняется для псевдо-критической точки модели ОСР(\sim) в обоих случаях — при $Z = Z_1^*$ и при $Z = Z_2^*$. Это утверждение иллюстрируется на рис. 52. Малое отклонение в положении бинадали равновесия кристалл–флюид, (кривые 1, 2) на рис. 52, б, и критической изохоры (кривая 4 там же) соответствует конечной, хотя и небольшой разнице в наклоне обеих кривых 2 и 4 в псевдо-критической точке (рис. 52, а).

IX.3.2.6. Об универсальном характере единого фазового равновесия кристалл–флюид. Аномальный тип фазовой диаграммы,

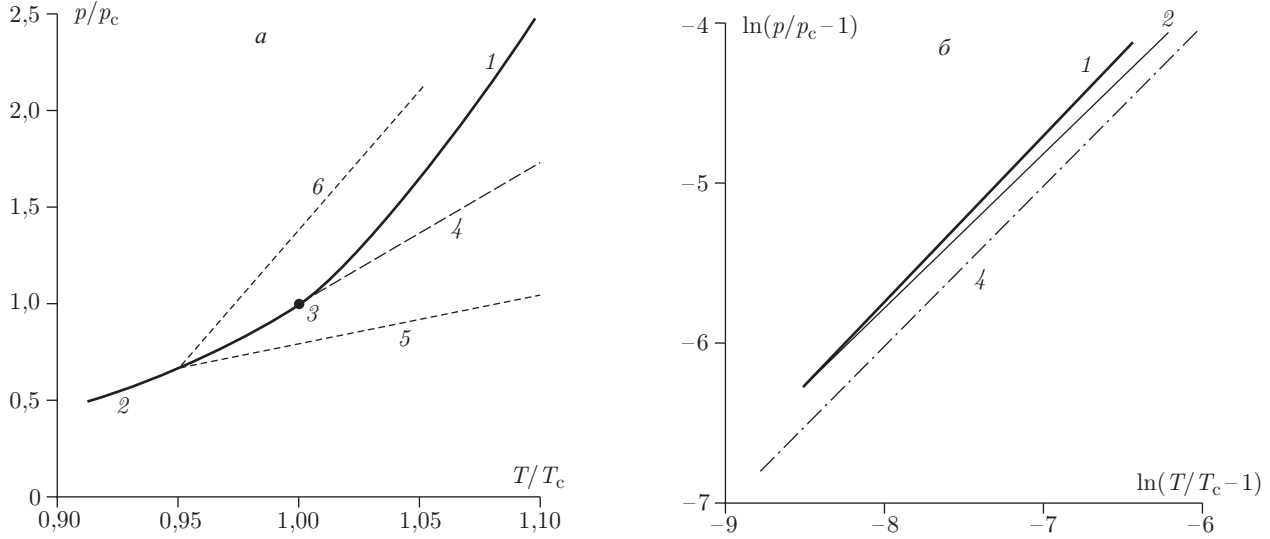


Рис. 52. Аномальная кривая насыщения (2–3–1) с псевдо-критической точкой (3), разделяющей плавление (1) и сублимацию (2), и изохоры (4, 5, 6) в модели ОСР(∼) (система классических точечных зарядов на однородно-сжимаемом фоне идеального ферми-газа электронов) для нижнего из двух граничных значения величины заряда иона: $Z = Z_1^* \cong 34,6$. Обозначения: 2–3 — плавление; 1–3 — сублимация; 3 — псевдо-критическая точка; 4 — критическая изохора; 5, 6 — субкритические изохоры

возникающий в исследуемом масс-асимметричном варианте семейства безассоциативных моделей плазмы ОСР(∼) и демонстрирующий единое фазовое равновесие кристалл–флюид, не является исключительным свойством рассматриваемых кулоновских моделей, а напротив, оказывается достаточно универсальным, встречающимся в широком круге систем с традиционным типом межчастичного взаимодействия, сочетающего интенсивное короткодействующее отталкивание с конечным по глубине и протяжённости притяжением. В частности, переход от нормального типа фазовой диаграммы к аномальному–единой суперпозиции сублимации и плавления, встречается, например, в однокомпонентной системе твёрдых сфер с дополнительным короткодействующим притяжением, описываемым так называемым потенциалом Юкавы (IX.3.2.6):

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{при } r < \sigma, \\ -\varepsilon \exp\left\{k\sigma\left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)\right\} \frac{\sigma}{r}, & \text{при } r \geq \sigma. \end{cases}$$

Результаты теории и численного моделирования для системы с потенциалом (HSAY) [160], вместе с результатами эксперимента (система крупных коллоидных частиц в полимерном растворе) демонстрируют эффект качественно близкий тому, что происходит в рассмотренных выше моделях ОСР(∼) и ДОСР(∼) при стремлении заряда иона Z_i к интервалу значений $(Z_1^* - Z_2^*)$, т.е. постепенное сближение тройной и критической точек вплоть до их слияния с образованием еди-

ной фазовой границы кристалл–флюид, представляющей собой гладкую суперпозицию сублимации и плавления (т.е. перехода из кристаллической фазы в газо- или жидкоподобную фазы без резкой границы между последними). Обсуждаемый эффект иллюстрируется на рис. 53, заимствованном из работы [160].

Сравнение рисунков 53 и 49 позволяет заключить, что при всей необычности подобный тип фазовой диаграммы является достаточно универсальным. Методическим преимуществом моделей ОСР(∼) и ДОСР(∼) является возможность непосредственного расчёта параметров всех фазовых переходов и предсказания возможных аномалий кривой насыщения $p_s \leftrightarrow T_s$ (например, отклонение от правила Планка–Гиббса), а также выявления сложной структуры спинодалей и метастабильных областей в реальном прототипе рассматриваемой многофазной системы.

Отдельно следует сказать о существовании и свойствах псевдокритической точки, и в частности, об изменении индексов критической точки в момент её превращения в псевдо-критическую. Дело в том, что существенным свойством рассматриваемых безассоциативных моделей плазмы, определяемых формулировками «А» «В» и «С», является то, что их термодинамика описывается аналитическим выражением для свободной энергии, являющимся суммой свободных энергий подсистем. Известно, что критические индексы перехода газ–жидкость, описываемого аналитическим уравнением состояния, должны иметь классиче-

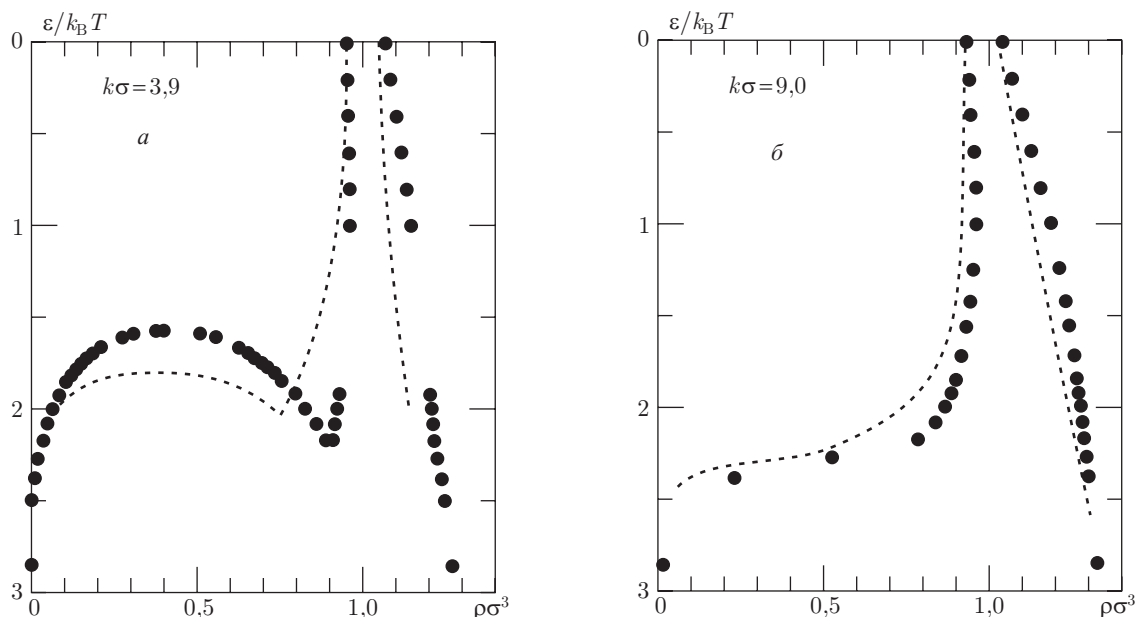


Рис. 53. Фазовая диаграмма в системе твёрдых сфер с притяжением Юкавы (HSAY) для различной относительной протяжённости притяжения: *а* — $k\sigma = 3,9$, *б* — $k\sigma = 9,0$; *кружочки* — результаты термодинамической теории возмущения (ТТВ); *пунктир* — результаты численного моделирования (метод Монте-Карло). (Рис. из [160])

ские, ван дер ваальсовы значения. В частности, индекс β должен быть точно равен $1/2$. Та же причина — возможность разложения свободной энергии в ряд Тейлора в окрестности критической точки — приводит к обсуждавшемуся выше точному значению индекса $\beta = 1/3$ в псевдокритической точке. Термодинамическая теория возмущений, использованная в [160], также приводит к аналитическому уравнению состояния. Следовательно, полученный для модели ОСР(\sim) результат — трансформация индекса β от $1/2$ к $1/3$ — должен проявиться и в уравнении состояния [160]. Вместе с тем приведённые в работе [160] и на рис. 53 результаты численного моделирования методом Монте-Карло не ограничены условием аналитичности окончательного уравнения состояния. Известно, что в результате резкого роста в непосредственной окрестности истинной критической точки аномальных флуктуаций плотности, вклад последних в уравнение состояния приводит к неаналитичности последнего и к малому, но заметному отклонению в положении критической точки и значению истинных критических индексов от ван дер ваальсовых значений. Это показано на рис. 54, заимствованном из работы [161].

Сравнение характера отклонения двух вариантов критической точки на рис. 54 с характером отклонения двух вариантов критической точки на

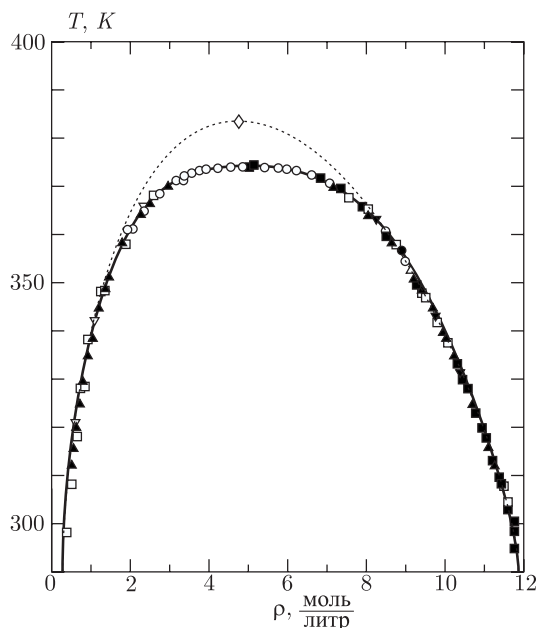


Рис. 54. Граница равновесия жидкость–пар обычной жидкости в координатах плотность–температура. Истинная критическая точка по данным экспериментов в сравнении с данными теорий: *а* — не учитывающих аномальных флуктуаций в окрестности критической точки (штриховая линия + ромб; *б* — с учётом аномальных флуктуаций (сплошная кривая). (Рис. из [161])

рис. 53 позволяет отметить их сходство, которое, по-видимому, может быть объяснено одной и той же физической причиной — влиянием флуктуаций плотности.

IX.3.3. Фазовые переходы в кулоновских моделях и аномалии равновесного профиля пространственного заряда в неоднородной плазме

Приближение квазигомогенности в описании задач термоэлектростатики. Приближение сплошной среды, т.е. замена реальной системы дискретных частиц гипотетической псевдожидкостью с чисто локальными (т.е. зависящими только от плотности и температуры в данной точке) свойствами, используется в приложениях к плазме не только в задачах гидро-газодинамики, но и при описании стационарных пространственных распределений заряженных частиц в окрестности источника неоднородности. Это например, задачи о равновесном профиле электронов в атомной ячейке [123] и на границе проводника [162], о профиле плазмы вблизи заряженной стенки, о равновесном профиле свободных зарядов вблизи макроскопической частицы конденсированной дисперсной фазы («пылевая плазма»), о пространственном распределении электронов и ионов в сильноточном разряде (Z -пинче) [163] и многие другие. Общее для всех этих задач — представление о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР) и, соответственно, локальном уравнении состояния (УРС), связывающем локальные температуру, давление и плотность с локальными химическими потенциалами всех сортов частиц. Во многих случаях в качестве начального приближения при этом используется УРС идеального газа, т.е. системы некоррелирующих частиц, взаимодействующих между собой лишь «в среднем». Хорошо известны два варианта такого приближения: приближение Пуассона–Больцмана для невырожденных частиц и приближение Томаса–Ферми для вырожденных. Помимо нелокальности одна из причин неточности такого подхода (98)–(99) — это использование в качестве локального уравнения состояния приближения модернизации приближений Пуассона–Больцмана и Томаса–Ферми в рамках ЛТР путём учёта эффектов межчастичных корреляций также в форме локальных поправок — это приближения Пуассона–Больцмана–Дебая и Томаса–Ферми–Дирака. Очевидным логическим завершением этой линии модернизации локального УРС является использование в рамках ЛТР точного УРС макроскопической (неидеальной) системы электронов, или же точного УРС системы ионов, например, как неидеальной системы заряженных твёрдых (или мягких) сфер. При этом по возможности

точно учитываются эффекты корреляции, но при этом пренебрегается эффектами нелокальности. Вообще говоря, такой подход считается некорректным в явно микроскопических объектах — электроны в атомной ячейке, они же на границе проводника и др. («превышение точности») [123]. Однако, для других объектов, чей масштаб ближе к макроскопическому (много частиц), использование приближения ЛТР может быть более оправдано. Кроме того, с методической точки зрения такое рассмотрение является полезным в контексте данного рассмотрения, где доминирующей является проблема фазовых переходов в кулоновских системах и все связанные с ними особенности протекания процессов в плазме.

Фазовые переходы в кулоновских системах и аномалии равновесных профилей пространственного заряда в неоднородной плазме. Одной из примечательных особенностей процедуры использования приближения ЛТР при решении задач термоэлектростатики низкотемпературной плазмы является достаточно неожиданная связь явления, имеющего для макроскопической системы смысл и вид *фазового перехода*, с возможными аномалиями, которые могут проявиться на микроуровне в виде *разрывов* в равновесном профиле пространственного заряда [126, 51]. Такие аномалии в профиле заряда должны проявиться именно в результатах расчётов, использующих какую-либо разновидность статистического приближения ЛТР, начиная с приближений типа Томаса–Ферми–Дирака (TFD) или Пуассона–Больцмана–Дебая (PBD), и кончая использованием «точного» УРС подсистемы электронов и/или ионов. И по крайней мере в результатах расчётов в приближениях TFD они действительно проявляются, однако вне контекста фазовых переходов в кулоновских системах, вследствие чего интерпретация этих разрывов вызывает затруднения (см. ниже).

Приближение ЛТР и метод функционала плотности в задачах электростатики. Известно, что все задачи термоэлектростатики могут быть сформулированы как задачи на экстремум термодинамического потенциала, свободной энергии, как функционала от одночастичной плотности зарядов $n(r)$ — приближении функционала плотности (см., например, [123, 164]):

$$F = \min_{n(\cdot)} F[n(\cdot)] = Ze \int \varphi_{\text{ext}}(\bar{x}) \cdot n(\bar{x}) d\bar{x} + \frac{Z^2 e^2}{2} \int \frac{n(\bar{x}) \cdot n(\bar{y})}{|\bar{x} - \bar{y}|} d\bar{x} d\bar{y} + F^*[n(\cdot)]. \quad (98)$$

В приближении ЛТР для фигурирующего в (98) обменно-корреляционно-кинетического члена $F^*[n(\cdot)]$ используется локальная плотность свободной энергии $f(n(\mathbf{r}))$, соответствующая неиде-

альной макроскопической системе зарядов (ионов, либо электронов) — $F(N, V, T)$:

$$F^*[n(\cdot)] = \int f(n(\bar{x})) \cdot n(\bar{x}) d\bar{x};$$

$$f(n) = \lim \left\{ \frac{F(N, V, T)}{N} \right\}_{(N \rightarrow \infty; N/V = n)} \quad (99)$$

Принципиальным следствием этой процедуры является то, что все аномалии и сингулярности макроскопического уравнения состояния неидеальной системы — $F(N, V, T)$ — оказываются непосредственно вовлечёнными в процедуру поиска экстремума функционала (98), (99), в результате чего могут отразиться в конечных результатах такого поиска.

IX.3.3.1. Разрывы профиля пространственного заряда в задачах электростатики. Проблема указанной выше взаимосвязи анализировалась в [51, 117]. Основные выводы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Вопреки встречающимся иногда утверждениям, учёт индивидуальных корреляций одноимённых зарядов в рамках приближения ЛТР (98), (99), несмотря на отталкивание этих зарядов, равносильна их дополнительному эффективному притяжению. Соответственно, профили пространственного заряда в результате учёта корреляций становятся более крутыми, чем при расчёте в бескорреляционном приближении Томаса–Ферми или Пуассона–Больцмана.

2. При достаточно низких температурах, ниже некоторой, не зависящей от плотности, граничной температуры T^* ($T < T^*$), этот эффект может быть столь велик, что, несмотря на произвольную малость локального параметра неидеальности $\Gamma[n(r), T]$, выраженного через локальную плотность зарядов $n(r)$, может при определённом сочетании параметров привести уже к качественному перестроению искомого профиля пространственного заряда, т. е. к появлению в нём разрыва (рис. 55).

3. Характеристики этого разрыва носят отчётливые признаки *термодинамического объекта* — момент появления разрыва и локальные плотности зарядов на его границах зависят *только от температуры*, и не зависят от других параметров, например, от размера ячейки (т. е. средней плотности), отклонений от электронейтральности ячейки, конкретной формы граничного потенциала «стенки» и т. д.

4. Факт появления разрыва и параметры, при которых это происходит, получают естественную интерпретацию в терминах фазового перехода в однокомпонентной модели плазмы электронов (либо ионов в задаче о профиле ионов) с однородно-сжимаемым фоном — ОСР(\sim), уравнение состояния которой должно быть использовано вместо

УРС идеального газа в локальном функционале плотности $F^*[n(\cdot)]$ (98), (99) при ЛТР-учёте корреляции зарядов.

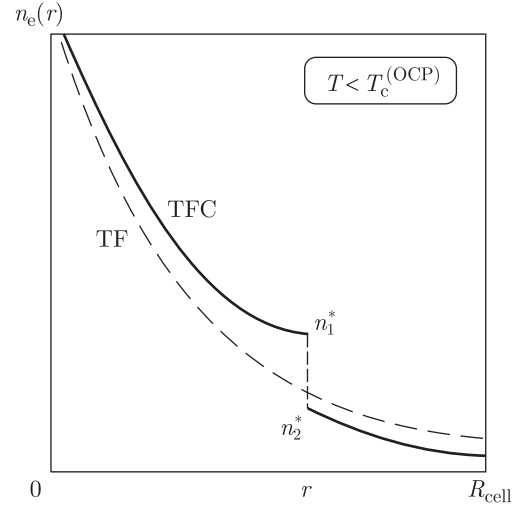


Рис. 55. Гипотетический разрыв (по результатам расчёта) профиля электронов в атомной ячейке (или же ионов вокруг заряженной макрочастицы) при учёте межэлектронной (или межйонной) корреляции в приближении ЛТР. Предел относительно низких плотностей и температур, $T < T^*$ (рис. из [126])

5. Разрыв в профиле пространственного заряда, например электронной плотности в атомной ячейке, в свою очередь должен привести к видимым аномалиям в уравнении состояния макроскопической системы (точнее, в её электронной составляющей). В отличие от обычного перехода газ–жидкость, т. е. разрывов изотерм в pV -плоскости, эта аномалия предположительно должна иметь вид изломов этих изотерм, т. е. фазового перехода 2-го рода с верхней критической точкой, параметры которой непосредственно связаны с параметрами критической точки в модели «желе» (рис. 56).

Сделанные выше утверждения опираются на следующее обстоятельство.

— Поскольку в выражении (98) усреднённое кулоновское взаимодействие зарядов (электронов, либо ионов) вынесено в отдельное (второе) слагаемое, третий, корреляционный член в правой части отвечает теперь уже свободной энергии однокомпонентной системы зарядов на *электростатическом компенсирующем фоне*. Подчёркнём, что в (98), (99) нам требуется свободная энергия модели ОСР с *однородно сжимаемым* фоном, то есть ОСР(\sim). Радикальное отличие этой разновидности модели от рассматриваемой обычно версии с «замороженным» фоном (см. п. IX.3.1.3) состоит в наличии, помимо вигнеровской кристаллиза-

ции, ещё одного, дополнительного чисто кулоновского фазового перехода газ–жидкость с верхней критической точкой. Именно этот фазовый пере-

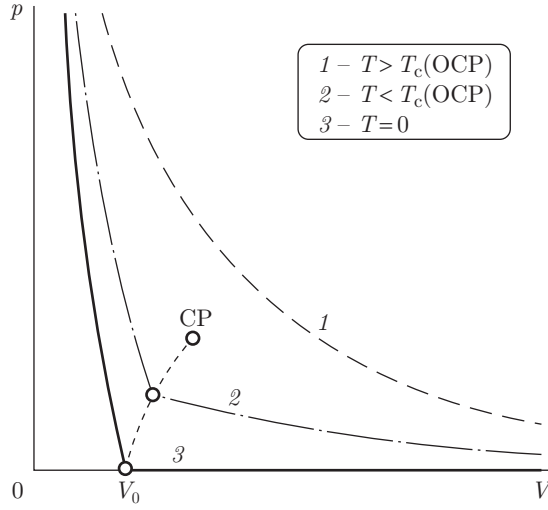


Рис. 56. Гипотетический вид аномального уравнения состояния вещества при $T < T^*$ в модели ячеек Вигнера–Зейтца при учёте межэлектронной корреляции в приближении ЛТР (рис. из [126])

ход и соответствует на языке макроскопической однородной плазмы вышеуказанному разрыву в профиле электронов (либо ионов), а условия его (разрыва) появления — условиям достижения границы насыщения фазового перехода в ОСР(\sim):

$$T < T^* = T_c^{\text{ОСР}}, \quad n(r) \geq n(r)_s(T). \quad (100)$$

Следует подчеркнуть, что это «фазовое расслоение» экранирующего заряда является одним из примеров ситуации, когда малость оценённого по приближению Томаса–Ферми (либо по приближению Пуассона–Больцмана) локального параметра неидеальности $\Gamma(n(r), T)$ никак не гарантирует не только количественной, но и качественной правильности профиля заряда, даваемого этим приближением. Кроме того, примечательно, что «фазовое расслоение» происходит в системе взаимно отталкивающихся частиц.

Следует также подчеркнуть, что вся без исключения номенклатура фазовых переходов, присутствующих макроскопической модели ОСР(\sim) (плавление, испарение и сублимация и др. — см. выше) оказывается вовлечённой в процедуру формирования равновесного профиля пространственного заряда, реализующего минимум функционала (98), (99) в широком классе родственных задач, как например, профиля электронов в атомной ячейке, либо на границе проводника. Или же профиля ионов вблизи заряженной стенки либо вокруг заряженной макрочастицы в «пылевой» плазме и др.

Это означает, что при использовании локального уравнения состояния одной из безассоциативных моделей плазмы — ОСР(\sim), или ОСР-НС(\sim) либо ОСР-СС(\sim) и т. д., в зависимости от конкретных параметров задачи, в результирующем профиле ионов могут проявиться не один, а *несколько* разрывов, отвечающих на языке вышеуказанных моделей каждый своему переходу из серии последовательных фазовых переходов — например, по мере приближения к ядру (макрочастице) и роста локальной плотности ионов, соответственно — конденсации, затем вигнеровской кристаллизации и затем возможно (в моделях ОСР-НС(\sim) или ОСР-СС(\sim)) ещё и переходу, соответствующему смене типа кристаллической решётки.

В заключение следует отметить, что обсуждаемое здесь своеобразное проявление «плазменных» фазовых переходов в виде разрывов термодинамически равновесных профилей пространственного заряда тесно связано с применением в задачах электростатики приближения ЛТР. Данная ситуация сродни традиционной начальной идеализации неоднородностей типа фазовой границы или ударной волны в виде бесконечно тонкого математического разрыва. Последующий учёт эффектов нелокальности сглаживает этот разрыв, выявляя его микроструктуру.

IX.3.3.2. Иллюстрации и приложения.

Проиллюстрируем вышесказанное примерами.

Профиль электронов в атомной ячейке. В так называемой «ячеечной модели» плазмы (см., например, [28]), традиционно широко используемой при расчётах уравнения состояния вещества в условиях экстремального сжатия, а впоследствии в качестве интерполяционного приближения и для расчёта во всём диапазоне плотностей, всё вещество разбивается на ансамбль N равных сферических «атомных» ячеек, полностью занимающих объём системы. В центре каждой ячейки помещено ядро $+Z$, окружённое электронной «жидкостью» (приближения Вигнера–Зейтца). Центральной задачей в рамках этого подхода является расчёт равновесного профиля электронов ячейки и последующее использование параметров этого профиля для расчёта вклада электронов в общее уравнение состояния всей среды. В иерархии приближений, используемых для решения этой задачи, в качестве начального широко используется бескорреляционное приближение Томаса–Ферми (TF), дающее гладкий монотонный профиль электронов. Учёт корреляций (неидеальности) электронов в ячейке на уровне локальных поправок соответствует приближению Томаса–Ферми–Дирака и его модификациям совокупно обозначаемым иногда как — TFC («C» — correlation) (см. подробнее [165, 123]). Полный учёт корреляций электронов в рамках ЛТР соответствует использованию в (98), (99) локального уравнения состояния $n(\mu, T)$ од-

нокомпонентной модели электронного газа (взаимодействующих электронов) на однородно-сжимаемом электростатическом компенсирующем фоне (нетрадиционная модель «желе»). Согласно утверждениям [126, 51] (см. п. IX.3.2.3) в этой модели нет вигнеровской кристаллизации, но вместо этого есть единственный фазовый переход 1-го рода типа газ–жидкость с верхней критической точкой. Параметры этого перехода и его фазовая граница приведены на рисунках 57, 40 и в таблице 8. В [117] эти данные рассчитаны с использованием аналитических аппроксимаций уравнения состояния электронного газа на несжимаемом фоне [7].

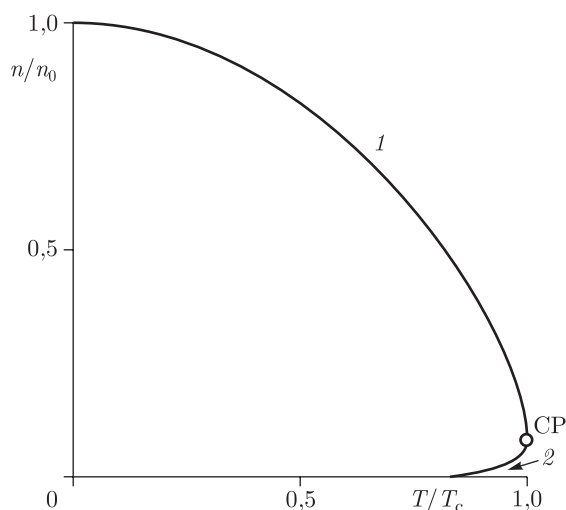


Рис. 57. Фазовая ρ – T граница перехода типа газ–жидкость в безассоциативной модели электронного газа на однородно-сжимаемом электростатическом фоне положительного заряда (модель «желе») в относительных координатах (ρ/ρ_0) и (T/T_c) (ρ_0 — плотность при $T = 0$, T_c — критическая температура). Обозначения: 1 — электронная жидкость; 2 — электронный газ; CP — критическая точка (рис. из [117])

Как сказано выше, основной качественный результат применения приближения TFC для расчёта равновесного профиля электронов в атомной ячейке состоит в том, что при достаточно низких температурах и плотностях (100) в равновесном профиле заряда должен появиться разрыв плотности. Ещё раз подчеркнём, что момент появления этого разрыва должен в точности соответствовать моменту достижения *критической температуры* нового фазового перехода флюид–флюид в модели электронного газа — $T_c^{\text{ОСР}}$, а локальные плотности на краях этого разрыва — плотностям сосуществующих фаз этого перехода. Соответственно, величина скачка плотности на разрыве должна быть равна нулю при $T = T_c^{\text{ОСР}}$ и расти с понижением температуры, так что при $T \ll T_c^{\text{ОСР}}$

все электроны атомной ячейки должны отчётливо распастись на конденсированную «каплю» с концентрацией $\sim 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$, центрированную на ядре, и диффузную атмосферу («корону») на периферии атомной ячейки (рис. 55, 58). Искомые профили электронов в ячейке реально могут быть рассчитаны двумя путями: в рамках традиционного подхода путём решения соответствующего дифференциального уравнения (см., например, [165]), либо при известной локальной плотности свободной энергии подсистемы электронов $f^*[n(\cdot), T]$ — путём непосредственной минимизации свободной энергии (98) как функционала плотности электронов $n(r)$. Эта, последняя процедура была реализована в работе [117] на примере расчёта атомной ячейки свинца ($Z = +82$) с использованием аппроксимаций термодинамических функций неидеальной системы электронов [7]. Результаты расчётов [117] представлены на рис. 58, а, б. В первом случае (а) показан эффект вариации температуры при постоянной плотности. Во втором (б) — эффект вариации плотности при постоянной температуре. В полном соответствии с утверждениями [126] первый рисунок иллюстрирует момент появления разрыва в электронной плотности, точно соответствующий достижению критической температуры фазового перехода в модели «желе», и его дальнейшего роста с понижением температуры. Второй же рисунок иллюстрирует термодинамическую природу разрыва, показывая зависимость плотностей на краях разрыва от температуры и их независимость от размера ячейки, т. е. от средней плотности вещества.

Комментарий 1. «Конечный размер» атома в приближении TFC при $T = 0$.

Заметим, что при $T = 0$ плотность равновесной «газовой» фазы обсуждаемого перехода газ–жидкость в макроскопическом электронном газе равна нулю. Соответственно этому и плотность диффузной «короны» на периферии ячейки, рассчитанная с использованием уравнения состояния этой модели при $T = 0$, также равна нулю (см. линию 1 на рис. 58 а. Этот факт (скачкообразный обрыв до нуля электронной плотности) хорошо известен в теории, как эффект «конечного размера» атома в приближении Томаса–Ферми–Дирака и родственных ему локальных приближениях TFC (см. [165]). Более того, скачкообразный обрыв до нуля на некотором радиусе плотности электронов в приближениях TFC получается не только для электронейтральной («атомной») ячейки (рис. 59), но и для неэлектронейтральных ячеек, соответствующих как положительным, так и отрицательным ионам. Примечательно, что в этом последнем случае избыточный электронный заряд «прижимается» электростатическими силами к месту обрыва электронной плотности, но не к границе ячейки! Это показано на рис. 60.

Таблица 8. Параметры фазового перехода в модели квантового электронного газа на однородно-сжимаемом электростатическом фоне положительного заряда [117]. Обозначения: **A**–параметры фазовой границы (бинодали) и границы абсолютной термодинамической устойчивости (спинодали) со стороны высокой плотности; **B**–параметры спинодали со стороны низкой плотности $\Gamma \equiv (4\pi n/3)^{1/3}(Z^2 e^2/kT)$, $\Lambda_e^2 \equiv 2\pi\hbar^2/m_e kT$, $r_s^{-3} \equiv 4\pi n_e a_B^3/3$, $a_B \equiv \hbar^2/m_e e^2$

Критическая точка					A		B
T_c (эВ)	Γ_c	$(r_s)_c$	$(n_e \lambda_e^3)_c$	$\{p/[(n_i + n_e)kT]\}_c$	$(r_s)_{\text{бинодаль}}$	$(r_s)_{\text{спинодаль}}$	$\Gamma_{\text{спинодаль}}$
0,646 0,0475 Ry	4,54	9,27	1,29	0,0655	4,20	5,27	3,08

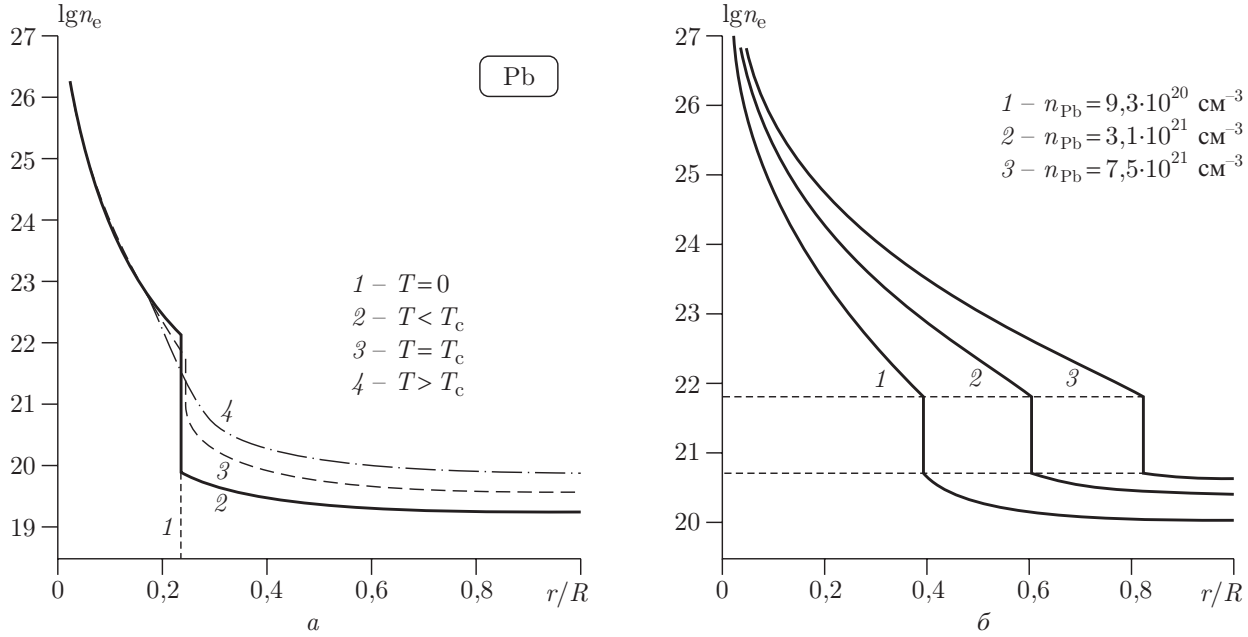


Рис. 58. Профиль электронной плотности в атомной ячейке Pb ($Z = +82$) радиусом $R = (3/4\pi n)^{1/3}$, рассчитанный при минимизации функционала (98) с использованием локального уравнения состояния (99) модели квантового электронного газа на однородно-сжимаемом электростатическом фоне положительного заряда (модель «желе») (рис. из [117]). Обозначения: T_c — критическая температура перехода флюид–флюид в модели электронного газа ($kT_c \cong 0,65$ эВ). (a) — $n_e = \text{const} = 2 \cdot 10^{20} [\text{см}^{-3}]$; 1 — $T = 0$; 2 — $T = 0,8T_c$; 3 — $T = T_c$; 4 — $T = 1,20T_c$; (b) — $T = \text{const}(T < T_c)$; 1 — $n_e = 9,3 \cdot 10^{20}$; 2 — $n_e = 3,1 \cdot 10^{21}$; 3 — $n_e = 7,5 \cdot 10^{21}$

Ещё раз подчеркнём, что в контексте настоящего анализа все эти особенности профилей электронов при $T = 0$, как в электронейтральной, так и в неэлектронейтральной ячейке, получают естественную интерпретацию в терминах кулоновских фазовых переходов в безассоциативных моделях плазмы. Следует отметить также, что выход в описании профиля электронов в ячейке за пределы ЛТР за счёт включения поправок на нелокальность, например, градиентных членов в (98), (99), или же, что является стандартным в методе функционала плотности (см., например, [164]), за счёт выделения нелокального функционала кинетической энергии электронов в (98), (99) в отдельное слагаемое, сгладит обсуждаемые разрывы, замаскировав

их связь с вышеуказанным фазовым переходом в модели «желе».

Комментарий 2. Фазовый переход в ОКП(∼). Возвращение на макроскопический уровень.

Известно, что расчёт профиля электронов в атомной ячейке Вигнера–Зейтца не является самоцелью. Более того, традиционно основное предназначение этих расчётов — возвращение на макроскопический уровень в виде электронной составляющей уравнения состояния макроскопической системы. Поэтому факт наличия или отсутствия (при определённом сочетании параметров) разрывов профиля электронной плотности в ячейке Вигнера–Зейтца в целом классе традиционно используемых приближений отнюдь не ограничивается

чисто методическим значением. Напротив, наличие обсуждаемых разрывов даёт основание ожидать каких-то аномалий в результатах теоретического описания термодинамики вещества в обсуж-

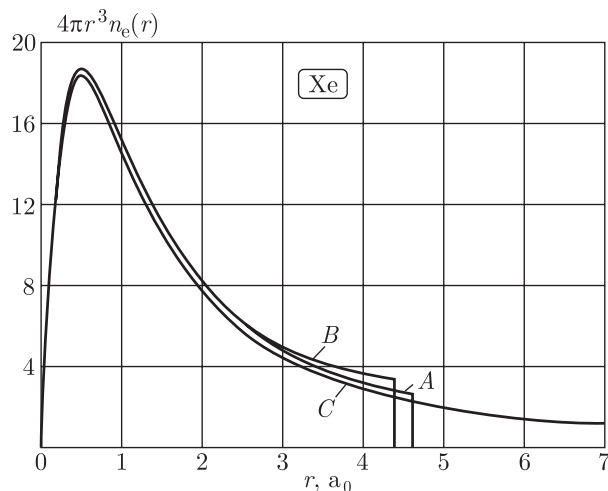


Рис. 59. Сравнение распределения электронной плотности в атомной ячейке ($Z = 54$, ксенон) при расчёте в приближении ЛТР: C — в бескорреляционном приближении Томаса–Ферми; A — с учётом обменной поправки; B — с учётом обменной и корреляционной поправок. (рисунок из работы [165])

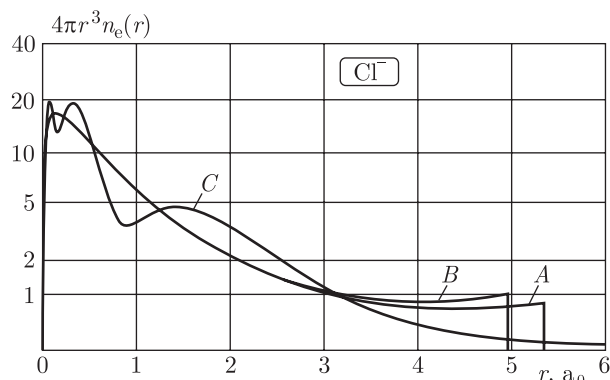


Рис. 60. Сравнение радиального распределения электронной плотности в отрицательной ячейке (ион Cl^-). A и B — как на рис. 59; C — расчёт в приближении Хартри. (Рис. из [165])

даемом классе приближений. Поскольку обсуждаемые аномалии микроуровня — разрывы профиля электронов атомной ячейки — оказываются своеобразным проявлением фазового перехода в макроскопической кулоновской модели (ОСР электронов или ионов), представляется замечательным тот факт, что в свою очередь, эти разрывы в электронной плотности снова возвращаются на макро-

уровень, имея своим следствием дальнейшие аномалии в объектах этого макро-уровня — например, в приближённом описании термодинамики реального вещества, его степени ионизации и др. (см. ниже). Как уже подчёркивалось, традиционное назначение расчётов профиля электронов в атомной ячейке — описание вклада электронной составляющей в суммарном уравнении состояния сжатого вещества [165, 123]. При этом центральную роль играет плотность электронов на границе ячейки — $n_e(R)$. В частности, во всех вариантах приближения ЛТР *только* эта граничная плотность и определяет величину электронной составляющей полного давления $\{p_e = f[n_e(R)]\}$. Ожидаемые аномалии в макроскопических свойствах (уравнении состояния, степени ионизации и др.) появляются [51], когда при сжатии атомной ячейки её граница касается соответствующего разрыва в электронной плотности. Из-за неидеального характера локального УРС электронов, локальное давление и химический потенциал электронов остаются в этот момент *непрерывными*, несмотря на скачкообразное изменение граничной плотности электронов $n_e(R)$. Однако же *производные* этих величин (давления и химического потенциала) по плотности терпят разрыв. Результирующая аномалия в УРС получает вид излома, т. е. разрыва второго рода (рис. 56). Примечательно, что в ко-

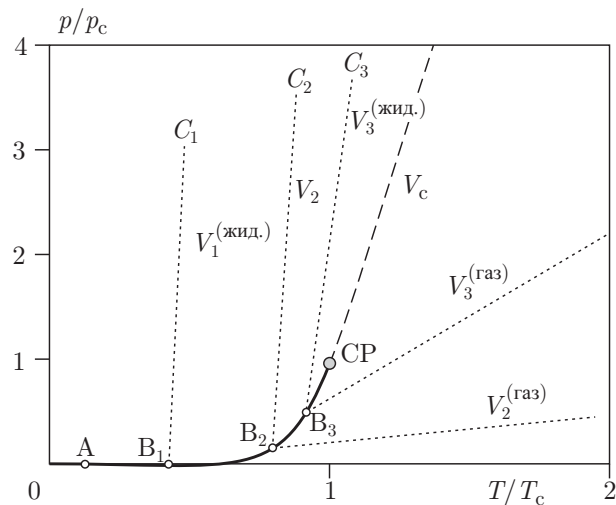


Рис. 61. Электронная составляющая полного давления электронов ячейки в приближении ЛТР как функция температуры при использовании ячейечной модели вещества в сочетании с неидеальным локальным УРС однокомпонентной плазмы (модель электронного газа) для расчёта профиля электронов в ячейке (98), (99). Отмечена кривая сингулярностей (разрывов в электронной плотности: A - B - CP , изохоры электронного «газа» и электронной «жидкости» и критическая точка (CP) ($kT_c \approx 0,65$ эВ)

ординатах давление-температура для электронной составляющей полного давления кривая $p^*(T^*)$, соответствующая обсуждаемому фазовому переходу, полностью эквивалентна кривой испарения вышеупомянутого фазового перехода флюид–флюид в модели электронного газа (рис. 61). Дальнейший учёт нелокальности электронов сгладит обсуждаемую аномалию, так что она не означает реального фазового перехода второго рода в веществе, а всего лишь резкое падение его сжимаемости, имитирующее наличие несжимаемого собственного объёма атома (рис. 62).

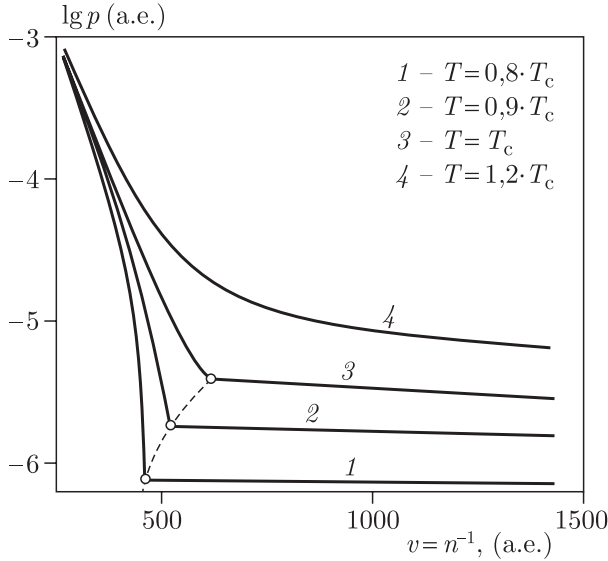


Рис. 62. Электронная составляющая уравнения состояния плазмы свинца ($Z = +82$) как функция удельного объёма при использовании ячейочной модели вещества в сочетании с локальным УРС неидеального однокомпонентной плазмы электронов. Расчёт профиля электронов в ячейке согласно (98), (99). Обозначения: 1, 2 — докритические изотермы (для фазового перехода флюид–флюид в модели электронного газа); 3 — критическая и 4 — закритическая изотермы ($kT_c \approx 0,65$ эВ); штриховая линия — точки излома изотерм (рис. из [117])

Комментарий 3. Разрывы в степени ионизации. Простейшая модель «ионизации давлением».

Вышеупомянутый момент касания границей ячейки обсуждаемого разрыва электронного профиля имеет своим следствием ещё одну примечательную аномалию в результатах приближённого теоретического описания макроскопических характеристик вещества — скачок степени ионизации вещества, наступающий при определённой степени сжатия ячейки. Как и исходный фазовый переход в модели ОСР(\sim), обсуждаемый скачкооб-

разный рост степени ионизации должен проявиться в результатах приближённого расчёта при достаточно низких температурах $T \ll T_c^{ОСР}$. Следует оговориться, что степень ионизации является условной, и поэтому плохо определённой термодинамической величиной. Ячеечная модель Вигнера–Зейтца, вообще говоря, не нуждается и не подразумевает специального введения такой характеристики. В качестве исходной («входной») характеристики в этой модели фигурирует только заряд ядра $+Z$. Вместе с тем, при всей условности величины степени ионизации она имеет определённый физический смысл, и потому попытки введения такого понятия в ячейочной модели достаточно традиционны (см. подробнее [28]). Большинство этих попыток в поисках интуитивно приемлемого эквивалента степени ионизации использовало плотность электронов на границе ячейки Вигнера–Зейтца $n_e(R)$. Так простейшее определение степени ионизации относит к «свободным» часть электронов ячейки, равную произведению граничной плотности электронов $n_e(R)$, умноженной на объём ячейки (см. рис. 58). Оставшиеся электроны из полного числа $N_e = Z$ относятся к разряду «связанных», локализованных на ядре и перемещающихся вместе с ним в обобщённой модели ТФС с подвижными ядрами [28]. Так определённая степень ионизации демонстрирует плавное ($\sim n^{1/2}$) убывание в области «газовой» плазмы (малых плотностей), сменяющееся резким ростом в области плотностей, соответствующих конденсированному состоянию. Последнее событие традиционно определяется термином — «ионизация давлением». Это иллюстрируется на рис. 63, заимствованном из работы [166]).

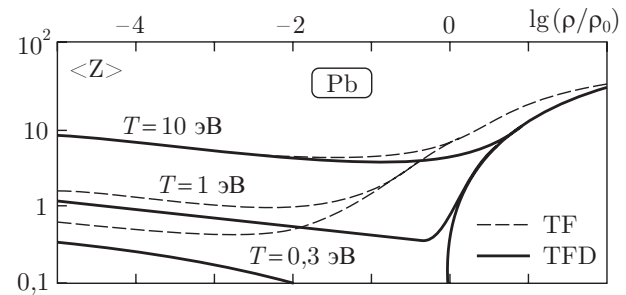


Рис. 63. Степень ионизации свинца по результатам расчёта в ячейочной модели Вигнера–Зейтца в приближениях TF и TFD (рис. из работы [166])

В свете обсуждаемой здесь проблемы фазовых переходов в кулоновских системах очевидно, что при таком, или подобном ему определении степени ионизации в приближениях ТФС, упомянутый выше момент касания стенкой ячейки разрыва в электронной плотности при соответствующем

сжатии системы должен сопровождаться скачкообразным ростом степени ионизации, определяемой через граничную плотность электронов $n_e(R)$. Приближение TFD, использованное при расчётах в работе [166], безусловно относится к классу локальных приближений TFC, обязанных при $T \leq T^* \approx T_c^{\text{ОСР}}$ давать разрывное решение для профиля электронов ячейки. Согласно расчётам [103] это должно происходить при температурах ниже $T_c^{\text{ОСР}} \approx 0,65$ эВ. Соответственно, изотерма $kT = 1$ эВ на рис. 63 является над-критической и не должна иметь разрывов (скачков). В то же время изотерма $T = 0,3$ эВ на этом же рисунке является докритической, и следовательно, обязана иметь разрыв в районе «нормальной» плотности вещества $\rho \sim \rho_0$. Этот участок изотермы $kT = 0,3$ эВ не приведён на рис. 63. Согласно утверждениям данного раздела недостающий фрагмент изотермы $kT = 0,3$ эВ может быть построен с использованием соотношения плотностей сосуществующих фаз перехода флюид–флюид в обобщённой модели желе (рис. 40 и 57). В [103] были оценены границы разрыва профиля электронов в атомной ячейке Pb при $kT = 0,3$ эВ и нарисован качественный вид недостающего участка этой изотермы, опущенный на рис. 63. Результат показан на рис. 64.

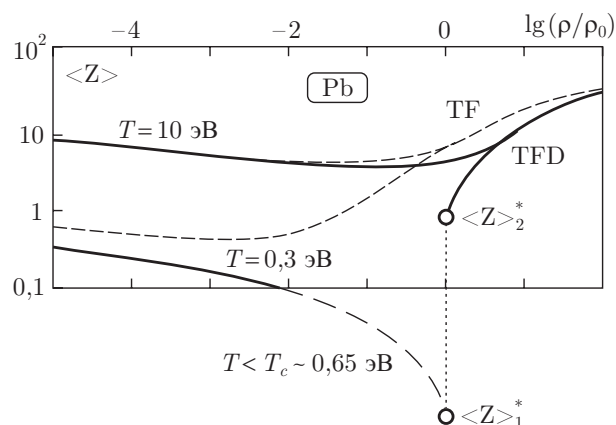


Рис. 64. Реконструкция предполагаемого скачка степени ионизации свинца при $kT = 0,3$ эВ, соответствующего расчёту в приближении TFD в ячейечной модели Вигнера–Зейтца. Сравни с рис «Ioniz-TFD» (рис. из [103])

Комментарий 4. *Многоядерная модель TFC–Капельная модель плазмы.*

Обсуждаемый распад электронного профиля в семействе приближений TFC даёт более богатый по своим свойствам объект при выходе за рамки приближения сферической одноядерной атомной ячейки (98), (99) и перехода к многоядерной системеподвижных ядер, погружённых в электронную жидкость. Так в работе [167] использовалось

сочетание метода молекулярной динамики для подвижных ионов (ядер) в комбинации с приближением TFC для отдельного расчёта на каждом шаге профиля электронов (несферического) окружающего каждый ион (ядро). Согласно утверждениям данного раздела при таком использовании приближения ЛТР для электронов профиль последних при низких температурах $T \leq T_c^{\text{ОСР}} \approx 0,65$ эВ (100) обязан распасться на локализованные на ядрах электронные «капли» и диффузную межядерную атмосферу «свободных» электронов. При этом в рамках локального УРС для электронов не принципиально, какой именно вариант корреляционного приближения используется для расчёта профиля электронов. Обсуждаемая аномалия должна проявиться уже в приближении Томаса–Ферми–Дирака [51]. В отличие от случая одноядерной сферической ячейки, в многоядерном варианте [167] образующиеся электронные «капли» могут быть произвольной формы. Более того, как механические объекты они получают дополнительные степени свободы — возможность вращения и колебаний, а также взаимной поляризации, или даже, что представляется наиболее интересным, слипания капель (коагуляции) при сближении ядер вплоть до возможно полного распада системы на две фазы разной плотности [168]. При этом снова два фазовых перехода макро-уровня оказываются связанными друг с другом через промежуточное решение характерной задачи микро-уровня — расчёта профиля электронной плотности с использованием варианта приближения ЛТР (гипотезы квазиоднородности [123]).

IX.3.3.3. Профиль свободных ионов в окрестности заряженной КДФ-частицы в «пылевой» плазме. Возможен случай, когда КДФ-частицы заряжаются отрицательно, собирая вокруг себя плотное термическое равновесное экранирующее облако из положительных ионов. При некотором сочетании исходных параметров (см. обзор [45]) такая плазма будет сильно неидеальной ($\Gamma_D \gg 1$). Корректный расчёт распределения заряда в этой ситуации требует учёта корреляции ионов. Качественно учёт указанной корреляции приведёт к эффективному дополнительному притяжению ионов и увеличению заряда КДФ-частицы и плотности ионов у её поверхности по сравнению со стандартным расчётом по уравнению Пуассона–Больцмана [45]. Простейший способ учёта этого эффекта — переход от болцмановской (т.е. идеально газовой) зависимости локальной плотности заряда от самосогласованного псевдопотенциала в уравнении Пуассона к неидеальной зависимости, соответствующей локальному уравнению состояния ОСР классических ионов с твердосферным отталкиванием на близких расстояниях. Необходимо отметить, что неизбежным следствием такого шага явится (при

$T < T_c^{\text{ОСР}}$) разрывное решение для плотности ионов [51], своим появлением обязанное наличию в уравнении состояния ОСР ионов фазового перехода газ–жидкость, обсуждаемого в данной статье. Качественно итоговый профиль ионов, как и в рассмотренном выше случае пофиля электронов в атомной ячейке, распадается при $T < T_c^{\text{ОСР}}$ на плотную «плёнку» (жидкую или кристаллическую) на поверхности КДФ-частицы и диффузную «атмосферу» вдали от неё. Реальное вычисление обсуждаемого профиля затруднено ввиду отсутствия хороших аппроксимаций для локального уравнения состояния ОСР заряженных твёрдых сфер.

IX.3.3.4. Объёмный заряд в макроскопической полости. Модель является упрощённой идеализацией такой, например, реальной системы, как электроны, «запертые» в макроскопической полости внутри жидкого гелия (так называемые «баббланы» [169, 170]) и др. Равновесный профиль заряда определяется равенством между электростатическим расталкиванием, прижимающим заряды к стенкам полости, и «энтропийным» стремлением занять всё доступное пространство. Бескорреляционное приближение даёт гладкий профиль, изображённый на рис. 65, а. Переход в приближение (98), (99) к неидеальному уравнению состояния приведёт (при $T < T_c^{\text{ОСР}}$) к аномалиям, вид которых зависит от природы запертых в полости зарядов. Для классических точечных зарядов при любых параметрах минимизация уравнений (98), (99) приведёт к бесконечно тонкой плёнке на поверхности полости. Для системы электронов или классических заряженных твёрдых сфер при $T < T_c$ возможно расслоение заряда на плотную приповерхностную плёнку сильно вырожденных электронов или плотно упакованных шаров (ионов) теперь уже конечной концентрации и толщины, и диффузную внутреннюю область низкой плотности (рис. 65, б).

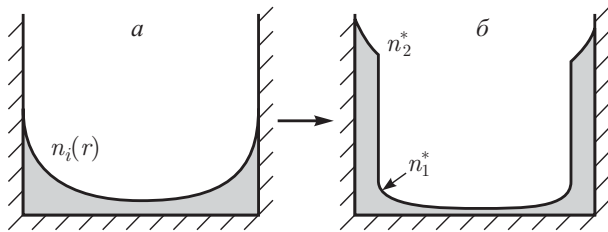


Рис. 65. Гипотетический вид равновесного профиля зарядов в макроскопической полости. а) бескорреляционное приближение; б) — приближение ЛТР (квазиоднородности) в сочетании с локальным уравнением состояния неидеальной ОСР(\sim) зарядов при $T < T_c^{\text{ОСР}}$ (рис. из [126])

Отметим, что рассматриваемые здесь результаты, даваемые локальным приближением (98), (99), имеют преимущественно методическую ценность как промежуточные между результатами бескорреляционного приближения и более сложных приближений, где учтены эффекты, приводящие к нелокальности функционала $F^*\{n(\cdot)\}$ (98).

IX.3.3.5. Профиль заряженных КДФ-частиц в неоднородной «пылевой» плазме в окрестности источника неоднородности. В случае ансамбля термически равновесных КДФ-частиц вблизи, например, заряженной стенки эта, теперь уже плоская задача также может быть сведена к задаче на поиск экстремума функционала плотности (98), (99). Макроскопичность задачи в большей степени оправдывает использование приближение ЛТР (99) с учётом корреляции заряженных КДФ-частиц в рамках локального УРС неидеальной однокомпонентной системы заряженных твёрдых сфер (ОСР-НС). Как и ранее, при относительно низких температурах, $T < T_c^{\text{ОСР-НС}}$, в результатах такого расчёта возможно появление разрыва в равновесном профиле КДФ-частиц, связанное со своеобразным проявление фазового перехода газ–жидкость в модели ОСР-НС [51]. В результате при этих условиях можно ожидать распада профиля КДФ-частиц на плотную «плёнку» на поверхности заряженной стенки и диффузную атмосферу вдали от неё. Реальное вычисление обсуждаемого эффекта более сложно, чем в рассмотренных выше примерах, поскольку эффективное взаимодействие между КДФ-частицами отличается от чисто кулоновского за счёт экранирования частиц свободными ионами пылевой плазмы (см. в связи с этим главу VII.2 [9]).

Пространственное распределение зарядов в сильноточном релятивистском разряде («Z-пинче»). Среди обширного комплекса задач, связанных со всей проблемой в целом [163], может быть выделена относительно простая задача о расчёте взаимосвязанных профилей ионов и электронов. Это уже двухкомпонентная система. Однако из-за большой средней скорости токонесущих электронов относительно практически неподвижных ионов обе подсистемы можно в хорошем приближении считать не коррелирующими друг с другом (т.е. взаимодействующими лишь «в среднем»). Вместе с тем корреляции внутри каждой из подсистем полностью развиты, так что, решая задачу о пространственном распределении зарядов, мы в хорошем приближении имеем дело с суперпозицией двух однокомпонентных систем («сдвоенная» модель ОСР). При этом, как и во всех приведённых выше примерах, вся задача может быть сведена к поиску экстремума функционала плотности подобного (98), (99), но

теперь уже в двухкомпонентном варианте. Вполне реальной согласно [163] является ситуация, когда на каком-то этапе разряда подсистема ионов является плотной и холодной и, следовательно, сильнонеидеальной. Как и в предыдущих примерах, переход в описании профиля ионов от бескорреляционного приближения Пуассона–Больцмана в рамках задачи на экстремум (98), (99) к приближению, учитывающему корреляцию ионов, потребует использования локального УРС модели ионов на сжимаемом компенсирующем фоне. Как и ранее, содержащиеся в этой последней модели фазовые переходы типа газ–жидкость–кристалл могут проявиться в относительно низком диапазоне температур и плотностей (100) в виде соответствующих этим переходам разрывам в искомом профиле ионов [168].

IX.3.4. Электростатический потенциал фазовой границы в кулоновских системах

Отличительной особенностью любой локальной неоднородности («слоя») в термодинамически равновесной системе частиц с кулоновским взаимодействием является существование конечной разности потенциалов по обе стороны этой неоднородности («слоя»). Это справедливо, прежде всего в отношении любой межфазной границы в такой системе (кристалл–флюид, флюид–флюид и др.) Как уже отмечалось выше (7.3.3) термодинамическое равновесие в системе кулоновских частиц имеет ряд черт, принципиально отличающих его от равновесия в системах с короткодействием. Одним из главных отличий этого рода является то, что средний потенциал в кулоновской системе приобретает существенные элементы нелокальности [22]. Следствием этого является то, что такие же черты нелокальности приобретает и химический потенциал каждого из заряженных компонентов системы. В случае кулоновской системы мы имеем дело с двумя различными величинами — это наблюдаемый, но в общем случае нелокальный *электрохимический* потенциал $\tilde{\mu}_i$ (ЭХП — Гугенхейм, 1929 [102]) и допускающий определение в случае однородной системы локальный химический потенциал μ_i (ХП), связанный с ЭХП простым соотношением [102, 171]:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i e \varphi \quad (101)$$

($\varphi = \text{const}$ — средний потенциал в системе).

В случае фазовой границы, разделяющей две однородные фазы, средний потенциал в каждой из них в общем случае различен, и разность этих потенциалов прямо связана с поведением ХП и ЭХП в процессе фазового равновесия.

Существование потенциала межфазной границы в кулоновских системах есть проявление асимметрии в равновесных свойствах различ-

ных сортов зарядов в сосуществующих фазах (в первую очередь, конденсированной). Высокое значение этого потенциала характерно для резко несимметричных систем. При этом знак потенциала границы отражает эту асимметрию. Так в металлах потенциал фазовой границы газ–жидкость и газ–кристалл всегда отрицателен (выше в конденсированном состоянии). Знак же потенциала границы плавления неоднозначен и зависит от доминирующего механизма связи в кристалле и жидкости. То же относится и к полиморфным переходам.

В то же время потенциал $\Delta\varphi$ тождественно равен нулю в полностью симметричных системах, например, в случае перехода газ–жидкость в электрон-позитронной плазме, или при плавлении и переходе газ–жидкость в так называемой «примитивной модели электролита» — классической системе равно-, но противоположно-заряженных твёрдых сфер одного радиуса [172, 81]. Обсуждаемое равенство нулю потенциала фазовой границы в симметричных кулоновских системах иллюстрирует, в частности, различие между обсуждаемым потенциалом и другой электрофизической характеристикой низкотемпературного конденсированного состояния — работой выхода W_e . Последняя вовсе не равна нулю для симметричных систем.

Особенности фазового равновесия в кулоновских системах. Если фазовая граница в кулоновской системе (в отсутствии внешнего поля) допускает свободный обмен зарядами, то условия межфазного равновесия, помимо равенства температур и давления, требуют равенства *электрохимических* потенциалов μ_i [102, 171]. Химические же (локальные) потенциалы заряженных компонентов, определённые соотношением (101), в общем случае не обязаны быть равными:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad (102)$$

$$\tilde{\mu} = \tilde{\mu}' = \text{const} \quad (\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i), \quad (103)$$

$$\mu' \neq \mu'' \neq \text{const} \quad (\mu'_i \neq \mu''_i). \quad (104)$$

В случае, если обе сосуществующие фазы являются в глубине каждой из них однородными, то есть выполняются условия

$$\varphi(r) \rightarrow \varphi'(r \rightarrow -\infty) \equiv \varphi', \quad (105)$$

$$\varphi(r) \rightarrow \varphi''(r \rightarrow +\infty) \equiv \varphi'',$$

то равенство электрохимических потенциалов для *каждого* сорта зарядов по обе стороны неоднородности ведёт к появлению конечной разности потенциалов между фазами:

$$\mu'_i + Z_i e \varphi'(r \rightarrow -\infty) = \mu''_i + Z_i e \varphi''(r \rightarrow +\infty), \quad (106)$$

$$\mu'_e - e \varphi'(r \rightarrow -\infty) = \mu''_e - e \varphi''(r \rightarrow +\infty). \quad (107)$$

Появление в (106) и (107) величины $\Delta\varphi$ (дополнительной степени свободы),

$$\Delta\varphi \equiv \varphi'(r \rightarrow -\infty) - \varphi''(r \rightarrow +\infty),$$

не вносит неоднозначности в условия фазового равновесия, поскольку в плазме в каждой из фаз появляется дополнительное условие *электронейтральности*

$$\Sigma n_i Z_i = n_e,$$

отсутствующее в случае равновесия некулоновских систем.

Химический и электрохимический потенциалы различаются только для заряженных компонентов. Условия фазового равновесия по межфазному обмену для любого нейтрального компонента (атома, молекулы и др.) а также для любой *электронейтральной комбинации* заряженных частиц, не различаются в кулоновских и некулоновских системах:

$$\tilde{\mu}'_i = \mu'_i = \tilde{\mu}''_i = \mu''_i \quad (Z_i = 0), \quad (108)$$

$$Z_i \tilde{\mu}'_i + \tilde{\mu}'_e = Z_i \mu'_i + \mu'_e = Z_i \tilde{\mu}''_i + \tilde{\mu}''_e = Z_i \mu''_i + \mu''_e. \quad (109)$$

Термодинамический характер потенциала фазовой границы в кулоновской системе. Если две (три и т. д.) сосуществующие фазы являются однородными, то средний потенциал φ в каждой из них постоянен, а химический потенциал, определённый согласно (101) также постоянен. Считается, что все элементы нелокальности равновесия (зависимости предельных ($V \rightarrow \infty$) удельных величин не только от средней плотности, температуры и химического но ещё и дополнительно от таких факторов, как форма сосуда, свойства границ системы и т. д.) в этом случае исчерпываются средним потенциалом φ , так что химический потенциал (101) является локальной величиной:

$$\mu = \mu(n, T). \quad (110)$$

В этом случае и потенциал межфазной границы $\Delta\varphi$ (105)–(107) определяется только равновесными свойствами обеих фаз и является чисто термодинамической величиной, зависящей в силу (108), (110) лишь от температуры, и не зависящей, например, от свойств поверхности [103]:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &\equiv \varphi'(r \rightarrow -\infty) - \varphi''(r \rightarrow +\infty) = \varphi'(\mathbf{n}', T) - \\ &- \varphi''(\mathbf{n}'', T) = e^{-1}[\mu_e(\mathbf{n}'', T) - \mu_e(\mathbf{n}', T)] = \\ &= (Ze)^{-1}[\mu_i(\mathbf{n}', T) - \mu_i(\mathbf{n}'', T)] = \varphi(T). \end{aligned} \quad (111)$$

Термодинамический характер потенциала фазовой границы, как функции только от температуры, выводит на передний план две характеризующих эту зависимость предельные величины: потенциал границы в пределе $T \rightarrow 0$ и тот же потен-

циал при приближении к критической точке (если она есть). Значения потенциала в пределе $T \rightarrow 0$ по своему характеру является электрофизической постоянной вещества, дополняющей известный набор индивидуальных термо- и электрохимических констант, таких как теплота сублимации, потенциал ионизации, работа выхода и др. [118].

Кроме того, термодинамический характер потенциала фазовой границы в промежутке между $T = 0$ и $T = T_c$ делает содержательным вопрос о возможности непосредственного измерения этой величины. В низкотемпературной электрофизике известно [171, 173], что при частично или полностью равновесном контакте двух веществ проблема измеримости как раздельного потенциала каждого из веществ, так и «контактной разности потенциалов», не является тривиальной. Близкая к вышеупомянутой, но не эквивалентная ей, проблема потенциала фазовой границы в плазме имеет свою специфику, связанную как с наличием *полного* термодинамического равновесия между фазами (а не равновесия *только* по обмену электронами, как это имеет место в большинстве приложенных низкотемпературной электрофизики), так и с появившейся существенной ролью газовой фазы в силу конечности температуры.

Потенциал фазовой границы газ — конденсированное состояние в кулоновской системе в пределе нулевой температуры. В этом пределе плотность также стремится к нулю. Как уже отмечалось [22] состояние $T \rightarrow 0$, $n \rightarrow 0$ является особой точкой термодинамического равновесия (часть термодинамических величин в этом пределе зависит от способа перехода к пределу ($\lim_{n \rightarrow 0} [\lim_{T \rightarrow 0}] \neq \lim_{T \rightarrow 0} [\lim_{n \rightarrow 0}]$). Ниже всюду в этом разделе рассматривается только переход к пределу $T = 0$ и $n = 0$ вдоль кривой сосуществования газ — конденсированное состояние. Это существенно отличается данное рассмотрение от традиционного анализа механизма *работы выхода* на границе конденсированное состояние — вакуум при $T \sim 0$ [118].

В пределе $T \rightarrow 0$ пары идеальны. Химический потенциал ионов и электронов задаётся известным выражением

$$\mu_k \sim kT \ln\{n_k \Lambda_k^3\}.$$

В сочетании с условием электронейтральности это приводит к соотношению

$$\lim\{\mu_i(T) - \mu_e(T)\}_{T \rightarrow 0} = 0 \quad \{\mu_i(0) - \mu_e(0)\}. \quad (112)$$

(за нуль отсчёта $\mu_i(T)$ и $\mu_e(T)$ принято состояние идеального газа при $T = 0$).

В пределе $T \rightarrow 0$ химический потенциал любой нейтральной частицы (атома, молекулы и др.), находящейся в равновесии с конденсированным состоянием, стремится к пределу, непосредственно связанному с теплотой сублимации при $T = 0$ —

табличной характеристикой вещества. Дальнейшие утверждения о поведении $\Delta\varphi(0)$ существенно зависят от того, какие сорта частиц, заряженных и нейтральных, являются доминирующими в составе насыщенных паров в обсуждаемом пределе $T \rightarrow 0$. Величина $\Delta\varphi(T=0)$ непосредственно выражается через теплоту сублимации вещества $\Delta_s H^0$, энергию реакции ионизации нейтральной доминанты газовой фазы I , и химический потенциал одной из заряженных доминант газовой фазы в фазе конденсированной [118].

Одним из примеров такой ситуации является равновесие газ–жидкость в металлах. В этом случае нейтральной доминантой газовой фазы являются атомы, а заряженными доминантами — однократные ионы и электроны [22]. Условие электронейтральности паров (и его следствие при $T \rightarrow 0$ (112)) совместно с условием равновесности реакций ионизации в обеих фазах (уравнением САХА — для газовой фазы) приводит в пределе $T \rightarrow 0$ к соотношению (115), если в качестве химического потенциала электрона $[\mu_e(T)]_{\text{жидк.}}$ принять величину работы выхода (при $T=0$) W_e :

$$\mu_e(T) + \mu_i(T) = \mu_a(T) \equiv \mu_a^0(T) - I_1(\text{газ}), \quad (113)$$

$$\begin{aligned} \mu_e(T) + Z_i \mu_i(T) &= \mu_a(T) \rightarrow \mu_a(0) = \\ &= -(\Delta_s H^0) - I_1(\text{жидкость}), \quad (114) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e\Delta\varphi(T) &= [\mu_e(T)]_{\text{жидк.}} - [\mu_e(T)]_{\text{газ}} \rightarrow \\ &\rightarrow [\mu_a(0) + I]/2 + \mu_e(0) = (\Delta_s H^0 + I)/2 - W_e. \end{aligned} \quad (115)$$

Существенно, что соотношение (115) остаётся справедливым и для металлов, являющихся в жидкой фазе многократно ионизованными (Al^{+3} , Cu^{+2} и др.) [174, 118].

В химически реагирующих ионных системах поведение потенциала межфазной границы заметно усложняется. Оно становится взаимозависимым с особенностями параллельно протекающих химических реакций. В общем случае такое фазовое равновесие является *неконгруэнтным*, т.е. минимуму свободной энергии в химически реагирующих системах может в общем случае отвечать сосуществование фаз с *различающейся стехиометрией* (дополнительная степень свободы), при сохранении заданной общей стехиометрии двухфазной смеси. Так в случае равновесия твёрдого и жидкого диоксида урана (UO_2) с его парами неконгруэнтность этого испарения связывает во едино обсуждаемый потенциал межфазной границы $\Delta\varphi$, с играющим принципиальную роль при описании этой неконгруэнтности так называемым *кислородным потенциалом* твёрдого и жидкого UO_2 [21, 175] (см. подробнее § 6.4.6 [22]).

Хорошо известным примером неконгруэнтного фазового равновесия в многокомпонентных системах (включая химически реагирующие) является равновесие кристалл–жидкость (солидус–ликвидус). В случае важного в прикладном отношении компаунда, являющегося штатным топливом ядерной энергетики, диоксида урана (UO_2), связь потенциала границы солидус–ликвидус с остальными характеристиками этой границы может дать, будучи измеренной, дополнительную информацию об электрофизических аспектах обеих фаз: твёрдой, считающейся высокоионным кристаллом ($\text{U}^{+4} + \text{O}^{-2}$), и жидкой, для которой проблема преобладания ионной или квази-молекулярной структуры является по сей день открытой [176] (см. подробнее [175]).

Потенциал границы равновесия газ–жидкость в кулоновской системе в окрестности критической точки. В силу термодинамического характера потенциала межфазной границы ($\Delta\varphi$) в кулоновских системах, значение этого потенциала обязано *стремиться к нулю* в критической точке фазового перехода газ–жидкость в силу исчезновения термодинамического различия газа и жидкости. Поэтому характер этого стремления при $T \rightarrow T_c$ может быть описан введением дополнительного критического индекса φ :

$$\Delta\varphi(T) \sim |T - T_c|^\varphi \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow T_c). \quad (116)$$

Если предположить, что отдельные химические потенциалы заряженных компонентов, μ_i , в окрестности критической точки являются регулярными функциями своих параметров — \mathbf{n} и T , то можно прийти к выводу, что обсуждаемый дополнительный критический индекс φ совпадает с другим критическим индексом β , характеризующим характер сближения при $T \rightarrow T_c$ плотностей жидкой и газовой фаз [118]:

$$\Delta\rho(T) \sim |T - T_c|^\beta \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow T_c), \quad (117)$$

$$\varphi = \beta. \quad (118)$$

Такое гипотетическое совпадение индексов φ и β делает содержательным вопрос о возможности измерения индекса φ (вместо измерения β) как в прямом, так и в «численном» эксперименте, учитывая то обстоятельство, что измерение (или моделирование) среднего потенциала каждой из фаз может оказаться более реалистичным, нежели измерение характера поведения исчезающей при $T \rightarrow T_c$ разности плотностей. Вопрос о реальном измерении величины $\Delta\varphi$ остаётся вне рамок настоящего обсуждения. Что же касается численного моделирования обсуждаемого потенциала межфазной границы, то здесь можно непосредственно вычислить средний потенциал $\varphi(\mathbf{r})$,

$$\varphi(r) \equiv \langle \int \Sigma n_i(\mathbf{r}') V_{\text{Coul}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \rangle,$$

и не видно никаких препятствий, кроме повышения «мощности» используемых реализаций методов МС и МР (число частиц, длина цепочек, стабилизации «зародышей» (см. подробнее [56, 11])), к тому чтобы «численный эксперимент» реально моделировал одновременное сосуществование двух (трёх и т.д.) фаз. Такое MD-моделирование возможно для некулоновских систем с короткодействием (см., например, [157, 158] и др.). Логическим продолжением этой линии было бы моделирование сосуществования двух фаз для какой-либо из идеализированных кулоновских систем.

Наконец, вся обсуждавшаяся выше проблематика потенциала межфазной границы в кулоновских системах в полной мере, и даже возможно с ещё большей степенью актуальности, относится к особому и крайне популярному в физике неидеальной плазмы объекту — гипотетическим «плазменным» фазовым переходам ПФП (см. [12]). Не только значение и характер поведения вблизи критической точки, но и знак, и даже сам факт существования потенциала межфазной границы в ПФП, не привлекал до сего времени серьёзного внимания исследователей. Сказанное в особой мере относится к гипотетическому фазовому расслоению в плотной гелий–водородной плазме астрофизических объектов, таких как недра звёзд-гигантов (Юпитер, Сатурн и др. [177, 147, 178]). Плазменность и многокомпонентность этого фазового перехода роднит проблематику взаимосвязи электростатики и неконгруэнтности фазовой границы в этом переходе с аналогичной «интерференцией» плазменных и химических аспектов (неконгруэнтностью) фазового равновесия в кулоновской системе в химических компаундах, таких как диоксид урана (UO_2) и др. [22, 23].

Электростатика межфазных границ в безассоциативных моделях плазмы. Стандартная модель однокомпонентной плазмы: ОСР(#). Свойства потенциала межфазной границы иллюстрируются на примере упрощённых кулоновских моделей. Простейшей приложением является модель однокомпонентной плазмы на однородном компенсирующем фоне (ОСР). Свойства модели хорошо изучены в её стандартном варианте с однородным *несжимаемым* фоном — ОСР(#) [5, 7]. Единственным фазовым переходом в модели является «вигнеровская» кристаллизация. Она происходит без изменения плотности ($n_{\text{жидк}}^* \equiv n_{\text{крист}}^*$). Фазовое равновесие в этих условиях соответствует равенству удельных свободных энергий Гельмгольца обеих фаз (ниже везде отмечено значком «*»):

$$f(n^*, T)_{\text{жидк}} = f(n^*, T)_{\text{крист}}. \quad (119)$$

Хорошо известным свойством кристаллизации в ОСР(#) является неравенство в точке перехода

формально вычисленных давлений в обеих фазах [97]. Помимо этого свободная энергия $f(n, T)$ не является вогнутой функцией плотности n в точке $n = n^*$, что делает неприменимым известное правило «двойной касательной», традиционно используемое в стандартной процедуре нахождения плотностей сосуществующих фаз (см., например, [12]). В силу этого в ряде работ вигнеровская кристаллизация в ОСР(#) рассматривается не как полноценный фазовый переход, а как «виртуальный» его вариант [97]. При этом отмечается, что указанные противоречия снимаются, а кристаллизация становится полноценным переходом в более реалистичном варианте модели ОСР — на однородно сжимаемом фоне, например, идеального электронного газа (обозначаемом здесь как ОСР(\sim)).

Возвращаясь к кристаллизации в ОСР(#), следует подчеркнуть, что не только давления p_1 и p_2 , но и значения стандартно определённого химического потенциала $\mu = [\partial f(n, T)/\partial n]_T$ также не равны в сосуществующих фазах ОСР(#). Однако, всё это не означает механической или диффузионной неустойчивости кристаллизации в ОСР(#) [51, 118]. Все противоречия снимаются, если принять во внимание обсуждаемое здесь существование скачка потенциала на границе кристалл–флюид и равенство электрохимических, а не химических потенциалов фаз (106). Возникающий на этой границе двойной электрический слой («приповерхностный диполь») создаёт среднее поле, в точности компенсирующее согласно (106) разницу в давлениях и химических потенциалах:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &\equiv \varphi_{\text{крист}}^* - \varphi_{\text{жидк}}^* = -(Ze)^{-1} \Delta\mu^* \equiv \\ &\equiv -(Ze)^{-1} (\mu_{\text{крист}}^* - \mu_{\text{жидк}}^*). \quad (120) \end{aligned}$$

Потенциал границы плавления вигнеровского кристалла. Как известно, границу плавления вигнеровского кристалла в ОСР(#) можно условно разбить на три части [99, 116] (см. рис. 31, 32, 39 выше).

1. Зона плавления классической (невыврожденной) системы ионов относительно низкой плотности. При $T \rightarrow 0$ граница плавления примерно соответствует линии $\Gamma = \text{const} \approx 175$ (Γ — классический параметр неидеальности).

2. Зона «холодного» (квантового) плавления сильно вырожденной системы ионов высокой плотности [179, 100]. Актуальна для астрофизических объектов (см., например, [83, 84]). При $T \rightarrow 0$ граница плавления примерно соответствует линии $r_s \cong \text{const}$; (r_s — квантовый параметр неидеальности (Бракнера), $r_s \equiv a/a_B$, a_B — боровский радиус).

3. Зона перехода между двумя режимами, содержащая примечательную псевдокритическую

точку «возврата» — максимума температуры на кривой плавления, T_{\max}^{**} .

Поведение потенциала межфазной границы плавления вигнеровского кристалла существенно различно для всех трёх зон [118].

(1) **Классическое плавление в ОСР(♯)** — $(\vartheta^{(i)} \equiv k_B T / \varepsilon_F^{(i)} \gg 1) \leftrightarrow \Gamma = \Gamma_m \cong 175$ [56].

В этом случае $\mu(\Gamma_m)_{\text{крист}} < \mu(\Gamma_m)_{\text{жидк}} < 0$. Соответственно, на межфазной границе потенциал кристалла *выше* потенциала жидкости. Учитывая однопараметричность всех безразмерных термодинамических функций в этом пределе, можно выразить скачок потенциала через энтропию плавления, $\Delta S_{\text{плав}}$:

$$\begin{aligned} Ze\Delta\varphi_{\text{плав}} &= [\mu_i''(\Gamma_m) - \mu_i'(\Gamma_m)] = \\ &= k_B T (\Delta S / 3Nk_B)_{\text{плав}} \cong 0,27k_B T, \quad (121) \\ \{(\Delta S^* / k_B)_{\text{плав}} \approx 0,82 \quad [98]\}. \end{aligned}$$

(2) **«Холодное» (квантовое) плавление в ОСР(♯)** — $(\vartheta^{(i)} \equiv k_B T / \varepsilon_F^{(i)} \ll 1) \leftrightarrow r_s = (r_s)_m \cong 100$ [114].

В этом случае $0 > \mu\{(r_s)_m\}_{\text{крист}} > \mu\{(r_s)_m\}_{\text{жидк}}$. Соответственно, на межфазной границе потенциал кристалла *ниже* потенциала жидкости. Используя результаты [114] (квантовый вариант метода МС) можно грубо оценить величину $(\Delta\mu)_{\text{плав}}$ и соответственно потенциала границы плавления при $T \rightarrow 0$:

$$(\Delta\varphi)_{\text{плав}} = \frac{(\Delta\mu)_{\text{плав}}}{(Ze)} \approx -0,2 \text{ В} \quad (T \rightarrow 0). \quad (122)$$

(3) **Переходная зона максимальной температуры плавления в ОСР(r)** $\leftrightarrow \{T^{**} \equiv \max(T_{\text{плав}}) \approx (3-10) \cdot 10^{-5} \text{ Ry} \quad [99, 100, 84]\}$.

В этой точке $\{T^{**}, n^{**}\}$ равновесию кристалл-жидкость соответствуют особые условия [22, 118]:

$$\begin{aligned} (F^{**})_{\text{крист}} &= (F^{**})_{\text{флюид}}(p^{**})_{\text{крист}} = \\ &= (p^{**})_{\text{флюид}}(\mu^{**})_{\text{крист}} = (\mu^{**})_{\text{флюид}}. \quad (123) \end{aligned}$$

В соответствии с этим, потенциал границы плавления в точке $\{T^{**}, n^{**}\}$ в точности равен нулю:

$$(\Delta\varphi^{**})_{\text{плав}} = 0. \quad (124)$$

Консолидируя все три части потенциала границы плавления вигнеровского кристалла, $\Delta\varphi_{\text{плав}}(T)$, можно построить объединённый электростатический «портрет» границы плавления, см. рис. 66.

Электростатика межфазных границ в однородно-сжимаемых безассоциативных моделях. В этих вариантах семейства безассоциативных моделей плазмы [51] используется более реалистичное допущение о компенсирующем фоне, как

однородном, и вместе с тем сжимаемом флюиде (это подчёркивается значком «с») с собственным уравнением состояния. Для ОСР ионов в качестве фона используется идеальный ферми-газ электронов. Главное следствие отсутствия комплексобразования в модели — аддитивность итогового уравнения состояния, составленного из уравнений состояния однокомпонентной системы ионов $\{\text{ОСР}(\#)\}$ и электронов. Это позволяет проводить до конца вычисления свойства всех фазовых переходов в системе [51, 103, 117]. Кристаллизация в модели ОСР(♯) оценивалась в [99]. Полная фазовая диаграмма этой и других моделей из семейства безассоциативных исследовалась в [51, 103, 117].

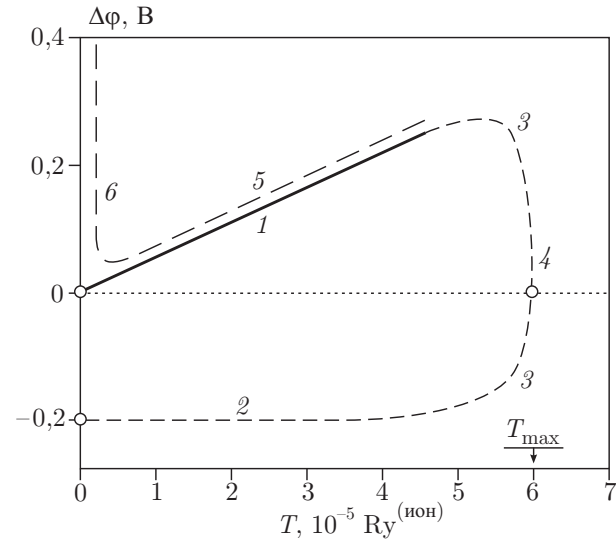


Рис. 66. Потенциал межфазной границы плавления вигнеровского кристалла в модели ОСР {1-4 — ОСР(♯); 5, 6 — ОСР(♯)} (Рис. из [118]) 1 — плавление невырожденной классической системы ионов в ОСР(♯) $\{\Gamma \cong 178 \quad [56]\}$; 2 — квантовое плавление сильно вырожденной системы ионов в ОСР(r) $\{r_s \equiv a/a_B \cong 100 \quad [114]\}$; 3 — переходная зона между режимами плавления 1 и 2; 4 — T_{\max}^{**} — точка максимальной температуры плавления согласно результатам численного моделирования [100]; 5 — плавление невырожденной классической системы ионов с $Z = 2$ в модели ОСР(♯) на компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов; 6 — То же что и 5 в пределе низкой плотности (слабо вырожденный однородный фон электронов). (1, 5 и 6 — результаты работ [51, 103, 117]; 2 — оценка с использованием результатов [114]; 3 — предполагаемое поведение (качественно))

С точки зрения фазовых переходов однородная сжимаемость компенсирующего фона электронов приводит к двум последствиям: появлению конечного скачка плотности при плавлении [98] и к появлению в пределе малых плотностей обширного фа-

зового перехода 1-го рода флюид–флюид с верхней критической точкой [51, 103, 117]. При этом условия фазового равновесия в модели ОСР(∼) имеют стандартный вид, аналогичный общим условиям в любой кулоновской системе [22]. Так, например, для границы плавления выполняется соотношение

$$\begin{aligned} [p^{(+)} + p^{(-)}]_{\text{крист}} &= \\ &= [p^{(+)} + p^{(-)}]_{\text{жидк}} [\mu^{(+)} + Z\mu^{(-)}]_{\text{крист}} = \\ &= [\mu^{(+)} + Z\mu^{(-)}]_{\text{жидк}}, \quad (125) \end{aligned}$$

$$[n^{(+)} + Zn^{(-)}]_{\text{крист}} = [n^{(+)} + Zn^{(-)}]_{\text{флюид}} = 0.$$

(Здесь символами $X^{(+)}$ и $X^{(-)}$ обозначены вклады подсистемы ионов и компенсирующего фона, соответственно). Возможна и обратная комбинация — используемая в упрощённой теории металлов — квантовый (коррелирующий) электронный газ на фоне идеального газа ионов). Следует подчеркнуть, что значения химического потенциала, как ионов, так и электронов в сосуществующих фазах ОСР(∼) по-прежнему остаются не равными:

$$[\mu^{(+)}]_{\text{жидк}} \neq [\mu^{(+)}]_{\text{крист}} [\mu^{(-)}]_{\text{жидк}} \neq [\mu^{(-)}]_{\text{крист}}. \quad (126)$$

Вместе с тем значения электрохимических потенциалов как ионов, так и электронов в сосуществующих фазах обязаны согласно (106), (107) быть равными.

Факт наличия скачка потенциала на всех фазовых границах в ОСР(∼) исследовался в [51, 103, 117, 118]. Для случая классических зарядов ($Z = +1$) на фоне идеального ферми-газа электронов зависимость $\Delta\varphi(T) = [\mu^{(+)}]_{\text{Фаза-I}} - [\mu^{(+)}]_{\text{Фаза-II}}$ вычислена в работе [103] как для плавления, так и для испарения и сублимации. Для модели, являющейся двухкомпонентным аналогом ОСР(∼) — суперпозиции двух ОСР, ионов и электронов («Сдвоенная модель ОСР — Double-ОСР [51]) величина $\Delta\varphi(T)$ рассчитана в [117]. Обе кривые приведены на рис. 67 в зависимости от приведённой температуры. (На вставке — скачок потенциала на границе плавления вигнеровского кристалла в обеих моделях). Примечательно высокое значение предельной величины $\Delta\varphi(T=0)$ в сравнении с критической температурой перехода газ–жидкость в модели $\{(kT_c)_{\text{ОСР}} \cong 0,65 \text{ эВ [51, 103, 117]}\}$. Примечательно также, что скачок потенциала в модели ДОСР, где учтены корреляции, как ионов, так и электронов, выше, чем в модели ОСР(∼):

- а) $e\Delta\varphi(T=0)/kT_c \cong 17$,
- б) $e\Delta\varphi(T=0)/kT_c \cong 10,5$.

В свою очередь скачок потенциала в модели со сжимаемым фоном (ОСР(∼) на рис.66) выше, чем в варианте модели с несжимаемым («замороженным») фоном (ОСР(♯) на рис.66).

Помимо температуры потенциал межфазной границы в обсуждаемых безассоциативных моделях плазмы [51] зависит от заряда ионов Z . Потенциал $\Delta\varphi(T, Z)$ растёт с увеличением Z . При низких значениях Z поведение $\Delta\varphi(T, Z)$ подобно случаю ($Z = +1$), представленному на рис. 67. Критический индекс зависимости $\Delta\varphi(T, Z)$ при $T \rightarrow T_c$ совпадает с ван дер ваальсовским индексом β в зависимости $\Delta\rho(T)$:

$$\Delta\varphi(T, Z) \sim |T - T_c|^{1/2}.$$

Поведение $\Delta\varphi(T, Z)$ становится аномальным при высоких значениях заряда Z . В особенности это относится к специфическому промежуточному интервалу значений заряда $-35 \cong Z_1^* \leq Z \leq Z_2^* \cong 45$, когда фазовая диаграмма модели в модели ОСР(∼) приобретает аномальный характер

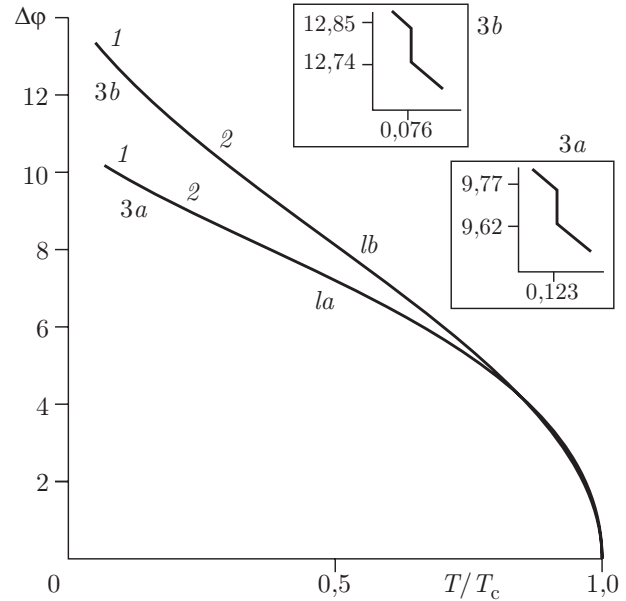


Рис. 67. Потенциал межфазной границы ($\Delta\varphi \equiv \varphi_{\text{конд}} - \varphi_{\text{газ}}$) в безассоциативных моделях плазмы: а — модель классических ионов ($z = +1$) на фоне идеального ферми-газа электронов {ОСР(∼)}; б — «сдвоенная» модель ОСР (суперпозиция ОСР ионов и электронов): 1 — граница кристалл–газ; 2 — граница газ–жидкость; 3 — граница кристалл–жидкость (на вставках). (Рис. из [117])

[51, 159] с единым фазовым переходом кристалл–флюид, являющимся непрерывной суперпозицией сублимации и плавления (см. п. IX.3.2). Поведение зависимости $\Delta\varphi(T, Z)$ отражает эту аномалию. Примечательно поведение этой величины на границах обсуждаемого интервала: $-Z = Z_1^*$ и $Z = Z_2^*$. В появляющейся при этом «псевдокритической» точке $\{\partial p/\partial V = 0; \partial^2 p/\partial V^2 = 0\}$ меняется критический индекс как в зависимости $\Delta\rho(T)$ при

$T \rightarrow T_c$, так и в зависимости $\Delta\varphi(T, Z)$, с $\beta = 1/2$ на $\beta = 1/3$ [159]. В качестве примера на рис. 68 приведён результат расчёта зависимости скачка потенциала $\Delta\varphi(T, Z)$ на межфазной границе перехода кристалл–флюид в модели ОСР(∼) для нижней границы аномального коридора значений заряда иона $Z = Z_1^* \cong 34,4$ [159].

Примечательно чрезвычайно высокое значение предельного скачка потенциала $\Delta\varphi(T, Z_1^*)$ при $T \rightarrow 0$, иллюстрирующая крайнюю степень асимметрии термодинамики ионов и электронов в конденсированном состоянии рассматриваемой модельной ситуации при высоких значениях заряда иона Z .

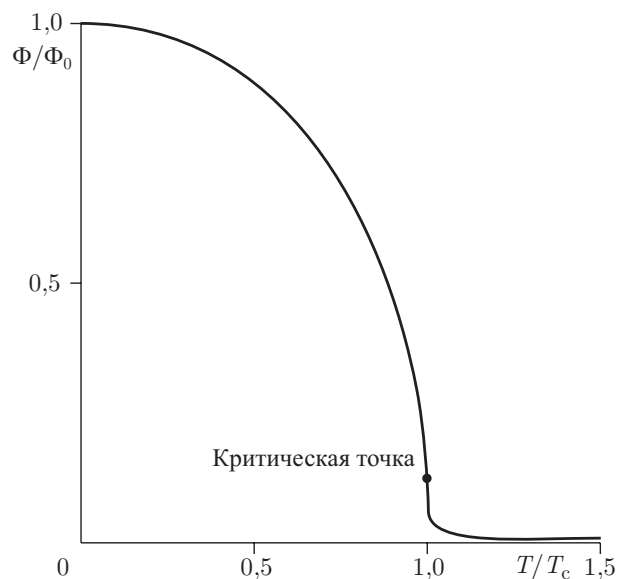


Рис. 68. Относительная величина потенциала межфазной границы $\Delta\varphi(T, Z)/\Delta\varphi(0, Z)$ для единого перехода кристалл–флюид в модели ОСР(∼) для $Z = Z_1^* \cong 34,6$. (Нижняя граница интервала значений заряда иона Z , приводящей к аномальной фазовой диаграмме модели (см. п. IX.3.2): $\Delta\varphi(T = 0) \approx 1460$ В; $\Delta\varphi(T = T_c)/\Delta\varphi(T = 0) \approx 0,124$. (Рис. из [159])

Список литературы

1. Физика простых жидкостей / Ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук. Т. 1. 2. — М.: Мир, 1971.
2. Крокстон К. Физика жидкого состояния / Пер. с англ. — М.: МИР, 1978.
3. Гирифельдер Дж., Кертис К., Берд Р. Молекулярная теория жидкостей и газов. — М.: ИИЛ, 1961.
4. Стишов С.М. // УФН. 1974. Т. 114, № 1. Т. 3.
5. Vaus M., Hansen J.P. // Phys. Reports. 1980. V. 59. P. 1.

6. Ichimaru S. // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54(4). P. 1017.
7. Ichimaru S., Yyetomi H., Tanaka S. // Phys. Reports. 1987. V. 149. P. 91.
8. DeWitt H. // Strongly Coupled Plasmas / Ed. by G. Kalman, P. Carini. — N.Y.: Plenum Press, 1978. P. 81.
9. Иосилевский И.Л. Общая характеристика термодинамического описания низкотемпературной плазмы // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Вводный том I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 275.
10. Фортон В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. — М.: Физматлит, 2004.
11. Численное моделирование низкотемпературной плазмы // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. Т. III. — М.: НАУКА, 2000. С. III-227.
12. Иосилевский И.Л., Старостин А.Н. Проблема термодинамической устойчивости в низкотемпературной плазме / Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Вводный том I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 327.
13. Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by H.M. Van Horn, S. Ichimaru. — University of Rochester Press, 1993.
14. Physics of Strongly Coupled Plasmas / Eds W. Kraeft and M. Schlanges. — Singapore-London: World Scientific, 1996.
15. Strongly Coupled Coulomb Systems / Ed. by G. Kalman, M. Rommel, K. Blagoev. — N.Y.-L.: Plenum Press, 1998.
16. Strongly Coupled Coulomb Systems // Journal de Physique IV / Ed by C. Deutsch and M. Gommer. 2000. V. 10. Pr5.
17. Strongly Coupled Coulomb Systems, International Conference, Moscow, 2005. — <http://www.ihed.ras.ru/sccs2005>.
18. Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др. // Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. — М.: Наука, 1982; Gurvich L.V., Iorish V.S. et al. // IVTANTHERMO — Thermodynamic Database. — CRC Press, Inc. Boca Raton, 1993.
19. Глауберман А.Е., Юхновский И.Р. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. С. 562.
20. Iosilevski I.L., Hyland G.J. et al. // International Journal of Thermophysics. 2001. — 10 p.
21. Иосилевский И.Л., Грязнов В.К. и др. // Сборник «Вопросы Атомной Науки и Техники» (ВАНТ) (серия «Материаловедение и новые материалы») Вып. 1(61). — Москва, 2003. С. 3–15.
22. Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Сон Э.Е., Фортон В.Е. Термодинамика и транспорт в неидеальной плазме. — М.: Изд-во МФТИ, 2002; М.: Физматлит, 2005.

23. *Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2003. V. 43, № 5. 6. P. 316–320.
24. *Иевлев В.М.* // Изв. АН СССР. Серия Энергетика и транспорт. 1977. Т. 6(6). С. 24.
25. Ракетные двигатели и энергетические установки на основе газозафазного ядерного реактора / Под ред. А.С. Коротева. — М.: Машиностроение, 2002.
26. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г. и др.* Теплофизические свойства рабочих сред газозафазного ядерного реактора / Под ред. В.М. Иевлева. — М.: Атомиздат, 1980.
27. *Грязнов В.К., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н. и др.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. P. 573.
28. *Шпатаковская Г.В.* Ячеечный подход в описании термодинамических свойств НТП // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Вводный том I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 313.
29. *Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В.* Усовершенствованная статистическая модель Томаса–Ферми. — Препринт ФИАН № 33. 1998.
30. *Воробьев В.С.* Асимптотические методы описания термодинамики низкотемпературной плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 293.
31. *Ebeling W., Foerster A., Fortov V. et al.* Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas. — Stuttgart-Leipzig: Teubner, 1991.
32. *Эбелинг В., Крефт В., Кремн Д.* Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. — М.: Мир, 1979. С. 282.
33. *Грязнов В.К.* Термодинамика плазмы в представлениях химической модели // Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы. Вводный том I / Под ред. В.Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 275.
34. *Иосилевский И.Л., Грязнов В.К.* // ТВТ. 1981. Т. 19(6). С. 1121.
35. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
36. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных явлений. — М.: Наука, 1966. С. 685.
37. *Brydges D., Martin Ph.* // J. Stat. Phys. 1999. V. 96(5/6). P. 1163–1330.
38. *Iosilevski I.L.* Thermodynamic Properties of Gaseous Plasmas in Zero-Temperature Limit // International Conference on Physics of Non-Ideal Plasmas (PNP-10). Greifswald, 2000.
39. *Иосилевский И.Л.* Термодинамика газовой плазмы в пределе нулевой температуры // Физика экстремального состояния вещества — 2002. — Черноголовка: ИХПФ, 2002. С. 157.
40. *Iosilevski I.L.* Thermodynamic Properties of Gaseous Plasmas in Zero-Temperature Limit // International Conference on Physics of Nonideal Plasmas (PNP-10). — Greifswald, 2000.
41. *Иосилевский И.Л.* // Физика экстремального состояния вещества — 2001 / Под ред. В.Е. Фортова. — Черноголовка: ИХПФ, 2001. С. 116.
42. *Веденов А.А., Ларкин А.И.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 36(4). С. 1133.
43. *Красников Ю.Г.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 2223.
44. *Копышев В.П.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1215.
45. *Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнов. — М.: Энергоиздат, 1984. Вып. II. С. 130.
46. *Алтышулер Л.В., Бушман А.В. и др.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78(2). С. 741.
47. *Бушман А.В., Фортв В.Е.* // УФН. 1983. Т. 140. С. 177.
48. *Калгатин С.Н., Хачатурьянц А.В.* // ТВТ. 1982. Т. 20(3). С. 447.
49. *Воробьев В.С.* // ТВТ. 1995. Т. 33(4). С. 557–64.
50. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортв В.Е.* // Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова и др. — М.: Наука, 2000. С. 342; Springer, 2004. P. 437–490.
51. *Иосилевский И.Л.* // ТВТ. 1985. Т. 23. С. 1041.
52. *Ломоносов И.В.* Термодинамические свойства металлов, Докторская диссертация. — М.: ОИВТ РАН, 2000.
53. Рабочие процессы газозафазного реактора (схема В) / Под ред. В.М.Иевлева, К.И.Артамонова // Ракетные двигатели и энергетические установки, Сер. IV. Вып. 25–26. — М.: НИИТП, 1975.
54. *Stillinger F., Lowett R.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49(5). P. 1991; 1968. V. 49(11). P. 4863.
55. *Исизара А.* Статистическая физика. — М.: Мир, 1973.
56. *Stringfellow G.S., DeWitt H.E., Slattery W.L.* // Phys. Rev A. 1990. V. 41. P. 1105–1111.
57. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1977.
58. *Mitchell D.J., Ninham B.W.* Phys. Rev. 1968. V. 174, № 1. P. 280.
59. *Brush S., Sahlin H., Teller E.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 2102.
60. *Грязнов В.К., Иосилевский И.Л.* // Численные методы механики сплошной среды. 1973. Т. 4. С. 166.
61. *Hansen J.P.* // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 3096.
62. *Abe R.* // Progr. Theor. Phys. 1952. V. 22. P. 572.
63. *Gillan M.* // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 1.
64. *Carley D.D.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 1406.
65. *Ng K.C.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2680.
66. *Hirt C.W.* // Phys. Fluids. 1967. V. 10. P. 565.
67. *Cohen E., Murphy T.* // Phys. Fluids. 1969. V. 12, № 7. P. 1404.

68. Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 240.
69. Springer J., Pokrant M., Stevens F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58, № 11. P. 4863.
70. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. // Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы / Под ред. В.М. Иевлева. — М.: Наука, 1976. С. 25–30.
71. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. — М.: Мир, 1971.
72. Иосилевский И.Л. // ТВТ. 1980. Т. 18(3). С. 447–452.
73. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. — М.: Наука, 1981.
74. Rogers F., Swenson F., Iglesias G. // J. Astrophysical. 1996. V. 456. P. 902.
75. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: ИИЛ, 1960.
76. Gryaznov V.K., Iosilevskii I.L., Fortov V.E. // Contrib. Plasma Phys. 1999. V. 39. P. 89–92.
77. Фортвов В.Е., Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. и др. ЖЭТФ. 2003. V. 124, № 2. С. 288–310.
78. Лукальтер А.А. // УФН. 1992. V. 162. P. 120; ЖЭТФ. 1998. V. 113. P. 1094.
79. McQuarrie D.A. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1508.
80. Fisher M.E. // J. Stat. Phys. 1994. V. 75. P. 1.
81. Fisher M.E. // Physica A. 1995. V. 225. P. 164.
82. Choquart P., Favre A., Gruber B. // J. Stat. Phys. 1960. V. 23, № 4. P. 405.
83. Шапиро С., Тюколки С. Чёрные дыры, белые карлики и нейтронные звёзды: в 2-х частях. — М.: Мир, 1985. С. 256.
84. Chabrier G., Ashcroft N.W., DeWitt H. // Nature. 1992. V. 360. P. 48.
85. Chabrier G., Potekhin A.Y. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 4941; 2000. V. 62. P. 8554.
86. Haensel P., Potekhin A., Yakovlev D. *Neutron Stars*, V. 1. Equation of State and Structure. — Dordrecht: Kluwer, 2005 (in press).
87. Ashcroft N., Rosenfeld Y. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20(3). P. 1208–1235.
88. Горобченко В.Д., Максимов Е.Г. // УФН. 1980. Т. 130, вып. 1. С. 65.
89. Цидильковский И.М. // УФН. 1987. Т. 152(4). С. 583–622.
90. Копышев В.П. О термодинамике ядер одноатомного вещества, Препринт № 59. ИПМ АН СССР. — М., 1976.
91. Mon K., Gann R., Straud D. // Phys. Letters. 1979. V. 73 A. № 4. P. 2145.
92. Pastore G., Ballone P., Tosi M. // J. Phys. C. 1986. V. 19. P. 487.
93. Lieb E.H., Narnhofer H. // J. Stat. Phys. 1975. V. 12, № 4. P. 291.
94. Lebowitz J.L., Lieb E.H. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22(13). P. 631.
95. Narnhofer H., Thirring W. // Acta Phys. Austr. 1975. V. 41, № 3–4. P. 281.
96. Baus M. // J. Phys. Ser. A. 1978. V. 11, № 12. P. 2451.
97. Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 67(1). С. 82.
98. Pollock E.L., Hansen J.P. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 3110.
99. Mochkovitch R., Hansen J.P. // Phys. Letters. 1979. V. 73 A, № 1. P. 35.
100. Jones M., Ceperley D. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4572–4584.
101. Dubin D., DeWitt H. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49(5). P. 3034.
102. Гугенхейм Е. Современная термодинамика изложенная по методу У. Гиббса. — М.: ГХИ, 1941.
103. Iosilevski I.L., Chigvintsev Yu.A. // Physics of Non-ideal Plasmas / Ed. by W. Ebeling, A. Förster and R. Radtke. — Stuttgart-Leipzig: Teubner Texte zur Physik, 1992. P. 87–94.
104. Overhauser A.W. // Phys. Rev. 1968. V. 167. P. 691.
105. Overhauser A.W., Fragachan F.E. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29(6). P. 2912–6.
106. Sander L.M., Rose J.H., Shore H.B. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2739–44.
107. Ichimaru S., Tago K. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50(2). P. 409.
108. Deutch C., Furutani Y., Gombert M.M. // Phys. Report. 1981. V. 69, № 2. P. 85.
109. Hansen J.P., McDonald J.P. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11, № 3. P. 1025.
110. Tanaka M. MD-Study of Rapidly Quenched OCP // Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by S. Ichimaru. — Tokyo, 1990. P. 125.
111. Куржунц Д.А. // УФН. 1971. V. 104, № 3. С. 489.
112. Ceperley D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18, № 1. P. 3126.
113. Slattery W., Doolen G., DeWitt H.E. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21, № 6. P. 2087.
114. Ceperley D., Alder B. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 566–569.
115. Chabrier G. // Ap. J. 1993. V. 414. P. 695.
116. Chabrier G., Douchin F., Potekhin A. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 9133.
117. Iosilevski I., Chigvintsev A. Physics of Strongly Coupled Plasmas / Ed. by W. Kraeft, M. Schlanges. — Singapore–New Jersey–London: World Scientific, 1996. P. 145–148.
118. Iosilevski I.L., Chigvintsev A.Yu. // Journal de Physique IV. 2000. V. 10. Pr5. P. 451.
119. Iosilevski I. // Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by H.M. Van Horn, S. Ichimaru. — University of Rochester Press, 1993. P. 343.

120. *Lebowitz J. L., Lieb E. H.* // *Advances in Math.* 1972. V. 9. P. 317.
121. *Kim Y., Fisher M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92(18). P. 185703.
122. *Suttrop L. G.* // *Contrib. Plasma Phys.* 1989. V. 29(4/5). P. 335–42.
123. *Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.* // *УФН.* 1975. Т. 117(1). С. 3.
124. *De Dominis C.* // *J. Math. Phys.* 1962. V. 3. P. 983; *J. Math. Phys.* 1963. V. 4. P. 955.
125. *Evans R.* // *Adv. Physics.* 1979. V. 28(2). P. 143–200.
126. *Иосилевский И. Л.* Фазовые переходы в кулоновских системах // *Уравнение состояния в экстремальных условиях* / Под ред. Г. В. Гадияк. — Новосибирск, ИТПМ СО АН СССР 20–38 (1981).
127. *Ebeling W., Foerster A., Fortov V. et al.* // *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas.* — Stuttgart–Leipzig: Teubner, 1991.
128. *Saumon D., Chabrier G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62, № 20. P. 239; *Phys. Rev. A.* 1991. V. 44. P. 5122.
129. *Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Фортвов В. Е.* // *ПМТФ.* 1973. № 3. С. 70–76.
130. *Дайсон Ф.* Устойчивость вещества // *Устойчивость и фазовые переходы.* — М.: Мир, 1973. С. 15.
131. *Lieb E. H.* // *Rev. Modern Phys.* 1976. V. 48, № 4. P. 553.
132. *Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В.* // *ЖВММФ.* 1975. Т. 15, № 3. С. 768.
133. *Iosilevskiy I., Chigvintsev A.* Spinodal decomposition of metastable melting in the zero-temperature limit // *Equation-of-State and Phase Transition Issues in Models of Ordinary Astrophysical Matter* / Ed. by W. Dappen, W. Celebonovich. — N.Y.: AIP Publishing, 2004; *Electronic Journal «Investigated in Russia».* 2003. С. 20–34. — <http://zhurnal.ape.relarn.ru>.
134. *Ликальтер А. А.* // *ДАН СССР.* 1981. Т. 259. С. 96.
135. *Jungst S., Knuth B., Hensel F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2160.
136. *Кожевников В. Ф.* // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 97. С. 541.
137. *Vega C., Bresme F., Abscal J. L.* // *Phys. Rev. E.* 1996. V. 54(3). P. 2745–2760.
138. *Иосилевский И. Л.* // *Физика Экстремальных Состояний Вещества — 2004* / Под ред. В. Е. Фортова. — Черноголовка–Москва: ИХПФ, 2004. С. 179.
139. *Van-Horn H.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 157, № 2. P. 342.
140. *Wiser N., Cohen M.* // *J. Phys. Ser. C.* 1969. V. 2, № 2. P. 193.
141. *Tanaka S., Ichimaru S.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 1036.
142. *Иосилевский И. Л.* // *Исследования вещества в экстремальных условиях* / Под Ред. В. Е. Фортова. — М.: ИВТАН, 1991. С. 106.
143. *Мозговой А. Г., Фокин Л. Р., Чернов А. Н.* Критические параметры щелочных металлов, ТФЦ ИВТАН № 5. — М., 1984.
144. *Young D., Alder B.* // *Phys. Rev. A.* 1971. V. 3. P. 364.
145. *Тиходеев С. Г.* Электрон-дырочная жидкость в полупроводниках // *УФН.* 1985. V. 145. P. 3.
146. *Норман Г. Э., Старостин А. Н.* // *ТВТ.* 1970. Т. 8(2). С. 413.
147. *Saumon D., Chabrier G., Van Horn H. M.* // *Astrophys. J. (Suppl.).* 1995. V. 99. P. 713.
148. *Воронцов-Вельяминов П. Н., Часовских В. П.* // *ТВТ.* 1975. Т. 13. С. 1153.
149. (a) *Panagiotopoulos A. Z.* // *Fluid Phase Equil.* 1992. V. 76. P. 97; (b) *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 2981; (c) *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 7132; (d) 2002. V. 116. P. 3007.
150. *Иосилевский И. Л.* // *Физика экстремального состояния вещества — 2002* / Под ред. В. Е. Фортова. — Черноголовка: ИХПФ, 2002. С. 37.
151. *Шпильрайн Э. Э., Фомин В. А., Качалов В. В.* // *ТВТ.* 1988. Т. 26(5). С. 892.
152. *Gathers G. R., Shamer J. W., Hixon R. S., Young D. A.* *Rep. Progr. Phys.* 1986. V. 49. P. 341.
153. *Hess H.* // *Zeitschrift fur Metallkunde.* 1995. V. 86. P. 240.
154. *Фортов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А.* // *ТВТ.* 1975. Т. 13. С. 1072.
155. *Kanel G., Razorenov S., Baumung K. et al.* // *Phys.* 2001. V. 90(1). P. 136.
156. *Уткин А. В., Сосиков В. А., Богач А. А.* // *Физика экстремальных состояний вещества.* — Черноголовка: ИХПФ РАН, 2002. С. 44.
157. *Morris J. R., Wang C. Z., Ho K. M., Chan C. T.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49(5). P. 3109.
158. *Mori A. et al.* // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 51(5). P. R3831.
159. *Iosilevski I., Chigvintsev A.* // *Strongly Coupled Coulomb Systems* / Ed. by G. Kalman, M. Rommel, K. Blagoev. — N.Y.–London: Plenum Press, 1999. P. 135–138.
160. *Mederos L., Navascues G.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101.
161. *Anisimov M., Sengers J.* Critical Region // *Equation of State for Fluids* / Ed. by J. Sengers et al. — Amsterdam: Elsevier, 2000.
162. *Ballone P., Senatore G., Tosi M.* // *Nuovo Cim.* 1981. V. 65. P. 293.
163. *Мейерович Б. Э.* // *ЖЭТФ.* 1975. Т. 68(6). С. 1983.
164. *Теория неоднородного электронного газа.* — М.: Мир, 1987 (Пер. с англ. «*Theory of Inhomogeneous Electron Gas*») / Ed. by S. Lundqvist, N. March. — Plenum Press, 1983.
165. *Гомбаш П.* Статистическая теория атома. — М.: ИЛ, 1951.

166. *Szichman H., Eliazer S., Salzman D.* // JQSRT. 1987. V. 38. P. 281.
167. *Clerouin J., Zerah G.* // Strongly Coupled Plasma Physics / Ed. by H.M. Van Horn, S. Ichimaru / Univ. of Rochester Press, 1993. P. 455.
168. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.* // Уравнение состояния / Под ред. В.Е. Фортова. — М., 1995. С. 26.
169. *Монарха Ю.П., Шикин В.Б.* // Физ. низких темп. 1982. Т. 8(6). С. 563.
170. *Шикин В.Б.* // УФН. 1989. Т. 158. С. 127.
171. *Андропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1969.
172. *Шмидт А.Б.* Статистическая термодинамика классической плазмы. — М: Энергоатомиздат, 1991.
173. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
174. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.* // Плазма, XX век. — СПб.: Изд-во ПГУ, 1998. С. 474.
175. *Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E.* Equation of State of Uranium Dioxide. — Springer, 2004. — 366 p.
176. *Iosilevski I., Gryaznov V. et al.* // Journal de Physique IV. 2000. V. 10. Pr 5. P. 363.
177. *Юпитер.* Сборник. Т. 1 / Под ред. Т.М. Герелса. — М.: Мир, 1978.
178. *Chabrier G., Saumon D., Hubbard W., Lunine J.* // Astrophysical J. 1992. V. 381. P. 817.
179. *Киржниц Д.А.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 503.

© И.Л. Иосилевский