

Оглавление

I	Термодинамические свойства плазмы	3
1	Общее термодинамическое описание плазмы	5
1.1	Структура термодинамического описания	5
1.1.1	Суммарные термодинамические функции	6
1.1.2	Уравнения состояния	7
1.1.3	Безразмерные термодинамические комплексы	8
1.1.4	Корреляционные функции	10
1.2	Область неидеальности на фазовой диаграмме	15
1.3	Термодинамика газовой плазмы	20
1.3.1	Свойства термического уравнения состояния газовой плазмы	21
1.3.2	Свойства калорического уравнения состояния газовой плазмы	22
1.4	Предельная структура термодинамических зависимостей	24
1.4.1	Химический потенциал плазмы как управляющий параметр	24
1.4.2	Структура суммарных термодинамических функций ("лестница ионизации")	25
1.4.3	Дифференциальные термодинамические характеристики ("термодинамический спектр")	26
1.4.4	Обобщенная "холодная кривая" (изотерма $T = 0$) вещества	26
1.4.5	Полосы ионизации как "размытый" фазовый переход	27
1.4.6	ХМП-предел как нулевое приближение химической модели плазмы	27
1.5	Термодинамика плотной плазмы	28
1.6	Термодинамика плазмы в переходной области	31
1.7	Связь ТО с приближением сплошной среды	34
1.7.1	Роль термодинамического описания в задачах термоэлектростатики	34
1.7.2	Взаимосвязь термодинамического описания с задачами гидродинамики	35
1.7.3	Проблема восстановления термического УРС	38
2	Термодинамические свойства ударно сжатой плазмы	47
2.1	Химическая модель плазмы в области малых плотностей	50
2.2	Химическая модель в области больших сжатий	52
2.2.1	Эффективное взаимодействие зарядов и модифицированный псевдопотенциальный подход	54
2.2.2	Термодинамика ударно-сжатого ксенона и цезия в псевдопотенциальной модели	58
2.2.3	Термодинамика ударно-сжатого аргона и цезия в модели "ограниченного атома"	61
2.3	Ударные адиабаты пористых металлов	65
2.4	Термодинамика экстремально сжатых металлов	72
2.5	Термодинамика экстремально сжатого водорода и дейтерия	75
2.6	ХМП как широкодиапазонное уравнение состояния	79
3	Термодинамическая устойчивость и фазовые переходы	83
3.1	Общая форма условий ТУ	83
3.2	Зависимость от потенциала взаимодействия	89
3.3	Особенности условий ТУ в кулоновских системах	98
3.3.1	Проблема химического потенциала в кулоновских системах	100
3.3.2	Условия локальной электронейтральности	102

3.3.3	Химический и электрохимический потенциалы в неоднородных кулоновских системах	104
3.3.4	О возможности нарушения условий ТУ в простейших моделях плазмы	109
3.3.5	Компактные приближения в разложении по активности	110
3.4	Проблема фазовых переходов в плазме	112
3.4.1	Особенности "обычных" переходов газ-жидкость в плазме	115
3.4.2	Проблема гипотетического "плазменного" фазового перехода	117
3.5	Электростатика фазовой границы в кулоновских системах	121
3.5.1	Особенности условий фазового равновесия в кулоновских системах	122
3.5.2	Термодинамический характер потенциала фазовой границы в плазме	123
3.5.3	Иллюстрации и приложения	126
3.6	Аномалии профиля пространственного заряда	132
3.6.1	Иллюстрации и приложения	134
3.7	Проблема оценки параметров критической точки	138
3.8	Неконгруэнтное фазовое равновесие в плазме	141

Часть I

Термодинамические свойства плазмы

Глава 1

Общая характеристика термодинамического описания плазмы

1.1 Структура термодинамического описания

Термодинамическое описание (ТО) свойств равновесной НТП может быть условно разделено на три уровня:

1. Уровень суммарных термодинамических функций, не содержащий структурной информации о взаимных корреляциях частиц, составляющих НТП.
2. Более детальный, уровень структурных характеристик - корреляционных функций, включающий в дополнение еще и полный набор s -частичных корреляторов координат и/или импульсов частиц, составляющих НТП. При этом s -частичные корреляторы должны, строго говоря, относиться к наблюдаемым частицам (т.е. ядрам и электронам), составляющим в конечном счете любое вещество. Такой подход традиционно носит условное название "физической модели плазмы" (ФМП).
3. Комбинированный, доминирующий в практике реальных расчетов термодинамических свойств НТП третий, квазихимический подход ("химическая модель плазмы" (ХМП) см. например, [33] [203]). В ХМП система описывается как состоящая из тех же элементарных частиц (т.е. ядер и электронов), но либо в свободном состоянии, либо в связанном. В этом последнем случае частицы входят в состав комплексных частиц (атомов, молекул, атомных или молекулярных ионов и т.д. вплоть до макрообъектов - микрокапель, пылинок и др., формально описываемых как макромолекулы). Существенно, что в химической модели уже в нулевом, идеально-газовом приближении распределение элементарных частиц по составленным из них сортам комплексных частиц - то есть равновесный состав - уже означает приближенное описание ненулевых корреляций в системе. В качестве примера можно привести описание плотного и горячего водородного флюида, как сильно коррелированной электрон-протонной системы ("физическая модель"). В этом подходе непосредственно "наблюдаемыми" являются полные корреляции протон-протон, протон-электрон и электрон-электрон ($p-p$, $p-e$ и $e-e$), которые на языке ХМП соответствуют суммарным $p-p$, $p-e$ и $e-e$ корреляциям протонов и электронов, как свободных, так и входящих в состав атомов H , H_2 , H_2^+ , H^- и т.д.

1.1.1 Суммарные термодинамические функции

Совокупность термодинамических функций любого вещества может быть организована в упорядоченную структуру "пирамидального" типа, во главе которой поставлен какой-либо из "производящих" термодинамических потенциалов (ТП) в своих естественных переменных. Например, это может быть свободная энергия Гельмгольца $F(N, T, V)$ как функция температуры T , объема V , и числа частиц N . Задание этого ТП в принципе полностью задает всю термодинамическую информацию о системе на уровне суммарных термодинамических функций. Эта информация производится при последовательном дифференцировании ТП по своим переменным. Первый после ТП уровень составляют первые производные ТП и алгебраические комбинации с их участием, такие как давление p , энтропия S , химический потенциал μ , внутренняя энергия U , и т.д. Соответственно, следующий уровень ТО составлен с участием вторых производных ТП и т.д. Такое упорядочение совокупности термодинамических функций может быть реализовано различными способами в зависимости от выбора производящего ТП и его переменных. Особенность теоретического описания термодинамики НТП, в особенности неидеальной, состоит в том, что в нём особую роль играют два из упомянутого множества эквивалентных способов организации ТО. В первом в качестве производящего ТП фигурирует свободная энергия Гельмгольца $F(N, V, T)$. Во втором - "большой" термодинамический потенциал $\Omega(\mu, V, T)$. Оба эти варианта в ряде случаев называют описанием соответственно "в плотностях" ($n \equiv N/V$) или "в активностях" $\{z \equiv \exp(\beta\mu), \beta \equiv 1/kT\}$. Дальнейшее изложение будет преимущественно опираться на вариант, когда роль производящего потенциала играет потенциал $F(N, V, T)$. Известно, что потенциал $F(N, V, T)$ содержит всю термодинамическую информацию, включая не только объемные, но и поверхностные свойства. В случае, когда наш интерес ограничен только объемными термодинамическими свойствами, реальная размерность всей термодинамической "пирамиды" оказывается на единицу меньше. Она может быть составлена только из удельных термодинамических величин, и вышеупомянутые термодинамические функции первого уровня $p(N/V, T)$, $u(N/V, T)$, $s(N/V, T)$ и $\mu(N/V, T)$ в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = n = \text{const}$) оказываются связанными уравнением Гиббса-Дюгема:

$$d\mu + sdT - vdp = 0, \quad \mu = pv + u - Ts, \quad (\text{где } u \equiv U/N, \quad v \equiv V/N, \quad s \equiv S/N.) \quad (1.1)$$

Расширенное описание

Описанная пирамидальная структура естественно обобщается, когда в состав естественных переменных термодинамического потенциала, теперь уже выступающего как производящий функционал (Боголюбов Н.Н., 1946), помимо термодинамических параметров дополнительно включаются одно- двух- и т.д.-частичные потенциалы межчастичного взаимодействия $V_1(\mathbf{r}_i)$, $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, $V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k), \dots$:

$$F \equiv F(N, V, T, \{V_1, V_2, V_3, \dots\}). \quad (1.2)$$

Формально последовательность потенциалов $\{V_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j)\}$ бесконечна, но в реально интересных ситуациях, как правило, существенно участие одно- и двухчастичного потенциалов $V_1(\mathbf{r}_i)$, $V_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. В термодинамической классификации эти потенциалы являются интенсивными переменными. Существенно, что термодинамически сопряженными

с ними экстенсивными переменными являются s -частичные корреляционные функции (см. ниже):

$$\frac{\delta F}{\delta V_1(\mathbf{x})} \equiv \left[\frac{\delta F}{\delta V_1(\mathbf{x})} \right]_{N,T,V} = \left[\frac{\delta \Omega}{\delta V_1(\mathbf{x})} \right]_{\mu,T,V} = \langle N(\mathbf{x}) \rangle \equiv n_1(\mathbf{x}) \equiv n F_1(\mathbf{x}), \quad (1.3)$$

$$\frac{\delta F}{\delta V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})} = \left(\frac{N^2}{2V} \right) F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \left(\frac{V}{2} \right) n_1(\mathbf{x}) n_1(\mathbf{y}) [h_{12}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - 1]. \quad (1.4)$$

В частности, в однородном случае

$$V_1(\mathbf{r}_i) \equiv 0, \quad n(\mathbf{r}) \equiv n = \text{const}, \quad F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = F_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = F_2(r),$$

$$\frac{\delta(F/V)}{\delta V_2(r)} = \left(\frac{n^2}{2} \right) F_2(r) = \left(\frac{n^2}{2} \right) [h_{12}(r) - 1]. \quad (1.5)$$

Одним из важных следствий этой сопряженности $V_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ и $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ является то, что преобразование Лежандра, меняющее ролями зависимые и независимые термодинамически сопряженные переменные, в классической системе приводит к переходу от неидеальной составляющей свободной энергии $F(N, T, V | V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}))$ к неидеальной составляющей энтропии, как к потенциалу, для которого естественными переменными являются $F_1(\mathbf{x})$ и $F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ [195]:

$$F(V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})) \Leftrightarrow S(F_1(x), F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})).$$

1.1.2 Уравнения состояния

Для части объектов уровня первых производных ТП принято использовать термин уравнение состояния (УРС). Помимо традиционно понимаемого в этом качестве термического УРС - связывающего между собой давление p , температуру T и плотность ρ (или удельный объем, $v \equiv 1/\rho$)- $p(\rho, T)$, важным для термодинамики НТП является т.н. калорическое УРС - описывающее внутреннюю энергию U , например, $U(\rho, T)$. Искключительную роль во взаимоотношении термодинамики и гидродинамики играет разновидность калорического УРС, в котором внутренняя энергия U (или энтальпия $H \equiv U + pV$) выражается в виде функции от пары сопряженных термодинамических переменных - давления и объема (или плотности) - $U(p, V)$. Ниже для этого вида калорического УРС будет использоваться термин усеченное калорическое уравнение состояния. Известно, что усеченное калорическое УРС является принципиально неполным в смысле термодинамического описания системы, так как содержит только механическую часть необходимой термодинамической информации. Однако, во многих ситуациях именно эта информация - $U(p, V)$ - является наиболее важной, так как исчерпывает все что требуется от термодинамики для расчета широкого и практически важного класса адиабатических гидродинамических течений.

Дифференциальные термодинамические характеристики

Из этих характеристик практически важны прежде всего три вторые производные ТП - $(\partial p / \partial V)_{T,N}$, $(\partial S / \partial T)_{N,V}$ и $(\partial \mu / \partial N)_{V,T}$, две из которых, $(\partial p / \partial V)_{T,N}$ и $(\partial \mu / \partial N)_{V,T}$, в термодинамическом пределе являются зависимыми :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T. \quad (1.6)$$

Широко используются и другие характеристики:

$$C_x \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,x} \quad (x = V, p), \quad \alpha_p \equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad \gamma_T \equiv \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_T, \quad (1.7)$$

$$\gamma_S \equiv \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_S = \left(\frac{C_p}{C_V} \right) \gamma_T, \quad \kappa_T \equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \equiv (p\gamma_T)^{-1}, \quad Gr \equiv V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V. \quad (1.8)$$

Известно, что знакостоянство вторых производных, а также ряда комбинаций с участием смешанных производных от термодинамического потенциала, играет особую роль в проблеме устойчивости термодинамического равновесия (УТР). Это знакостоянство связано с геометрической трактовкой условий термодинамической устойчивости в терминах выпуклости и вогнутости термодинамических потенциалов, как функций своих естественных переменных.

1.1.3 Безразмерные термодинамические комплексы

БТК играют важную роль в термодинамическом описании плазмы в силу своей информативности. Сама величина этих БТК служит в слабонеидеальной газовой плазме указателем на степень завершенности той или иной реакции ионизации, молекулярных или фазовых превращений (см. ниже). Факт же постоянства некоторых БТК может служить индикатором близости термодинамического поведения НТП к идеальноегазовому в одном из вариантов понимания этого термина. Например, идеальный газ ядер и электронов, идеальная однократно ионизованная плазма, идеальный газ атомов, идеальный газ молекул и т.д. В термодинамическом описании свойств НТП полезны следующие БТК:

- Безразмерная характеристика термического УРС невырожденной НТП - так называемый фактор сжимаемости \mathcal{Z} (например, нормированный на идеальный газ атомов, где $\mathcal{Z} = 1$) и его обобщение на случай произвольного вырождения - \mathcal{Z}^* :

$$\mathcal{Z} \equiv \frac{pV}{RT} \equiv \frac{p}{n_{\text{ядер}} kT}, \quad \mathcal{Z}^* \equiv \frac{p}{p^{(\text{ид})}(n_{\text{ядер}}, T) + p^{(\text{ид})}(n_{\text{эл}}, T)}. \quad (1.9)$$

- Аналогичная характеристика калорического уравнения состояния, U/NkT , а также БТК усеченного калорического УРС, полезный в гидродинамических приложениях, и его обобщение на случай вырождения электронов:

$$\mathbf{G} \equiv \frac{U}{pV}, \quad \mathbf{G}^* \equiv \frac{U}{U^{(\text{ид})}(n_{\text{ядер}}, T) + U^{(\text{ид})}(n_{\text{эл}}, T)}. \quad (1.10)$$

Практическая полезность указанных калорических БТК в двух последних случаях зависит от удачного выбора нуля отсчета внутренней энергии. Среди вариантов такого выбора в посвященных термодинамике НТП теоретических работах, в зависимости от степени прикладного характера исследования, часто используются следующие три:

- А) способ, принятый в традиционной химической термодинамике, апеллирующий к т.н. стандартному состоянию (жидкому, твердому или газообразному) любого вещества (см. подробнее справочник: [44],

- В) методически наглядный выбор в качестве нуля отсчета состояния при $T = 0$ идеального газа элементарных (бесструктурных) частиц - ядер и электронов,
- С) промежуточный, более удобный для теоретического рассмотрения НТП, выбор в качестве нуля отсчета энергии состояния при $T = 0$ идеального газа атомов.

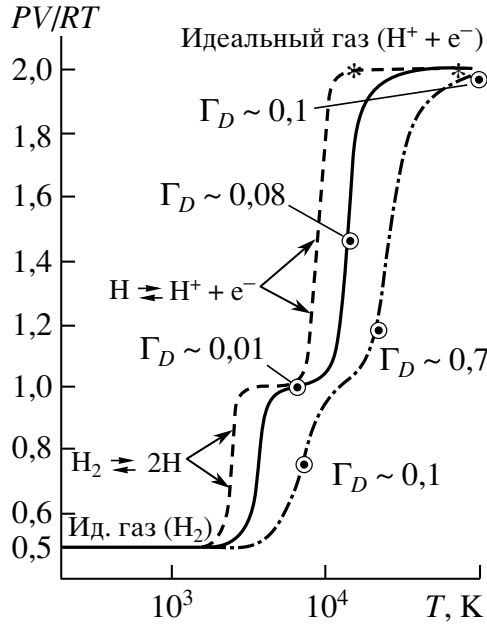


Рис. 1.1: Термическое уравнение состояния водорода

На рис. 1.1 представлен фактор сжимаемости pV/RT термического уравнения состояния НТП 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 расчета в приближении слабонеидеальной смеси $H_2 + H + H^+ + H_2^+ + H^- + e^-$ (Код SANA-IV [33]).

Показаны участки диссоциации ($H_2 \leftrightarrow 2H$) и ионизации водорода ($H \leftrightarrow H^+ + e^-$), а также участки полностью ионизованного идеального газа $H^+ + e^-$ ($pV/RT = 2.0$) и квазиидеального молекулярного водорода ($pV/RT = 0.5$). 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 (стрелка 1 и стрелка 2), 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). Отчетливо видны 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 ($pV/RT \cong 0.5$). На изобаре $p = 0.1$ кПа просматривается ограниченный участок квазиидеального газа атомов ($pV/RT \cong const = 1.0$).

На рис. 1.2 представлено калорическое уравнение состояния НТП водорода. Отмечены три идеальноегазовые асимптотики, $U = (3/2)pV + const$, и участки перехода между ними (ионизации и диссоциации):

1. $U = (3/2)pV + N_H R y$ -идеальный газ протонов и электронов ($H^+ + e^-$),
2. $U = (3/2)pV$ -идеальный газ атомов H ,
3. $U = (3/2)pV - N_{H_2} D_{H_2}$ -идеальный газ молекул H_2 .

Среди набора безразмерных дифференциальных характеристик в термодинамическом описании "газовой" плазмы оказываются полезными и широко используются безразмерные логарифмические производные (показатели): γ_T , γ_S , $(\partial \ln p / \ln T)_V$, Gr и др. Близость этих БТК к постоянному значению, например $\gamma_T \cong 1.0$, $\gamma_S \cong 5/3$, $Gr \equiv$

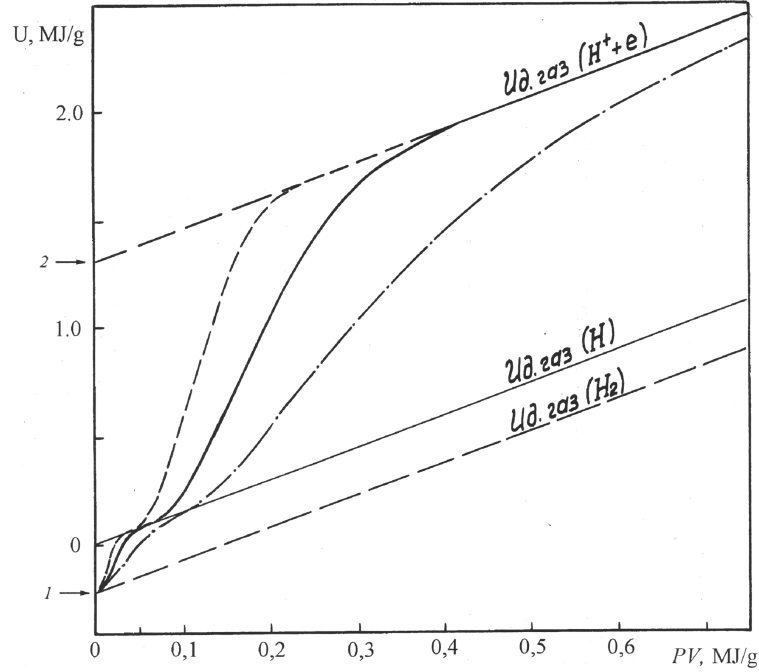


Рис. 1.2: Калорическое уравнение состояния НТП водорода $U(p, V)$ при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0.0001$ МПа (штрих), $p = 0.1$ МПа (пунктир), $p = 100$ МПа (штрих-пунктир). По результатам расчета в приближении слабонеидеальной смеси $\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}^- + e^-$ (Код SANA-IV [33]). Отмечены линии, соответствующие трем типам идеально-газового поведения, $U = 3/2pV + \text{const}$. Стрелки на оси ординат: а - $U/N = (D_2/2) \approx 2.24$ эВ/атом, б - $U/N = I_1 \approx 13.6$ эВ/атом

$(\partial pV/\partial U)_V \cong 2/3$ и т.д., служит признаком идеального газового поведения НТП.

1.1.4 Корреляционные функции

Основу этого уровня описания свойств НТП составляют s -частичные функции распределения (ФР) - $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$, имеющие физический смысл вероятности взаимного расположения группы из одной, двух, трех и т.д. частиц в точках $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s$. ФР нормируются таким образом, чтобы в предельном случае не взаимодействующей (не коррелированной) системы любая ФР тождественно равнялась единице. ФР просто определяются в случае системы взаимодействующих классических частиц:

$$F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) \equiv \frac{V^s}{Q_N} \int_V \dots \int_V \exp\{-\beta U_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\} d\mathbf{x}_{s+1}, \dots, d\mathbf{x}_N. \quad (1.11)$$

Аппарат КФ естественно обобщается на случай многокомпонентной системы.

Корреляционные функции являются экспериментально наблюдаемыми величинами, поддающимися измерению в экспериментах по нейтронному, ультразвуковому и оптическому рассеянию и др. Как величины, имеющие смысл вероятности, ФР всегда положительны. "Старшие" и "младшие" ФР связаны условиями нормировки, выражающими любую "младшую" ФР через старшую. ФР подчиняются принципу ослабления корреляций, выражающему тот факт, что при разбиении системы s частиц на две группы и

взаимном удалении этих групп на далекие расстояния, соответствующая функция распределения $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ стремится к произведению двух "младших" ФР, описывающих корреляции только внутри каждой из групп:

$$F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) \rightarrow F_m(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_m) F_k(\mathbf{x}_{m+1}, \dots, \mathbf{x}_{m+k}), \quad (1.12)$$

где

$$s = m + k, \quad \min |\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\beta| \rightarrow \infty \quad (\alpha = 1 \dots m, \quad \beta = m + 1 \dots m + k).$$

С указанным свойством связана полезность введения наряду с ФР $F_s(x_1, \dots, x_s)$ дополнительно т.н. групповых корреляционных функций (КФ) - $U_s(x_1, \dots, x_s)$.

$$F_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv F_1(\mathbf{x}_1) F_1(\mathbf{x}_2) + U_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (1.13)$$

$$F_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \equiv F_1(\mathbf{x}_1) F_1(\mathbf{x}_2) F_1(\mathbf{x}_3) + F_1(\mathbf{x}_1) U_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) + F_1(\mathbf{x}_2) U_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) + F_1(\mathbf{x}_3) U_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + U_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3), \quad (1.14)$$

Корреляционные функции $U_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ стремятся к нулю при $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_k| \rightarrow \infty$ ($i, k = 1, \dots, s$).

Среди семейства ФР важную роль играют две младшие одно- и двухчастичная (бинарная) ФР. В однородной системе, в отсутствие внешнего потенциала, корреляции в системе создаются за счет бинарно-аддитивного взаимодействия, описываемого потенциалом $V(r)$, зависящим лишь от расстояния между частицами. В этом случае одночастичная ФР - $F_1(\mathbf{x}_1)$ тождественно равна единице, а главные носители структурной информации о корреляциях в системе - бинарные ФР и КФ - зависят только от расстояния между частицами и носят название радиальной функции распределения (РФР) и радиальной корреляционной функции (РКФ):

$$F_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = F_2(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \equiv g(r),$$

$$U_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = U_2(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \equiv h(r) = g(r) - 1. \quad (1.15)$$

На рис. 1.3 представлен характерный вид зависимости радиальной функции распределения от межчастичного расстояния для простейшей однокомпонентной модели плазмы (ОКП) различных значениях параметра неидеальности модели $\Gamma \equiv Z^2 e^2 (4\pi n/3)^{1/3} / kT$. Цифры около кривых - значение параметра неидеальности Γ .

Знание функций распределения $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ позволяет непосредственно вычислять средние от сумматорных макроскопических величин, представляемых суммой вкладов, зависящих от координат одной, двух и т.д. частиц. Главными из таких величин являются, например, внутренняя энергия и давление, выражаемые через РФР и потенциал межчастичного взаимодействия $V(r)$:

$$U(N, V, T) \equiv \langle U_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \rangle = \langle \sum_{(i,j)} V_{i,j}(r_{i,j}) \rangle = \frac{N^2}{2V} \int V(r) g(r) dr, \quad (1.16)$$

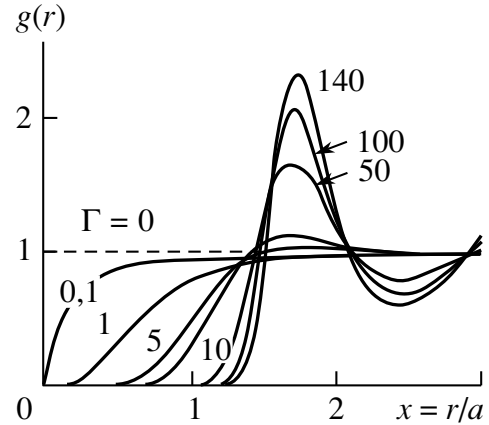


Рис. 1.3: Изменение бинарной корреляционной функции в модели ОКП с ростом неидеальности ($\Gamma \rightarrow \infty$) [178].

$$\Delta p(n, T) \equiv \left\langle \sum \mathbf{x}_i \frac{dU_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{d\mathbf{x}_i} \right\rangle = - \left(\frac{n^2}{6} \right) \int r \frac{dV(r)}{dr} g(r) dr. \quad (1.17)$$

Что касается остальных термодинамических величин, прежде всего энтропии и химического потенциала, их связь с КФ более сложна. Они не выражаются непосредственно через КФ посредством простых соотношений типа (1.16), (1.17), а требуют проведение дополнительного интегрирования, например, внутренней энергии, как функции фиктивной включающего взаимодействия $V(r, \lambda) \equiv \lambda V(r)$, $\lambda \rightarrow 1$, ($0 < \lambda < 1$):

$$F(N, V, T) = F_{\text{ид}} + \int_0^1 d\lambda \frac{U(N, V, T, \lambda)}{\lambda} = F_{\text{ид}} + \frac{N^2}{2V} \int_0^1 d\lambda \int V(r) g(r, \lambda) d\mathbf{r}. \quad (1.18)$$

Вместе с тем эти величины ($S, F, \mu \dots$) могут быть выражены в виде бесконечной последовательности членов, представляющих собой интегралы от комбинаций, составленных из одной, двух, трех и более $F_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$. Различные варианты частичного суммирования этого ряда, с отбрасыванием части членов, приводят к приближенным функциональным зависимостям $S(\{F_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)\})$, которые в сочетании с вариационным принципом статистической механики приводят к эффективным приближениям, традиционно выражаемым в виде интегральных уравнений для $F_2(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$. Наиболее известным из них является "гиперцепное приближение" (CHNC) (см., например, [147]).

Корреляционные функции $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ играют важную роль в описании флуктуаций макроскопических величин. В частности, в однокомпонентном случае, среднеквадратичная флуктуация числа частиц $\langle (\Delta N_V)^2 \rangle$ в некотором фиксированном объеме V выражается через бинарную РФР - $g(r)$:

$$\frac{\langle (\Delta N_V)^2 \rangle}{N_V} = \{1 + n \int_V [g(r) - 1] d\mathbf{r}\} = \left(\frac{kT}{n} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = (kT) \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T. \quad (1.19)$$

С корреляционной функцией $h(r)$ непосредственно связан ряд важных структурных характеристик. Одна из них - статическая диэлектрическая проницаемость - ϵ_k , которая для простейшего случая однородной смеси классических зарядов $\{Z_i\}$ ($i = 1, \dots, \nu$) связана в фурье-представлении с корреляционными функциями $\tilde{g}_{ij}(k)$ соотношением

$$(\tilde{\epsilon}_k)^{-1} = 1 - \left(\frac{k_D}{k} \right)^2 \left\{ 1 + \left[\frac{\sum_{i,j=1}^{\nu} n_i n_j Z_i Z_j \tilde{g}_{ij}(k)}{\sum_{i=1}^{\nu} n_i Z_i^2} \right] \right\}, \quad (1.20)$$

где квадрат дебаевского волнового числа равен

$$k_D^2 \equiv r_D^{-2} = 4\pi \sum_{(i=1 \dots \nu)} \frac{Z_i^2 e^2}{kT}.$$

Важным свойством плазмы, как проводящей системы с кулоновским (на далеких расстояниях) взаимодействием между зарядами, является предельное (при $k \rightarrow 0$) свойство статической диэлектрической проницаемости $(\tilde{\epsilon}_k)^{-1} \rightarrow 0 (k \rightarrow 0)$. Это свойство непосредственно связано с длинноволновой асимптотикой корреляционных функций в плазме и может быть наглядно проиллюстрировано на примере модели однокомпонентной плазмы на компенсирующем фоне (см., например, [178]):

$$(\tilde{\epsilon}_k)^{-1} = 1 - \left(\frac{k_D}{k} \right)^2 [1 + n \tilde{h}(k)] \Rightarrow n \tilde{h}(k) \sim -1 + \left(\frac{k}{k_D} \right)^2 + O(k^4) \rightarrow 0 (k \rightarrow 0). \quad (1.21)$$

Предельные свойства КФ плазмы в фурье-представлении эквивалентны интегральным условиям, наложенным на КФ (1.15). Первое из них носит название условия локальной электронейтральности или условия "нулевого момента" (1.22) и имеет физический смысл условия точного равенства заряда экранирующего облака, окружающего в среднем любой погруженный в плазму заряд, величине этого заряда (со знаком минус). Вторым является т.н. условие полного экранирования или условие "второго момента" (1.23), обеспечивающего выполнение (1.20). Для случая однокомпонентной плазмы оба условия имеют вид:

$$n \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} \equiv n \int h(r) d\mathbf{r} = -1, \quad (1.22)$$

$$n \int [g(r) - 1] r^2 d\mathbf{r} \equiv n \int r^2 h(r) d\mathbf{r} = -6r_D^2. \quad (1.23)$$

С использованием КФ для вычисления термодинамических свойств связана проблема термодинамической согласованности теоретических приближений. Дело в том, что по известной КФ термодинамические функции вычисляются не единственным образом. Например, поправка к давлению может быть вычислена тремя способами:

- непосредственно с использованием соотношения (1.17) (формула вириала),
- с использованием формулы для сжимаемости (1.19) с последующим интегрированием по плотности от идеального газового предела ($n \rightarrow 0$),
- через формулу для энергии (1.16) с последующим дифференцированием по V .

При использовании точной КФ все три варианта приводят к совпадающим результатам. Однако это, как правило, не так при использовании приближенной КФ. В связи с этим плодотворным оказался подход, когда при построении приближенного описания равновесных свойств в выражении для приближённой КФ предусматривается степень свободы (параметр), подбираемый впоследствии, исходя из требования равенства различных вариантов вычисления давления через КФ. Опыт показывает, что получаемые таким образом модификации тех или иных асимптотических приближений обладают лучшими экстраполяционными свойствами в области сильной неидеальности.

Сопутствующие структурные характеристики

Важной характеристикой НТП является структурный фактор $S(r)$. Он связан с бинарной КФ соотношением

$$S(r) = \delta(r) + nh(r) \Leftrightarrow \tilde{S}_k = 1 + n\tilde{h}_k = S(k) = \left(\frac{1}{N} \right) < \delta n(k) \delta n(-k) >_\Omega. \quad (1.24)$$

Семейству корреляционных функций $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ и $U_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ сопутствуют и другие структурные характеристики, среди которых особое место занимают два набора связанных с ними s -частичных величин - корреляционных потенциалов (потенциалов средней силы) $\Psi_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ и прямых корреляционных функций $C_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$. Особую роль в термодинамическом описании играют бинарные (двухчастичные) представители этих семейств, которые в практически наиболее важном случае однородной системы имеют вид

$$\Psi_2(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \equiv -kT\psi(r) = -kT \ln\{g(r)\}, \quad (1.25)$$

$$c(r) \equiv C_2(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) = h(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) + n \int h(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_3|) \cdot C_2(|\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_2|) d\mathbf{x}_3. \quad (1.26)$$

Последнее соотношение может рассматриваться как определение функции $C_2(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)$, носит название уравнения Орнштейна-Цернике. Оно приобретает простой вид при использовании фурье-представления для $c(r)$ и $h(r)$.

$$\tilde{c}_k = \tilde{h}_k / (1 - n\tilde{h}_k), \quad (1.27)$$

где фурье-компоненты определяются соотношениями:

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

Величины $\psi(r)$ и $c(r)$ полезны в термодинамическом описании неидеальных систем. Так при использовании разложения по малому параметру возможно асимптотически эквивалентное приближенное представление зависимости от потенциала межчастичного взаимодействия $V(r)$ для любой из трех функций - $g(r)$, $\psi(r)$ или $c(r)$. При этом при использовании приближения для $\psi(r)$ автоматически обеспечивается положительность $g(r)$, а при использовании приближения для $c(r)$ - правильная нормировка $h(r)$, тесно связанная с условием локальной электронейтральности (1.22), (1.23). Одновременное же соблюдение обоих этих условий является, как показывает опыт, действенным средством для конструктивного улучшения экстраполяционных свойств асимптотических приближений. В частности, такое одновременное выполнение может объяснить успех так называемого "гиперцепного" приближения (см. ниже), показавшего себя эффективным в описании классических кулоновских систем.

"Гиперприближения". Проблема обращения КФ.

В теории простых жидкостей [138] успешно используется подход, который условно может быть назван "гиперприближением", (гиперцепное приближение (CHNC), приближение Перкуса-Йевики (PY) и их модификации [138], [96] и др.) Основу подхода составляет частичное суммирование старших членов диаграммного разложения КФ по потенциалу взаимодействия $V(r)$. Итеративная диаграммная структура ("сверхпереплетающаяся цепи") порождаемая гиперприближением, хорошо просматривается из анализа точных соотношений, связывающих четыре упомянутые выше бинарные характеристики: $V(r)$, $h(r)$, $c(r)$ и $\psi(r)$. В однокомпонентном случае эти соотношения могут быть выражены в симметричной форме:

$$\beta V(r) = -\psi(r) + \mathbf{S}\{c(r)\} + B(r) \approx -\psi(r) + \mathbf{S}\{c(r)\}, \quad (1.28)$$

$$\beta V(r) = -c(r) + \mathbf{P}\{\psi(r)\} + B(r) \approx -c(r) + \mathbf{P}\{\psi(r)\}. \quad (1.29)$$

Здесь $\beta \equiv 1/kT$, а $\mathbf{S}\{X\}$ и $\mathbf{P}\{X\}$ - операторы последовательного ("цепного") и параллельного ("лестничного") суммирования:

$$\mathbf{S}\{X(r)\} \equiv X * X + X * X * X + X * X * X * X + \dots \Leftrightarrow \mathbf{S}\{\tilde{X}_k\} \equiv \tilde{X}_k \cdot \left[\frac{\tilde{X}_k}{(1 - \tilde{X}_k)} \right],$$

$$\mathbf{P}\{X(r)\} \equiv \frac{1}{2!} X^2 + \frac{1}{3!} X^3 + \frac{1}{4!} X^4 + \dots = \exp\{X(r)\} - 1 - X(r),$$

$$X * Y \equiv n \int X(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_3|) \cdot Y(|\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_2|) d\mathbf{x}_3.$$

Форма (1.28), (1.29) подчеркивает класс диаграмм, поддающийся явному учету в рамках "гиперцепного" приближения (CHNC), соответствующего приближению $B(r) = 0$ и приводящего к замкнутому интегральному уравнению (см.напр. [138], [96]). Остающаяся т.наз. "мостовая" часть ("bridge functional" - $B[V(r)]$) есть сумма специального класса неприводимых диаграмм в диаграммном представлении БКФ $g(r)$ как функционала от $V(r)$. Ключевым моментом для всего класса гиперприближений является возможность представления $B[V(r)]$ как точного функционала от корреляционной функции $B = B[g(r)]$, представленного суммой т.н. "элементарных" диаграмм. Многочисленные (и успешные) попытки улучшить гиперцепное приближение (см.напр. [113], [281], [282], [222] и др.) связаны с поиском приближенной формы для этого функционала $B[g(r)]$.

Формулы (1.28) и (1.29) полезны не только для иллюстрации прямой процедуры вычисления БКФ по заданному потенциалу: $V(r) \Rightarrow g(r)$, но и для обратной, когда потенциал $V(r)$ ищется по экспериментально измеренной БКФ: $g(r) \Rightarrow V(r)$. При этом "стартовое" упрощенное приближение CHNC (с опущенной "мостовой" частью $B(r)$ [96]) может быть заметно усилено при использовании той или иной приближенной формы функционала $B[g(r)]$ (см.напр. [284]) или в рамках более громоздкой итеративной процедуры (схема "предиктор-корректор" [247]). Проблема обращения корреляционной функции [96] требует осторожности, так как принадлежит к классу некорректных задач. Попытки ее решения для плазмы затрагивают ряд сопутствующих проблем таких, как проблема единственности решения, корректного восстановления недостающего, как правило, экспериментально измеренного участка корреляционной функции на далеких расстояниях ("хвоста" КФ), проблемы неаддитивности получаемого эффективного парного потенциала и его зависимости от термодинамических параметров. Круг обсуждаемых проблем приобретает особую остроту для систем с кулоновским взаимодействием, а также для систем, где взаимодействие носит характер эффективного и многочастичного (непарного), как например, в "пылевой плазме" [167] и др.

1.2 Область неидеальности на фазовой диаграмме

Характеристику общей структуры термодинамических зависимостей НТП полезно представить в рамках общей картины термодинамических зависимостей вещества в целом. Наиболее традиционным для этого является представление в координатах плотность - температура (температура - массовая плотность, либо температура - парциальная плотность "свободных" электронов). Результаты теоретических оценок и многочисленных приближенных расчетов показывают, что фазовая диаграмма вещества может быть достаточно отчетливо разделена на две полубесконечные области с существенно различающимся характером термодинамического поведения в пределах каждой из них.

Одна 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. 1.4 представлена приближенная картина термического УРС НТП бериллия ($Z = 4$) в зависимости от плотности (ρ) и температуры (T). Расчеты проделаны в рамках одного из приближений обобщенной ХМП для смеси - e , Be , $Be^+ \div Be^{+4}$ с использованием кода "SAHA-IV" [33], [32]).

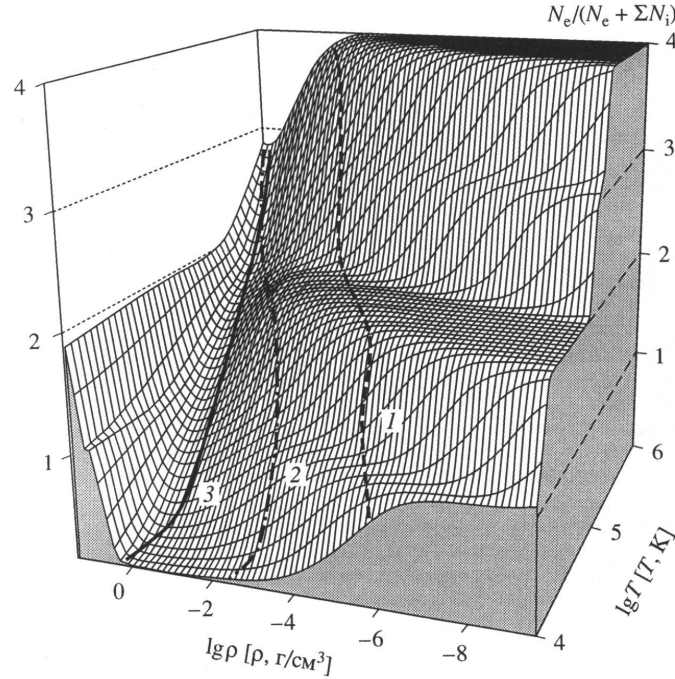


Рис. 1.4: Термическое уравнение состояния плазмы бериллия (Код SANA-IV [42])

Та же качественная картина, соответствующая плазме алюминия ($Z = 13$), представлена на рис. 1.5. (Степень ионизации плазмы алюминия высокой плотности (область "ионизации сжатием") как функция температуры и степени сжатия плазмы, $\sigma = \rho/\rho_0$ ($\rho_0 = 2.69 \text{ г/см}^3$ - плотность Al при нормальных условиях). По результатам расчета в усовершенствованной статистической модели Томаса-Ферми (см. III.1.4 [166]). В этой модели акцент сделан на поведении термодинамических величин в области сжатой и сверхсжатой плазмы ($\rho \gg 1$).

Рисунок соответствует расчетам, проделанным с использованием усовершенствованной модели Томаса-Ферми (УТФ) в рамках ячеечного подхода к описанию термодинамики НТП.

Как видно из рис. 1.4, в плазменной области условная граница между этими двумя областями по существующим представлениям приблизительно соответствует линии вырождения свободных электронов ($n_e \lambda_e^3 \sim 1$) (n_e - плотность свободных электронов, λ_e - тепловая длина волны де-Бройля для электрона), так что первая область соответствует условию - $n_e \lambda_e^3 \ll 1$ - невырожденная НТП, а вторая - $n_e \lambda_e^3 \gg 1$ - вырожденная. (Менее распространенной является терминология деления на "газовую" и "конденсированную" плазму).

Каждая из двух указанных областей существования НТП содержит на своей периферии в качестве предельной обширную иде-

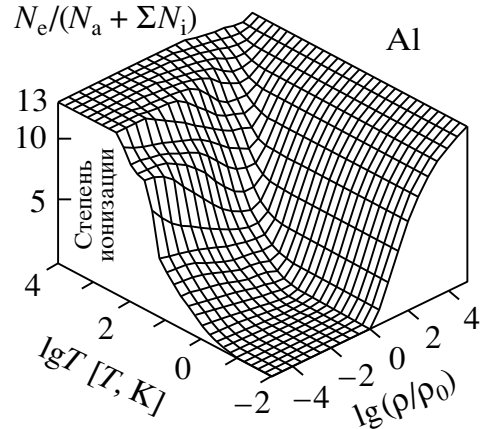


Рис. 1.5: Степень ионизации плотной плазмы алюминия ("ионизация сжатием" [88])

альногазовую 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. Таким образом, состояние идеального газа ядер и электронов (вырожденного или невырожденного) достигается в любом из трех предельных переходов:

1. Термическая ионизация ($T \rightarrow \infty$, $\rho = \text{const}$), (4.33-a)

2. Ионизация разрежением ($T = \text{const}$, $\rho \rightarrow 0$), (4.33-b)

3. Ионизация давлением ($T = \text{const}$, $\rho \rightarrow \infty$). (4.33-c)

Все, что находится вне указанных предельных областей, является, в широком смысле слова, областью неидеальной плазмы, то есть областью, где поведение термодинамических зависимостей явным образом отражает эффект кулоновского взаимодействия ядер и электронов. Такое деление фазовой диаграммы на идеальную и неидеальную области соответствует подходу, называемому физической моделью плазмы - ФМП. Количественно условная граница так определенных идеальногазовых областей может быть выражена следующими неравенствами:

"Газовый" предел

При достаточно высоких температурах, когда средняя тепловая энергия электрона превышает потенциал ионизации последнего электрона I_Z ($kT \gg I_Z \equiv Z^2 Ry$), граница неидеальности ФМП дается условием малости параметра неидеальности плазмы классических зарядов Z :

$$\Gamma_{ZZ} \equiv \frac{Z^2 e^2}{kT a_{wZ}} \ll 1, \quad \text{где} \quad a_{wZ} \equiv \left(\frac{3}{4\pi n_Z} \right)^{1/3}. \quad (1.30)$$

При относительно низких температурах, когда выполняется противоположное неравенство ($kT \leq I_Z \equiv Z^2 Ry$), условная граница идеального газа классических ядер и электронов приближенно определяется равенством химического потенциала электрона потенциалу старшей ионизации I_Z , со знаком минус:

$$\mu_e \cong kT \cdot \ln \left\{ \frac{n_e \lambda_e^3}{2} \right\} \ll -I_Z \equiv -Z^2 \cdot Ry. \quad (1.31)$$

Следует подчеркнуть, что при выполнении условия (1.31) асимптотически главным членом, описывающим при $T = \text{const}$ и $n \rightarrow 0$ эффект неидеальности, является член $\sim n^{3/2}$, соответствующий дебаевскому приближению ("кольцевому") приближению в модифицированном разложении ТП по степеням активности. Вместе с тем в суммарном уравнении состояния численно преобладающим (из-за экспоненциальной зависимости от температуры $\sim \exp\{-I_Z/kT\}$) становится пропорциональный n^2 член, описывающий эффект локализации на ядре первого электрона.

Предел сверхплотной плазмы

Граница этого состояния дается условием малости средней энергии кулоновского взаимодействия ядер в сравнении с их средней кинетической энергией. Ввиду вырождения

ядер это соответствует малости т.н. параметра Бракнера для ядерного компонента:

$$1 \gg r_s^{(Z)} \equiv \frac{a_{wZ}}{a_0^{(Z)}} \equiv a_{wZ} \cdot \left[\frac{M(Ze)^2}{\hbar^2} \right], \quad a_{wZ} \equiv \left(\frac{3}{4\pi n_Z} \right)^{1/3}, \quad (1.32)$$

где M , Ze и n_Z - масса, заряд и концентрация ядер.

Следует оговориться, что обсуждаемая граница неидеальности (1.32), вообще говоря, является формальной, поскольку предполагает неизменным состав плазмы при стремлении к пределу (1.32). В действительности при ультравысоких плотностях, соответствующих этому пределу, в реальном веществе, в частности в водороде (рис. 1.6) начинается активное протекание цепочки пикноядерных реакций синтеза протонов в более тяжелые ядра. Поведение вещества в таких условиях является объектом описания уже другой области физики (см. например [161]).

На рис. 1.6 представлена диаграмма плотность-температура для водорода. Справа - плотность, слева - полная концентрация протонов. Показано положение уровня суммарной плотности электронов, соответствующее значению параметра Бракнера $r_s = 1$, 2 и $4(r_s = a/a_0 = (3/4\pi n_e)^{1/3}/a_0)$. Обозначения: 1 - фазовый переход газ-жидкость в молекулярном водороде, 2 - граница плавления в молекулярном водороде согласно [93], TP и CP - тройная и критическая точки, PPT - гипотетический "плазменный фазовый переход" по [286] (CP - критическая точка), DPT - гипотетический диссоциативный фазовый переход в твердом водороде согласно [93], 3 - условный "центр" полосы диссоциации водорода ($x_{H_2} = x_H$), 4 - "центр" полосы ионизации ($x_H = x_{H^+}$), 4* - условная верхняя граница полосы ионизации в газовой плазме (степень делокализации электронов $\approx 95\%$), даваемая химической моделью плазмы (код "SAHA-IV" [42]), 4** - условная граница квазиоднородности электронного газа в сверхплотной плазме (построено согласно результатам расчета [88] в ячеечной модели УТФ), 5 - предполагаемая зона вигнеровского кристалла протонов на фоне однородного вырожденного электронного газа, 5* - положение границы классического кристалла протонов ($\Gamma_{pp} \cong 180$) в пренебрежении их экранировки электронами, 5** - предполагаемая граница "холодного" плавления протонного кристалла $r_s^{(p)} \cong 100$ (согласно расчетам [186]), 6 - граница вырождения свободных электронов ($n_e \lambda_e^3 = 1$), 7 - граница вырождения протонов ($n_p \lambda_p^3 = 1$), 8 - граница кулоновской неидеальности ($8 - \Gamma_D = 1.0$, $8^* - \Gamma_D = 0.1$), 9 - условная граница кулоновской неидеальности вырожденной подсистемы протонов ($r_s^{(p)} = 1$), 10 - граница релятивистских эффектов в термодинамике вырожденных электронов, 11 - граница заметного вклада в уравнение состояния плазмы от равновесного излучения, 12 - оценка положения фазового перехода из молекулярной фазы в атомарную в твердом водороде, полученная по экспериментам по изэнтропическому сжатию водорода (Кормер и др., (ВНИИЭФ - 1972) [28]), 13 - зона резкой металлизации, зафиксированная при квазиизэнтропическом сжатии водорода в экспериментах Неллиса и др. (#) [262] и Тернового и др. (*) [156], 14 - условное "дно долины неидеальности" - положение минимумов внутренней энергии $U(T, \rho)$ на изотермах согласно расчетам в модифицированной химической модели плазмы (код SAHA-IV [33], [42]).

Условие, определяющее границу неидеальности вырожденного электронного компонента, соответствует заметно меньшим плотностям:

$$1 \gg r_s^{(e)} \equiv \frac{a_{wZ}^{(e)}}{Z^{1/3} a_0^{(e)}} \equiv \left(\frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3} \left[\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right]. \quad (1.33)$$

Таким образом, область неидеальной плазмы в терминологии ФМП может быть представлена на $\rho - T$ -диаграмме любого вещества некоторой "зоной неидеальности", окруженной с трех сторон областью идеальноегазового состояния (7.25 ÷ 1.27) и ограниченной условными границами (7.28 ÷ 1.31). На $\rho - T$ -диаграмме водорода (на рис. 1.6) помимо границ вырождения ядерного и электронного компонентов, приведен также ряд других важных границ.

Из рисунков (1.4), (1.5), и (1.6) видно, что обсуждаемая зона неидеальности, которую иногда образно называют "долиной неидеальности" [155], [203], может быть довольно отчетливо, хотя и условно, разделена на "газовую" и "конденсированную" под-области ("склоны") со своими масштабами и характерными деталями структуры термодинамических зависимостей. В каждой из этих подобластей доминирующим эффектом, проявляющимся по мере углубления в область неидеальности (изотермическое сжатие в газовой плазме и изотермическое снижение плотности в плазме "конденсированной") является эффект последовательной локализации электронов вокруг ядер, вплоть до перехода к состоянию нейтральной смеси атомов и молекул. Проявление этого эффекта в термодинамических свойствах НТП в пределах каждой из подобластей существенно различается. В данном разделе основное внимание уделено анализу структуры термодинамических зависимостей НТП в области разреженной "газовой" плазмы, а также в переходной области между двумя вышеназванными.

Описанная выше зона неидеальности, ограниченная условиями (1.30 - 1.32) достаточно обширна. Наше знание термодинамических свойств плазмы во всей этой зоне, строго говоря, является приближенным. Однако, согласно существующим представлениям, реальный диапазон параметров, где термодинамические свойства НТП могут быть воспроизведены с удовлетворительной точностью, намного превосходит диапазон параметров состояния идеальной плазмы ядер и электронов. Точнее, обширная область невырожденной газовой плазмы между границей полной ионизации плазмы до ядер и электронов и границей неидеальной плазмы, в традиционном понимании этого названия, (см. ниже) может быть уверенно описана в рамках химической модели плазмы (ХМП), дополненной учетом поправок, корректирующих идеальноегазовые термодинамические функции [203], [33], [155], [32], [165]. Со стороны низких температур обсуждаемая область для большинства веществ замыкается границей конденсации насыщенных паров вещества $p(n, T) \leq p_s(T)$.

Вообще говоря, в число объектов описания термодинамических свойств газовой НТП входит граничащая с кривой насыщения область метастабильного газового состояния, расположенная между бинодалью и спинодалью газовой фазы (переохлажденный пар). Последняя (спинодаль) соответствует линии абсолютной термодинамической неустойчивости, т.е. в общем случае соответствует границе потери положительной определенности матрицы $||\partial\mu/\partial\mathbf{n}||$, что для однокомпонентного вещества соответствует равенству $(\partial p/\partial V)_T = 0$. Состояние метастабильной газовой НТП может быть реально достигнуто в динамических экспериментах, например, при изоэнтропическом расширении ("разгрузке") плазмы, предварительно сжатой мощной ударной волной, или в ряде реальных прикладных динамических процессов (см. [56] [155] и разделы IV и VI [166]).

1.3 Термодинамика газовой плазмы. Оболочечные осцилляции

Как сказано выше, в обширной области параметров НТП, ограниченной условиями ($n_e \lambda_e^3 \ll 1$, $\Gamma \ll 1$, $\gamma_{oz} \ll 1$, $\rho \ll \rho_c$, $p < p_s$) термодинамические свойства невырожденной и слабонеидеальной НТП малой плотности могут быть достаточно уверенно описаны в рамках существующего формализма ХМП. Согласно результатам этого описания, основным структурообразующим элементом термодинамики такой НТП являются процессы диссоциации молекул и молекулярных ионов с последующей ионизацией атомов вплоть до полностью ионизованного состояния ядер и электронов $Z + e$. Считается, что уже приближенное описание НТП как идеального газовой смеси всех этих составляющих, содержит в себе главные структурные элементы, характерные для термодинамических зависимостей в области газовой плазмы и проявляющиеся тем отчетливее, 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 сохранения и баланса заряда, массы и пропорции химических элементов:

$$\frac{n_{Zi+1}n_e}{n_{Zi}} = K_i(T) \exp\left(-\frac{I_i}{kT}\right), \quad \frac{n_a n_b}{n_{ab}} = K_{ab}(T) \exp\left(-\frac{D_{ab}}{kT}\right). \quad (1.34)$$

На рис. 1.7: термическое уравнение состояния (pV/RT) плазмы натрия ($Z = 11$) при пересечении полос ионизации по изобарам: $p = 0.1$ кПа (штрих), $p = 0.1$ МПа (сплошная), $p = 100$ МПа (штрих-пунктир) по результатам расчета в модели ХМП (код SANA-IV) в приближении неидеальной смеси $Na^+ \div Na^{+11} + e^- + Na$ в пренебрежении вкладом равновесного излучения в области малых плотностей и высоких температур. Для сравнения приведены результаты сглаженного описания в ячеечном приближении Томаса - Ферми (ТФ) и Томаса - Ферми с поправками (ТФП) (по данным расчетов Н.Н.Калиткина и Л.В.Кузьминой [83]). На изобарах 0.1 и 100 МПа отмечены условные границы кулоновской неидеальности, $\Gamma = 0, 01, 0, 1, 1, 0$. Просматриваются участки квази-идеальногазового поведения ($pV/RT = \text{const}$): атомарного ($pV/RT = 1$) и однократно ионизованного, $Na^+ + e^-$ ($pV/RT = 2$), а также участки, соответствующие переходу к ионизации с внутренней К-оболочки ($pV/RT = 10$) и, наконец, полностью ионизованного состояния, $Na^{+11} + 11e^-$ ($pV/RT = 12$) (Рисунок из работы [67]).

Анализ решения полной системы уравнений вида (1.34) 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 разбивается на совокупность последовательных "полос ионизации" (ПИ) и "полос молекулярных превращений" (ПМП), разделенных участками квазиидеальногазового 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. Расчеты и теоретический анализ показывают, что влияние различных механизмов неидеальности на указанные осцилляции в области невысоких степеней неидеальности сводится прежде всего к сглаживанию этих осцилляций [33].

Анализируя положение на $\rho - T$ 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 - кривые, отвечающие достижению степенью i -й ионизации фиксированных значений, близких к 0 и 1.

$$\left. \begin{aligned} n^{i+} &= n^{(i-1)+} \equiv n_i^*(T) \equiv \rho_i^*(T)/m, \\ n_i'(T) &\leftrightarrow \left(n^{i+}/n^{(i-1)+} \right)' = const \equiv \varepsilon (\varepsilon \ll 1), \\ n_i''(T) &\leftrightarrow \left(n^{i+}/n^{(i-1)+} \right)'' = const \equiv 1 - \varepsilon. \end{aligned} \right\} \quad (1.35)$$

В рамках приближения идеальной смеси характеристики термического и калорического УРС непосредственно связаны с полной степенью ионизации α ($\alpha \equiv n_e/(n_a + \sum n_i)$) следующим образом:

$$\mathcal{Z} \equiv \frac{pV}{RT} = \frac{p}{(n_a + \sum n_i)kT} = 1 + \alpha. \quad (1.36)$$

1.3.1 Свойства термического уравнения состояния газовой плазмы

Основные особенности $p - V - T$ - зависимостей в области слабонеидеальной газовой плазмы могут быть сведены к следующим утверждениям [63], [67], [74]:

1. Положение ПИ на $\rho - T$ диаграмме определяется прежде всего величиной соответствующего потенциала ионизации I_i . Логарифмический наклон ПИ монотонно растет с понижением температуры:

$$\ln \{n_i^*(T)\lambda_e^3\} \sim -\frac{I_i}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln n_i^*(T)}{\partial \ln T} \right)_V \sim -\frac{I_i}{kT} \rightarrow \infty \text{ при } T \rightarrow 0.$$

2. С ростом температуры границы соседних ПИ сближаются и смыкаются. Участки идеального газового поведения ($pV/RT = const$, $U = 3/2pV + const$) исчезают. Квазиступенчатая структура поведения термического и калорического УРС сглаживается (см.рис. 1.1, 1.2). Момент, когда это происходит, существенно зависит от соотношения потенциалов ионизации. Эта структура проявляется особенно отчетливо, 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. 1.7
3. При пересечении изолированной 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 $\mathcal{Z} = 1 + i$.
4. Логарифмическая "ширина" ПИ, при ее пересечении вдоль любой линии, сопровождающейся изменением температуры (изохора, изобара, изоэнтропа и т.д.) - с понижением температуры монотонно стремится к нулю:

$$\delta \ln T^* \equiv \ln T' - \ln T'' \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0). \quad (1.37)$$

5. Если пренебречь эффектами неидеальности, то логарифмическая "ширина" i -й ПИ при ее изотермическом пересечении не зависит от температуры:

$$\delta \ln [n_i^*(T)] \equiv \ln [n_i'(T)] - \ln [n_i''(T)] \quad (T = \text{const}). \quad (1.38)$$

При этом форма этой волны фактора сжимаемости также не зависит от температуры и является универсальной функцией логарифма плотности. Изменение температуры приводит к автомодельному сдвигу этой волны вдоль координаты - $\ln \rho$ (см.рис. 1.4).

6. Ввиду формальной эквивалентности в идеальном газе приближении уравнений химического и ионизационного равновесия все указанные выше особенности поведения термодинамических функций, проявляющиеся при пересечении изолированной ПИ, остаются в силе и для случая соответствующего пересечения полосы молекулярных превращений - ПМП, например, диссоциации водорода $\text{H}_2 = 2\text{H}$ (см.рис. 1.1, 1.2).
7. Волнообразная структура термодинамических зависимостей НТП, на уровне уравнения состояния, эквивалентна характерной δ -образной либо зигзагообразной структуре на уровне дифференциальных термодинамических характеристик - теплоемкости, коэффициента Грюнайзена и т.д. Это показано на рис. 1.8 и 1.9 для НТП водорода. (Зависимость параметра Грюнайзена плазмы водорода от температуры при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0.1$ кПа (пунктир), $p = 0.1$ МПа (штрих) и $p = 0.1$ ГПа (сплошная) по результатам расчета в приближении слабонеидеальной смеси $[\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}^- + e^-]$ (код SANA-IV [33]).
8. Изолинии $T = \text{const}$, $U = \text{const}$, $S = \text{const}$ и др., при пересечении изолированной ПИ или ПМП в области газовой НТП, имеют характерный изгиб, как например изображенный на рис. 1.10 изгиб в плоскости $pV \leftrightarrow \ln \rho$ (Качественное поведение изолиний $x = \text{const}$. [(а): $x = T, U, H$ и (б) $x = S$ (адиабата Пуассона)] в координатах $\ln(pV) \leftrightarrow \ln V$ при пересечении изолированной полосы ионизации (штрих) и прилегающих идеально-газовых участков (сплошные линии) в условиях слабонеидеальной газовой плазмы [60], [33]).

В ряде прикладных вопросов существенно взаимное расположение указанных изолиний в процессе пересечения ПИ и ПМП. Это взаиморасположение, характерное для слабонеидеальной, невырожденной, разреженной НТП, схематично показано на рис. 1.12.

1.3.2 Свойства калорического уравнения состояния газовой плазмы

Также как и термическое УРС, калорическое уравнение состояния газовой НТП приобретает все более и более отчетливую осциллирующую квазиступенчатую структуру по мере перехода к более низким плотностям и температурам ("ХМП-пределу").

Примечательно то, что при выборе в качестве изображаемой калорической величины внутренней энергии (либо энтальпии), за вычетом ее поступательной составляющей ($U - 3/2pV \equiv H - 5/2pV$), структура калорического уравнения состояния становится качественно почти идентичной соответствующей структуре термического УРС [33], [67]. Это показано на рис. 1.11. (Калорическое уравнение состояния плазмы лития в области газовой плазмы на изобарах ($P = 10^{-4}, 10^{-1}, 100$ МПа). По результатам расчета в

приближении неидеальной смеси $Li + Li^+ + Li^{2+} + Li^{3+} + e^-$ в пренебрежении вкладом равновесного излучения в области малых плотностей и высоких температур (код "САХА-IV" [67], [33]). Стрелки: 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 отличий:

1. Величина соответствующих "ступенек" в калорическом уравнении состояния $U - 3/2pV$ составляет уже не ± 1 , как в термическом УРС (рис. 1.1, 1.7), а равна величинам соответствующих потенциалов ионизации (или энергий диссоциации, если речь идет о полосе молекулярного превращения). Таким образом, эти количественные характеристики калорического уравнения состояния выступают как термодинамическое определение потенциалов ионизации (энергий диссоциации и т.д.) в качестве наблюдаемых величин. В стандартное термодинамическое описание эти величины вводятся из спектроскопических измерений, либо из приближенных квантовомеханических расчетов этих характеристик для изолированного атома, иона или молекулы.
2. Суммарный скачок величины $U - 3/2pV$, при его отсчете от идеального газа атомов (молекул), равен полной энергии связи атома (молекулы и т.д.). Любая теория, претендующая на количественное описание термодинамики НТП, включая асимптотики как идеального газа атомов (молекул), так и идеального газа ядер и электронов, обязана правильно воспроизвести величину этой энергии.
3. Калорическое УРС более чувствительно к влиянию возбужденных состояний комплексных частиц, чем термическое. Это отражается на структуре осцилляций термодинамических зависимостей в пределах ПМП, когда существенна роль колебательных и вращательных возбуждений молекул. Их влияние заметно сглаживает обсуждаемую квазиступенчатую структуру калорического УРС.
4. В низкотемпературном "газовом" пределе ($\rho \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$, $\mu = const$) (см. ниже 1.20) изотермы газовой НТП в координатах U, pV вырождаются в ломаную, наклон которой в пределах каждой ПИ постоянен и определяется соответствующими потенциалами ионизации или энергией диссоциации.

Следует заметить, что в силу соображений размерности для систем (как классических, так и квантовых) с кулоновским потенциалом взаимодействия величина $\Pi \equiv U - 3/2pV \equiv H - 5/2pV$ есть ни что иное, как средняя потенциальная энергия кулоновского взаимодействия, для которой справедлив ряд общих неравенств, в частности, отрицательность, $\Pi < 0$ (если отсчитывать ее от энергии системы невзаимодействующих 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 Π в ряде случаев в отношении кулоновской системы полезно

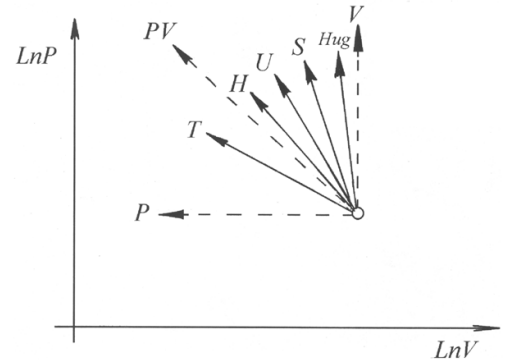


Рис. 1.12: Изолинии $x = const.$ ($x = p, T, U, H, S, V, Hug$) ("Hug" - адиабата Гюгониио) в координатах $Ln p - Ln V$ в пределах изолированной полосы ионизации [109]

отдельно рассматривать величину средней кинетической энергии, $K \equiv 3pV - U = U - \Pi$, также подчиняющуюся ряду общих ограничений, начиная с очевидного, $K \geq 0$. К сожалению в большинстве прикладных ситуаций для реально интересных конкретных примеров НТП нас интересуют изменения величин K и Π , являющиеся малыми разностями на фоне больших величин, даваемых доминирующими вкладами в K и Π от основного числа глубоко связанных электронов. Исключением из этого правила являются случаи высокотемпературной плазмы легких элементов, прежде всего водорода (и его изотопов), где использование K и Π , 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 структуры качественно воспроизводятся в рамках приближения идеальной смеси химической модели плазмы и подвергаются дальнейшей деформации (сглаживанию или искажению) под действием эффектов неидеальности НТП, как за счет взаимодействия свободных зарядов, так и за счет деформации вклада связанных состояний под влиянием плотного плазменного окружения.

1.4 Структура термодинамических зависимостей газовой плазмы в пределе нулевой температуры

Принципиальным для возможности удовлетворительного описания термодинамики НТП в области слабонеидеальной невырожденной газовой плазмы является то обстоятельство, что помимо трех, перечисленных выше идеального газовых пределов, 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, существует четвертый предел, с приближением к которому наше знание термодинамических свойств НТП также становится все более и более точным. Это предел бесконечно разреженной плазмы нулевой температуры ($T \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0$). При специальном выборе координат [67] термодинамика вещества (плазмы) приобретает в этом пределе замечательную, предельно простую схематическую структуру, являющуюся прообразом реальной структуры термодинамических зависимостей газовой плазмы при $T > 0$.

1.4.1 Химический потенциал плазмы как управляющий параметр

Известно, что состояние $\{T = 0, \rho = 0\}$ является особой точкой термодинамического описания. Термодинамика плазмы в этом пределе существенно зависит от способа перехода к пределу.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{\rho \rightarrow 0} \{A\} \neq \lim_{\rho \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} \{A\}$$

Соответствующий предел (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. Роль такого "управляющего" термодинамического па-

параметра может выполнять и химический потенциал атомов μ_a :

$$T \rightarrow 0, \quad \rho \rightarrow 0, \quad \mu_e(\rho, T) = \text{const.} \quad (1.39)$$

Энергии комплексообразования как базовые элементы структуры термодинамических зависимостей в ХМП-пределе. "Энергетическая шкала" вещества.

Весь диапазон состояний газовой НТП, начиная от 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, соответствует в обсуждаемом пределе фиксированному интервалу значений параметра μ_e . Этот интервал (ниже используется термин - "энергетическая шкала" вещества) включает в себя совокупность основных определяющих энергетических характеристик вещества, прежде всего все потенциалы ионизации вещества, $I_1 \div I_z$. Помимо этого энергетическая шкала включает в себя также энергии образования всех молекулярных комплексов (т.н. энергии атомизации). Наконец, верхняя граница этого интервала значений химического потенциала непосредственно связана с энергией сублимации фазового перехода газ-конденсированное состояние $\Delta_s H^0$:

$$\mu_e \leq -\frac{[\Delta_s H^0 + I_1]}{2}. \quad (1.40)$$

Существенно, что в обсуждаемом ХМП-пределе все упомянутые энергетические характеристики точно соответствуют положению и величине определяющих основных (и единственных) структурных элементов в наблюдаемых (предельных) термодинамических зависимостях - уравнениях состояния плазмы и ее дифференциальных термодинамических характеристиках.

1.4.2 Структура суммарных термодинамических функции ("лестница ионизации")

В обсуждаемом пределе (1.39) термодинамика плазмы обладает примечательной ступенчатой структурой [67] основных термодинамических зависимостей (термического и калорического уравнений состояния) когда в качестве управляющего параметра выбран химический потенциал электрона, а в качестве изображаемой величины - так называемое фактор сжимаемости плазмы, pV/RT , для термического УРС, и комплекс (средняя потенциальная энергия) $U - 3/2pV$ для УРС калорического. Соответственно, в обширной низкотемпературной области газовой плазмы термодинамика НТП в большей или меньшей степени воспроизводит эту предельную структуру, "размытую" за счет температурных эффектов, а также за счет эффектов неидеальности, описываемых в терминах ХМП. Обсуждаемая структура уравнений состояния газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ вместе с ее характерным сглаживанием при $T > 0$ показана ниже на примере плазмы лития и водорода на рис. 1.13, 1.14 [230].

Принципиальным моментом обсуждаемой структуры ("лестницы ионизации") является то, что все её "ступени" центрированы точно на обсуждавшихся выше главных элементах энергетической шкалы вещества - потенциалах ионизации I_s и энергиях диссоциации D_n , и, наконец, теплоте сублимации $\Delta_s H^0$. Следует подчеркнуть, что единственные наблюдаемые характеристики обсуждаемых здесь предельных структур соответствуют всем возможным связанным комплексам в основном состоянии. В отличие от

них возбужденные состояния связанных комплексов не имеют никаких соответствующих им наблюдаемых элементов среди обсуждаемых деталей предельных структур. В этом смысле связанные комплексы, находящиеся в возбужденных состояниях, отнюдь не эквивалентны отдельному дополнительному сорту частиц, как это иногда принято считать на основании формальной эквивалентности основного и возбужденного состояний в канонической процедуре расчета химического и ионизационного равновесия плазмы при $T > 0$.

1.4.3 Дифференциальные термодинамические характеристики ("термодинамический спектр")

Указанной выше схематической ступенчатой структуре термического и калорического уравнений состояния плазмы соответствует в ХМП-пределе 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 очень напоминающие обычные спектры излучения или поглощения плазмы. Опираясь на эту аналогию, в [230], [78] предложен и ниже используется термин - "термодинамический спектр" плазмы. Обсуждаемая предельная структура дифференциальных характеристик газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ вместе с ее характерным сглаживанием при $T > 0$ иллюстрируется на рис. 1.15 и 1.16, где эта структура представлена на примере поведения изобарической теплоемкости c_p (аналог "спектра излучения"), и эффективного показателя изоэнтропии $\gamma_S = (\partial \ln p / \partial \ln \rho)_S$ (аналог "спектра поглощения") для плазмы лития (расчеты с использованием кода SANA-IV в пренебрежении вкладом равновесного излучения).

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 сублимации. Как и в случае уравнений состояния, в обширной области газовой плазмы термодинамика НТП воспроизводит эту предельную структуру, "размытую" за счет температурных эффектов, а также за счет эффектов неидеальности, описываемых в терминах ХМП.

1.4.4 Обобщенная "холодная кривая" (изотерма $T = 0$) вещества

Выбор химического потенциала плазмы в качестве управляющего параметра позволяет провести естественное обобщение так называемой "холодной кривой" вещества (изотермы $T = 0$ для внутренней энергии $U(\rho)$), объединив вместе две её на сей раз содержательные и лишенные 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 "лестнице ионизации". Подчеркнем, что во-первых, такая комбинированная единая "холодная кривая" может быть естественно дополнена двумя метастабильными ветвями, соответствующими расширенному кристаллу со стороны конденсированных состояний, и "переохлажденному" (в действи-

тельности - пережато) пару - с противоположной, газовой стороны. А во-вторых, по сравнению с традиционным представлением нулевой изотермы $U(\rho)$ новая единая холодная кривая не содержит некорректной части, соответствующей термодинамически абсолютно неустойчивым состояниям, где нарушается условие: $[\partial p(\rho)/\partial \rho]_T \geq 0$. В качестве примера на рис. 1.17 представлена такая единая (обобщенная) "холодная кривая" (изотерма $T = 0$) для плазмы урана в виде зависимости внутренней энергии $U(\mu_a)$ как функции химического потенциала [78]. Показана газовая часть ("лестница ионизации"), скачок сублимации при $T = 0$ и участок изотермы $T = 0$ для сжатого кристалла (пересчитано по термодинамическим данным И.В.Ломоносова для $U(\rho)$ конденсированного урана при $T = 0$ [110]).

1.4.5 Полосы ионизации как "размытый" фазовый переход

Представленная на рис. 1.13 - 1.17 структура газовой части термодинамических зависимостей в ХМП-пределе позволяет проиллюстрировать и сделать более содержательным используемое в литературе сравнение "полос" ионизации и диссоциации с так называемым "размытым фазовым переходом". Из рисунков видно, что оба феномена (полоса ионизации и обычный фазовый переход, скажем, испарение) становятся в пределе $T = 0$ качественно идентичными, будучи изображенными в этом пределе в соответствующих координатах - энергии или давления, как функции химического потенциала. Оба обсуждаемых феномена вырождаются в этом пределе в скачок плотности и внутренней энергии при постоянном давлении (и температуре). В частности, для калорического уравнения состояния это демонстрируется непосредственно на рис. 1.17, а для термического уравнения состояния это схематически показано на рис. 1.18 ([74]).

1.4.6 ХМП-предел как нулевое приближение химической модели плазмы

Обсуждаемая структура термодинамических зависимостей газовой плазмы в ХМП-пределе (вся в комплексе) соответствует нулевому приближению во все еще незавершенной процедуре строгого обоснования химической модели плазмы, как систематического разложения по малому параметру $[\lambda \sim \exp\{-const/T\}]$ при постоянном значении химического потенциала плазмы. При таком подходе предметом точного количественного обоснования становится отличие термодинамических функций плазмы при конечной температуре ($T > 0$) от их нулевого приближения ("лестницы ионизации") сразу во всем диапазоне значений химического потенциала (энергетической шкалы), охватывающем одновременно все стадии последовательной ионизации и молекулообразования. Наиболее же распространенный сегодня традиционный подход ([18], [94] и др.) (см. подробнее часть 3) оперирует с модификацией для случая кулоновской системы разложения по активностям при постоянной (ненулевой) температуре. При этом в силу фактической ограниченности подхода решением лишь парной задачи (фактическая невозможность точно вычислить члены разложения порядка выше $\zeta^{5/2}$) ограничивает строгие результаты окрестностью зоны протон-электронной рекомбинации с образованием атома водорода, либо зоны старшей ионизации (до ядер и электронов) для других элементов. Следует еще раз подчеркнуть, что предметом строгой количественной теории, как представляется, должны быть все стадии ионизации и молекулообразования одновременно. В этой связи уместно отметить приближение, соответствующее обсуждаемому ХМП-пределу, и не имеющее устоявшегося названия, иногда называемое "приближением САХА". Это

приближение идеальной смеси ионов, электронов и атомов в основном состоянии.

Предельно простое в вычислительном отношении, оно 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.) Согласно существующим представлениям, хотя это и не является строго доказанным, в ХМП-пределе приближение САХА является асимптотически точным по параметру $\lambda \sim \exp\{-const/T\}$ в пределе $\lambda \rightarrow 0$.

Проблема построения систематической теории, включающей в себя (помимо лестницы ионизации, как нулевого элемента) как приближения Саха, так и асимптотически точные (по λ) поправки, отвечающие эффекту возбужденных состояний всех связанных комплексов, а также и специфические поправки, отражающие эффекты плазменной неидеальности, еще не завершена.

В заключение следует подчеркнуть, что основная ценность обсуждаемого здесь предельного характера термодинамических зависимостей прежде всего методическая, так как реально при относительно низких температурах (при выполнении условия (1.31)), для достижения многократной ионизации в процессе предельного перехода $\rho \rightarrow 0$ ($T = const$), 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 дает равновесное излучение (см. [Я.Зельдович и Ю.Райзер, 1966]).

$$p \equiv p_{\text{газа}} + p_{\text{изл}} = \sum n_i kT + \left(\frac{4\sigma}{3c}\right) T^4 \cong p_{\text{изл}}, \quad (1.41)$$

$$p_{\text{газа}} \ll p_{\text{изл}} \quad \text{при} \quad T \gg n^{1/3} const, \quad (1.42)$$

(область правее линии 11 на рис. 1.6)

Вместе с тем обсуждаемая предельная структура термодинамических зависимостей является прообразом реальной термодинамики газовой НТП в важном в прикладном отношении диапазоне термодинамических параметров.

1.5 Термодинамика плотной плазмы

Согласно существующим представлениям термодинамические свойства плотной плазмы (на "конденсированном" склоне "долины неидеальности" (см.рис. 1.4, 1.5)) радикально отличаются от поведения термодинамических зависимостей в области разреженной,

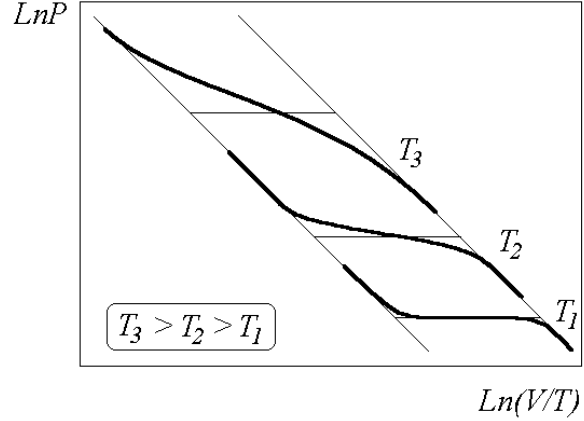


Рис. 1.18: Ионизация как "размытый" фазовый переход (схема) [66]

"газовой" плазмы. Центральным обстоятельством здесь является то, что роль температуры, как доминирующего параметра, определяющего главное содержание термодинамических зависимостей подсистемы свободных электронов, в области плотной плазмы, в силу вырождения электронов, принимает их плотность. При этом характерное для газовой плазмы при её изотермическом сжатии плавное и осциллирующее падение степени ионизации (и диссоциации), сопровождающееся соответствующим падением термодинамических характеристик U и pV , сменяется резким нарастанием всех этих характеристик при продолжении сжатия в область плотной и сверхплотной плазмы (см.рис. 1.4, 1.5).

Данная область состояний НТП соответствует вырожденному электронному компоненту ($n_e \lambda_e^3 \gg 1$) и имеет в $\rho - T$ координатах вид сектора, ограниченного несколькими примечательными линиями. В области ультравысоких плотностей она ограничена условием (соответствующим условию $\rho \gg const$) слабой неидеальности вырожденного ядерного компонента, $(r_s)_{nucl} \sim 1$ (1.32) (линия 9 на рис. 1.6). В области высоких температур выше границы вырождения ядер, $n_Z \lambda_Z^3 \sim 1$ (7 на рис. 1.6) - границей неидеальности невырожденной (классической) системы ядер ($\Gamma_{zz} \sim 1$) (8 на рис. 1.6). Далее условная граница проходит по линии вырождения свободных электронов (см. рис. 1.4 и кривую 6 на рис. 1.6). При еще более низких температурах ($kT \lesssim I_1$) положение границы обсуждаемой области существенно зависит от индивидуальности вещества. Для металлов естественной границей обсуждаемой области параметров НТП является граница испарения конденсированного металла. Для неметаллов смысл такой границы становится неоднозначен. В качестве условной границы обсуждаемой области для неметаллов можно использовать границу заметной ионизации давлением сильно сжатого вещества. (линии 12-13 на рис. 1.6)

В пределах указанной довольно обширной области полезно выделить зоны, обладающие качественно различным характером термодинамического поведения. Прежде всего это область квазиоднородности вырожденного электронного газа. Она соответствует плотностям, выше границы начала заметной локализации вырожденных электронов на ядрах. В качестве такой границы принято использовать границу сильного кулоновского взаимодействия электронов с ядрами [87].

$$\Gamma_{Ze} \equiv \frac{Ze^2 n_Z^{1/3}}{\langle \varepsilon_{kin(e)} \rangle} \sim Z^{2/3} n_e^{-1/3} \sim 1, \quad r_s^{(e)} \sim Z^{-2/3}, \quad n_Z Z \sim const. \quad (1.43)$$

Соотношение (1.43) дает асимптотический порядок этой границы. Более точное её положение дают численные расчеты аналога степени ионизации в ячейке Вигнера-Зейтца (см.рис. 1.4 и рис. 1.5), позволяющие найти границу квазиоднородности вырожденного электронного газа (линия 4** на рис. 1.6). В обсуждаемой области, ограниченной линиями 9 и 4** на рис. 1.6, подсистема электронов с плотностью ($n_e = Zn_Z \sim \rho$) вырождена, квазиоднородна и почти идеальна [$(r_s)_e \ll 1$], в то время как подсистема ядер сильно коррелирована (неидеальна). Вся плазма близка по своим свойствам к ситуации, описываемой моделью неидеальной однокомпонентной плазмы - ОКП на однородном компенсирующем фоне электронов [217]. Линия вырождения ядер ($n_Z \lambda_Z^3 \sim 1$) делит обсуждаемую область на вырожденную (квантовую) и невырожденную (классическую) неидеальную однокомпонентную плазму ядер. В глубине этой области в пределах сектора, ограниченного линиями $\Gamma_{ZZ} \cong 180$ и $(r_s)_{nucl} \approx 100$ (линии 5* и 5** на рис. 1.6) расположена область существования кулоновского (вигнеровского) кристалла ядер.

Следует подчеркнуть, что суммарные термодинамические свойства плазмы в этой области близки к идеальным газам из-за доминирующего вклада в термодинамику НТП от вырожденных электронов. В то же время парциальные эффекты, связанные исключительно со спецификой ядерных корреляций - возможная как классическая, так и квантовая кристаллизация ядер, так называемое усиление пикноядерных реакций, возможное расслоение смеси ядер разного заряда на фазы с различающимися пропорциями ядер - являются проблематичными. Данный круг проблем термодинамики такой плазмы традиционно находится в центре внимания астрофизических приложений (см. [217], [161], [223]). Следует оговориться, что область однородности для подсистемы электронов, в состоянии ультравысоких плотностей, делится на подобласти соответствующей границей проявления релятивистских эффектов [161]:

$$x \equiv \frac{p_F}{m_e c} \gg 1, \quad (1.44)$$

$x \cong 1.009(\rho_6/M)$ (ρ_6 - плотность в 10^6 г/см³, $M \equiv A/Z$ - молекулярный вес (число нуклонов на один электрон)). Ограничиваясь лишь термодинамикой электронов по обе стороны границы (1.44), следует указать, что уравнение состояния вырожденных электронов, ведущее себя как $p \sim n^{5/3}$ ниже границы (1.44), становится "мягче", $p \sim n^{4/3}$, при плотностях выше (1.44). Далее, при ещё более высоких плотностях, $\rho \sim 10^7 - 10^8$ г/см³, резко возрастает интенсивность пикноядерных реакций синтеза, в результате чего чисто термодинамическое рассмотрение такой среды, как плазмы постоянного состава, теряет смысл.

Основная неопределенность суммарных термодинамических свойств НТП в области плотной плазмы соответствует плотностям ниже границы квазиоднородности электронного компонента, когда при сохраняющемся вырождении электронов постепенно меняется степень их локализации вблизи ядер, растущая с уменьшением плотности. При описании плазмы высокой плотности, как и в пределе плазмы разреженной, также широко используется термин "степень ионизации", выраженный, например, через плотность электронов на границе ячейки Вигнера-Зейтца, хотя в обсуждаемой области состояний его использование более условно, чем при описании газовой НТП.

Традиционным источником приближенной теоретической информации о термодинамике плазмы в этой области параметров является ячеечное приближение (см. [87], III.1.4 [87]). В прикладных вопросах наряду с применением ячеечного подхода в каком либо из его вариантов (см.1.4) традиционно играют важную роль и широко используются полуэмпирические широкодиапазонные УРС (см. обзоры [15], [155], [145]).

В рамках ячеечного подхода реальная многоядерная сильно коррелированная система заменяется набором одинаковых, статистически независимых, электронейтральных, сферически симметричных, неподвижных, одноядерных ячеек, с окруженным электронами ядром заряда $+Z$, помещенным в центр ячейки. Различные варианты ячеечного подхода отличаются прежде всего приближением, используемым для описания электронного компонента. Уже простейший вариант, в котором для электронов используется бескорреляционное приближение Томаса-Ферми, воспроизводит основные качественные черты термодинамики плазмы высокой плотности. С точки зрения термодинамических свойств основная проблема в этой области заключается в корректном описании постепенной делокализации электронов в процессе сжатия плазмы. Сопровождается ли эта "ионизация давлением" сколько нибудь заметными "оболочечными осцилляциями", так отчетливо проявляющимися в газовой НТП, или нет? Проблема не имеет окончательно-

го решения, активно обсуждается в литературе и интенсивно исследуется теоретически и экспериментально (см. [87]).

1.6 Термодинамика плазмы в переходной области

Эта область является средоточием максимальной неопределенности нашего фактического знания термодинамических свойств НТП. Она выходит за пределы традиционных областей применимости основных теоретических подходов, используемых в ТО НТП. Построение ТО НТП является одной из главных целей модернизации этих подходов в процессе их встречной экстраполяции в эту область параметров.

Основным термодинамическим событием в обсуждаемой области является переход от плавного газоподобного и осциллирующего характера термодинамических зависимостей к резко отличному поведению, характерному для слабо сжимаемой (конденсированной) среды.

Известно, что этот термодинамический переход или непосредственно сопровождается, или близко соседствует с электрофизическим переходом - резким ростом проводимости вещества при его изотермическом сжатии свыше некоторого предела ("переход диэлектрик-проводник").

Анализируя термодинамику переходной области, следует разделить ее на область относительно высоких температур, $kT \geq I$ (I - потенциал первой ионизации) и область низкотемпературную ($kT \ll I$). В первой, высокотемпературной части, плазма плавно меняет тип термодинамического поведения, не теряя окончательно проводящих свойств. Вторая низкотемпературная часть характеризуется громадным разнообразием явлений, для описания которых в большинстве случаев более адекватен язык эффективного взаимодействия нейтральных частиц.

Согласно многочисленным приближенным расчетам в диапазоне температур выше потенциала ионизации вещества обсуждаемая переходная область, в хорошем приближении, расположена вблизи линии вырождения электронов ($n_e \lambda_e^3 \sim 1$). Главной качественной деталью термодинамических зависимостей в этой переходной области является наличие минимума на кривых, описывающих при $T = const$ поведение степени ионизации системы, а также тесно связанных с ней термодинамических величин, таких как внутренняя энергия, фактор сжимаемости и ряд других в зависимости от плотности (рис 1.4, 1.5 и 1.15). Положение соответствующего минимума, его величина, как и форма кривых в переходной области, являются в настоящее время неопределенными и существенно зависят от выбора теоретической модели, используемой для приближенного расчета. Это показано на рис. 1.19.

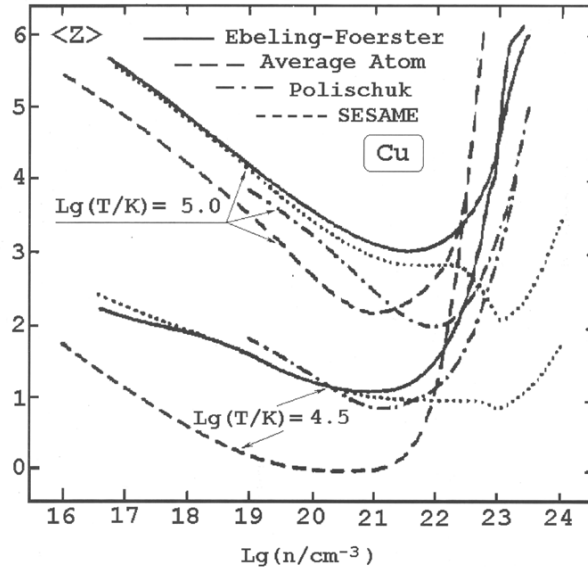


Рис. 1.19: Средний заряд иона, $\langle Z \rangle$, плотной плазмы меди на изотермах по результатам расчета в различных приближениях [203])

Следует подчеркнуть одну особенность. В литературе существует множество примеров приближенных расчетов, демонстрирующих обсуждаемый минимум на языке условной, ненаблюдаемой величины - степени ионизации. Условность этой характеристики в области неидеальной плазмы заметно обесценивает такое сравнение между собой результатов различных теоретических подходов (каждое - со своим, вообще говоря, возможным определением термина "степень ионизации"). Предпочтительным (и единственно корректным) является сравнение на языке наблюдаемых термодинамических величин. В этом качестве можно использовать минимум внутренней энергии $U(\rho)_{T=const}$. Для термического УРС эту роль лишенной условности величины может выполнять минимум комплекса pV или же обобщенного фактора сжимаемости (1.9) как функции плотности при изотермическом сжатии.

Для низкотемпературной части переходной области существенным является то обстоятельство, что два процесса - начало делокализации связанных электронов за счет сжатия (ионизация давлением) и начало соответствующего роста характеристик термического и калорического УРС (рис. 1.4, 1.6), могут выступать как отдельные. Их взаиморасположение на фазовой диаграмме может существенно различаться в зависимости от конкретных свойств вещества. Для многих веществ значительную часть обсуждаемой переходной области занимает термодинамический разрыв в виде фазового перехода газ-жидкость. Для большинства металлов, например, этот переход естественным образом разделяет при $T \ll T_{cr}$ проводящее конденсированное состояние (жидкий металл) от газоподобного состояния слабо проводящих паров.

Смена электрофизического и термодинамического поведения подчиняется в обсуждаемой низкотемпературной части переходной области НТП разным закономерностям [155], [107]. Проблема их взаимозависимости и взаиморасположения является достаточно сложной. Примером НТП, где ионизация давлением при сжатии заметно отделена от начала резкого падения сжимаемости НТП, являются благородные и молекулярные газы [112], [170]. Здесь резкий рост электропроводности холодных газов происходит при плотностях, значительно превышающих плотность, при которой происходит резкое падение их сжимаемости из-за включения механизмов интенсивного межчастичного отталкивания преимущественно нейтральных частиц.

Иная ситуация реализуется в относительно холодных парах металлов ($kT \leq I$). Примером является их поведение в широкой окрестности критической точки перехода газ-жидкость $T \geq T_{кр}$. По существующим представлениям смена термодинамического поведения при этих температурах происходит при пересечении плотностью района критической изоохры ($\rho \geq \rho_{кр}$). Рост же электропроводности и традиционно связываемое с этим представление о резком росте степени ионизации начинаются для большинства металлов при заметно меньших плотностях. Для объяснения этого эффекта привлекаются различные теоретические соображения. Прежде всего это представление о резком (плотностном) снижении эффективного потенциала ионизации вследствие кулоновской неидеальности, $\Gamma \geq 1$, или же из-за сильного поляризационного взаимодействия заряд-"нейтрал", $\gamma_{za} \sim 1$ [160]. Широко распространены также аргументы, тесно связанные с теорией перколяции, делающие акцент на плотностном эффекте заметного перекрытия областей, занятых валентными электронами металла. Центральной величиной в соображениях такого рода оказывается эффективный размер атома $R_a(I)$, выраженный через его потенциал ионизации I . Это приводит к универсальному критерию перехода

диэлектрик-проводник [203], [107]:

$$\left(\frac{4\pi n_a}{3}\right) R_a(I)^3 \sim \text{const} \approx 1, \quad R_a(I) \sim \frac{1}{I^\alpha}, \quad (\alpha \approx 0.5 \div 1, 0). \quad (1.45)$$

Механизмы перехода диэлектрик-проводник не исчерпываются вышеназванными. С точки зрения термодинамики важно подчеркнуть, что в зависимости от предлагаемого теоретического механизма обсуждаемой ионизации давлением, одно и то же резкое изменение степени ионизации НТП в процессе перехода диэлектрик-проводник может сопровождаться существенно разными последствиями в термодинамических функциях НТП, в особенности в ее калорическом уравнении состояния, особо чувствительном к конкретному механизму перевода связанных электронов в проводящее состояние.

Термодинамические аномалии НТП в переходной области

Помимо фазового перехода газ-жидкость существует ряд других аномалий термодинамического поведения, предположительно расположенных в обсуждаемой переходной области, и носящих или гипотетический, или окончательно не установленный характер. Одной из них является гипотетический плазменный фазовый переход (ПФП) (см. ниже).

Проблема ПФП одна из наиболее популярных в физике неидеальной плазмы. Возможное наличие ПФП предполагается во многих веществах. Более того, для ряда веществ, например для плазмы гелия, высказывается гипотеза о существовании более одного ПФП [203]. Существенно, что подобно тому как обычный ФП газ-жидкость естественным образом разделяет в обсуждаемой переходной области НТП газо- и жидкоподобное термодинамическое поведение вещества, гипотетический ПФП подобным же образом разделяет слабо- и сильно ионизованные состояния НТП [165], [127].

Можно считать, что к настоящему времени проблема фазовых переходов в плазме условно разделилась на два направления:

1. Исследование специфических "плазменных" аспектов обычных ФП газ-жидкость, как в околокритическом поведении реальных ФП в металлах [107], так и в ряде идеализированных плазменных моделей [68], [248].
2. Исследование термодинамически необычных (как правило) свойств гипотетических ПФП.

С гипотезой ПФП в обсуждаемой переходной области НТП тесно связано предположение о возможности и других аномалий термодинамического поведения. Так для НТП водорода в той же области, что и вышеупомянутый ПФП (и с ним тесно связанные), предсказываются возможности существования участков с однофазным УРС, но с аномальной зависимостью давления от температуры при постоянной плотности. Точнее, предсказывается существование состояний НТП с отрицательной производной $(\partial p / \partial T)_V < 0$. В частности, согласно результатам численного моделирования термодинамических свойств НТП водорода в одном из квантовых вариантов метода Монте-Карло (метод "интегралов по траекториям" (см. VII [166]) такое поведение можно ожидать в диапазоне температур $\sim 5000 \div 10000 \text{ K}$ и давлений $50 \div 100 \text{ ГПа}$.

С точки зрения термодинамических свойств НТП важно то, что проявление свойства (1.46) равносильно предсказанию возможности существования участков с многозначной

зависимостью ("складкой") в термическом и калорическом УРС $T(p, V)$ и $U(p, V)$. Вопрос о форме и истинных границах зоны подобного гипотетического поведения УРС НТП является открытым (см. ниже).

Помимо чисто термодинамических аномалий в переходной области НТП возможны аномалии газодинамического поведения НТП, однозначно связанные с особенностями термодинамики НТП, но не приводящие к потере термодинамической устойчивости (см. например [155], [87]. В частности, с возможностью специфического влияния плазменной неидеальности на форму ударных адиабат в плазме металлов связывается предположение о возможности нарушения критериев газодинамической устойчивости ударного фронта. Одна из них связана с потерей положительности производной $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_S$. Известно, что это имеет своим следствием смену нормального сочетания необратимого ударного сжатия с обратимым изоэнтропическим расширением на аномальное сочетание необратимого ударного расширения с обратимым изоэнтропическим сжатием (см. разд. VI [166]). Вопрос о форме и границах зоны подобных возможных газодинамических аномалий является объектом интенсивного исследования (см. например [155], [15]).

1.7 Взаимосвязь термодинамического описания с приближением сплошной среды

Термодинамическое описание (ТО) плазмы имеет ряд особенностей с точки зрения своего функционального использования. Помимо собственных термодинамических целей, как источника комплекса суммарных термодинамических величин, ТО НТП играет роль источника входной информации для расчета оптических и переносных свойств. В число потребителей ТО также традиционно входят задачи гидродинамики, в теоретическом описании которых используется приближение локального термодинамического равновесия (ЛТР) (см. разд. I). Как частный случай этого можно рассматривать круг задач "термоэлектростатики" равновесной системы зарядов с локальным УРС. Общей особенностью в обоих случаях является то, что требования к ТО ограничиваются интересом к локальному ("механическому") УРС $U(p, V)$ либо для всей плазмы в целом, либо для ее отдельных компонентов.

1.7.1 Роль термодинамического описания в задачах термоэлектростатики

Этим термином обозначен круг задач о вычислении стационарного равновесного профиля НТП в окрестности источника неоднородности. Нередко для первого шага в решения такого рода задач используется приближение квазиоднородности и требуется не локальное УРС всей электронейтральной НТП в целом, а УРС ее отдельных компонентов, обычно заряженных. Примером таких задач являются задача о равновесном профиле электронов и ионов вблизи заряженной КДФ-частицы ("пылинки" или капли), аналогичная задаче о профиле ко- и контр-ионов вокруг макроиона в электролитах и коллоидных растворах, а также задача о приграничном распределении свободных зарядов газовой НТП вблизи границы конденсированного вещества, или о равновесном профиле пространственного заряда на межфазной границе в случае "обычных" или гипотетических плазменных фазовых переходов. Сюда можно отнести также и решение традиционной задачи о профиле электронов в "атомной ячейке" в приближении Томаса-Ферми или Томаса-Ферми-Дирака [87] и ряд других задач.

Известно, что все эти проблемы могут быть сформулированы как задачи на условный экстремум свободной энергии системы, $F\{T, V, n(\mathbf{r})\}$, рассматриваемой как функционал одночастичной плотности $n(\mathbf{r})$ (или плотностей, $n_i(\mathbf{r})$). Так для случая одного сорта зарядов Z (например, электронов) функционал свободной энергии может быть представлен в виде [87]:

$$F[n(\cdot)] = Ze \int \varphi_{ext}(\mathbf{x}) \cdot n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \frac{Z^2 e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{x}) \cdot n(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{x} d\mathbf{y} + F^*[n(\cdot)], \quad (1.46)$$

$$\int n(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = const = N. \quad (1.47)$$

Локальное уравнение состояния появляется в этой задаче при использовании приближения квазиоднородности в обменно-корреляционно-кинетическом члене F^* в правой части (1.47), когда в качестве $F(N, V, T)$ используется свободная энергия макроскопической системы зарядов:

$$F^*[n(\cdot)] = \int f[n(\mathbf{x})] \cdot n(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad f(n) = \lim \left\{ \frac{F(N, V, T)}{N} \right\}_{(N \rightarrow \infty, N/V=n)}. \quad (1.48)$$

Если $F(N, V, T)$ - свободная энергия идеального газа, мы имеем дело с бескорреляционным приближением Пуассона-Больцмана или Томаса-Ферми (для случая вырожденных электронов). Использование в рамках приближения (1.48) простейших обменно-корреляционных поправок приводит к приближению Пуассона-Больцмана-Дебая или Томаса-Ферми-Дирака и т.д. Подчеркнем, что в случае использования в (1.48) плотности свободной энергии неидеальной системы зарядов, все аномалии термодинамического описания макроскопической системы (фазовый переход, многослойность термодинамической поверхности и др.) проявляются на микроуровне в виде соответствующих аномалий равновесного профиля пространственного заряда (разрывов и др.) [68]. В частности, существование таких разрывов при $T = 0$ известно в приближении Томаса-Ферми-Дирака (см. [27]). Выход за рамки приближения ЛТР (1.48) и учет нелокальных эффектов (см. раздел 6 [227]) сглаживает эти аномалии, маскируя обсуждаемую взаимосвязь аномалий термодинамического описания на микро- и макроуровнях.

1.7.2 Взаимосвязь термодинамического описания с задачами гидродинамики

Во взаимоотношении термодинамического описания и гидродинамики можно выделить две различные ситуации. В первом случае результаты термодинамического описания используются как входная информация при расчете задач гидродинамики НТП. Во втором, напротив, результаты измерения некоторых термо- и гидродинамических (кинематических) характеристик какого-то гидродинамического процесса используются для дальнейшей селекции теоретических моделей, использованных для термодинамического описания НТП, в особенности при экспериментальном исследовании гидродинамики неидеальной плазмы.

Важным классом гидродинамических течений, отличающихся специфическими требованиями к термодинамическому описанию, является класс адиабатических течений, для которых можно пренебречь диссипацией и теплообменом. Это прежде всего изоэнтропическое (обратимое) сжатие и разрежение (адиабата Пуассона- $S = const$. Это также

одно- и многократное ударное (необратимое) сжатие (или ударное разрежение в случае НТП с аномальным УРС [155]). Термодинамика такого сжатия описывается адиабатой Гюгонио (1.51). Кроме того, это (изоэнтальпический) процесс Джоуля-Томпсона и (изоэнергетический, $U = \text{const}$) процесс расширения газа в пустоту.

Известно, что с точки зрения характера используемой термодинамической информации общим для описания собственно гидродинамики всех этих процессов является то, что для этого требуется только "механическая" часть термодинамического описания - так называемое усеченное калорическое уравнение состояния $U(p, V)$. Соответственно, знание калорического УРС $U(p, V)$ в этом случае более важно, чем знание термического УРС. Ряд термодинамических характеристик полностью определяются усеченным калорическим УРС $U(p, V)$.

1. Дифференциальные характеристики: показатель изоэнтропы - γ_s , связанная с ним скорость звука a_s , а также параметр Грюнайзена - Gr :

$$\gamma_s \equiv -(\partial \ln p / \partial \ln V)_S = [pV + V(\partial U / \partial V)_p] / p(\partial U / \partial p)_V, \quad (1.49)$$

$$a_s^2 = (p/\rho) \gamma_s, \quad Gr \equiv V(\partial p / \partial U)_V. \quad (1.50)$$

2. Локальная и интегральная формы ударной адиабаты (Гюгонио), связывающей параметры по обе стороны ударного разрыва ($\{p_o, V_o, U_o\}$ и $\{p_1, V_1, U_1\}$ соответственно):

$$U_1(p_1, V_1) - U_0(p_0, V_0) = \frac{1}{2}(p_1 + p_0)(V_0 - V_1). \quad (1.51)$$

На рис. 1.20 приведены расчетные зависимости, соответствующие усеченному калорическому уравнению состояния неидеальной плазмы цезия, в диапазоне параметров, соответствующем активно проводившимся в 1970-х годах экспериментам на подогреваемой цезиевой ударной трубе (см. подробнее [16], [33], [155] и часть 1 настоящей книги).

Ввиду термодинамической сопряженности переменных p и V , термодинамическое описание, содержащееся в $U(p, V)$, является неполным. Это означает, что в принципе возможно существование веществ с существенно различающимися термическими УРС, но при этом с близким, или даже полностью тождественными калорическими УРС $U(p, V)$. (Этот момент важен в ситуациях, когда информация о термодинамических характеристиках, получаемых из эксперимента, используется для отбора термодинамических моделей (см. ниже). Показательным примером такой неоднозначности термического УРС при одном и том же калорическом УРС - $U(p, V)$ является сопоставление трех вариантов идеального газа с различным типом статистики - Больцмана, Ферми и Бозе. Известно, что во всех трех случаях при существенно различающихся термических УРС все три системы подчиняются одному и тому же калорическому УРС:

$$U(p, V) = \frac{3}{2}pV.$$

Это означает, в частности, что формы ударных адиабат, адиабат Пуассона, а также зависимость скорости звука и параметра Грюнайзена от давления и плотности (1.49)-(1.51) во всех трех случаях тождественны. И в гипотетической попытке, например, экспериментально разрешить вопрос о типе статистики, используя сколь угодно точные измерения кинематических характеристик адиабатических течений, это оказывается в принципе невозможным.

Важным свойством калорического УРС - $U(p, V)$ НТП в обширной области слабонеидеальной "газовой" плазмы является существенно различная чувствительность внутренней энергии к различным типам вариаций параметров p и V . Доминирующей для $U(p, V)$ является зависимость от произведения pV , являющегося приближенным эквивалентом температуры обычного, термического УРС. На фоне этой главной зависимости, дополнительная зависимость от p или V (при постоянном pV) может во многих случаях рассматриваться как малое отклонение:

$$U(p, V) \approx U(pV). \quad (1.52)$$

Более того, в ряде случаев в ограниченном диапазоне параметров полезным оказывается дальнейшее упрощение этой приближенной зависимости в виде

$$U(p, V) \approx A \cdot (pV) + B \quad (A, B = \text{const}). \quad (1.53)$$

Для НТП, подчиняющейся приближенному УРС (1.53), форма адиабаты Пуассона заметно упрощена. Это делает полезным использование т.н. "эффективных" параметра Грюнайзена и показателя изоэнтропы $Gr_{эфф}$ и $\gamma_{эфф}$:

$$\gamma_S \approx \frac{(1+A)}{A}, \quad \gamma_{эфф} \equiv \left(\frac{pV}{U} \right) + 1, \quad Gr_{эфф} \equiv \frac{pV}{U}. \quad (1.54)$$

В теоретическом описании термодинамических свойств НТП, в особенности неидеальной НТП, распространенным является обратный информационный поток, когда результаты экспериментального исследования параметров или особенностей того или иного гидродинамического течения используются в дальнейшем для проверки или отбора среди термодинамических моделей, предлагаемых для описания термодинамики неидеальной НТП (см. например [33], [155], [145]). Достаточно большой удельный вес в этом взаимоотношении имеет использование измерений с участием адиабатических течений. Это прежде всего - следующие измерения.

1. Измерение кинематических параметров: волновой и массовой (D и u) скоростей ударной волны. В сочетании с точно измеренными параметрами невозмущенного состояния вещества перед ударным фронтом это дает, при использовании законов сохранения массы, импульса и энергии на ударном скачке непосредственную информацию о параметрах адиабаты Гюгонио, как в процессе одинарного, так и многократного сжатия (см. часть I).
2. Измерение параметров интенсивного изоэнтропического сжатия $p = p(\rho)|_{S=\text{const}}$. В силу специфики такого рода экспериментов, в ряде случаев в них поддается измерению только форма части изоэнтропы, в то время как значение энтропии не фиксируется.
3. Комбинация интенсивного ударного сжатия с последующим изоэнтропическим расширением ("разгрузкой") продуктов сжатия [6]. В таких экспериментах часто фиксируются кинематические параметры обоих процессов, что в конечном счете дает информацию об УРС вещества $U(p, V)$ в труднодоступных областях фазовой диаграммы.
4. Изобарический и изохорический нагрев вещества (изобарический электровзрыв проволочек, или же нагрев вещества в потоке высокоэнергетических частиц, когда

удается обеспечить квазиизохорический или квазиизобарический характер нагрева. Это также нагрев содержащих делящееся вещество образцов в контролируемом нейтронном потоке (т.наз. "ампульный" эксперимент [134], [182])) и др.

5. Отдельное измерение скорости звука и параметра Грюнайзена во всех вышеперечисленных процессах.

Специфической особенностью одной из вышеперечисленных способов генерации неидеальной плазмы - изоэнтропического расширения ("разгрузки") вещества, предварительно сжатого мощной ударной волной - является то, что непосредственным результатом эксперимента является зависимость (массовой) скорости расширения вещества в зависимости от давления $u = u(p)$. В этом случае получение первичной термодинамической информации - калорического УРС - $U(p, V)$ осуществляется путем использования точных соотношений газодинамики изоэнтропического расширения - так называемых интегралов Римана [56], связывающих между собой изменение удельного объема и внутренней энергии вещества при расширении с зависимостью $u(p)$

$$V(p)|_{S=const} = V_n + \int_p^{p_n} \left(\frac{du}{dp} \right)^2 dp, \quad U(p)|_{S=const} = U_n - \int_p^{p_n} p \left(\frac{du}{dp} \right)^2 dp,$$

(индекс "н" относится к состоянию конца ударного сжатия и начала разгрузки.) Для обсуждаемого способа генерации и диагностики плазмы существенной является проблема точности измерения $u(p)$ поскольку при значительном перепаде начального и конечного давлений интегрирование зависимости $u(p)$ вдоль изоэнтропы чувствительно к накоплению систематической погрешности (см. подробнее [6] и часть I)

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что все вышеперечисленные варианты генерации и диагностики параметров НТП объединяются общим свойством - они в конечном счете дают нам информацию только о калорическом уравнении состояния $U\{p, V\}$ на некотором участке p, V -плоскости.

1.7.3 Проблема восстановления термического УРС

Как указывалось выше, знание $U(p, V)$ является термодинамически неполным и в принципе не может быть решающим "селектором" правильности теоретических моделей термодинамики НТП. Сколь угодно точное воспроизведение экспериментально измеренного калорического УРС - $U(p, V)$ какой-то теоретической моделью, строго говоря, не гарантирует никакой точности описания этой моделью термического УРС - $p(\rho, T)$. Вместе с тем знание $U(p, V)$ может дать частичное знание термического УРС при использовании соотношений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V. \quad (1.55)$$

Я.Б.Зельдовичем [55] было предложено использовать эту взаимосвязь для восстановления температурной информации по экспериментальным данным о калорическом УРС $U(p, V)$ и о температуре (или энтропии) на границе области измерений. Эта идея была реализована для случая плазмы цезия в работах [149], [16]. Схема восстановления температуры иллюстрируется на Рис.1.20. Результаты этой процедуры использовались для

дальнейшего анализа и селекции приближенных моделей неидеальности (см. подробнее [108], [17], [33]).

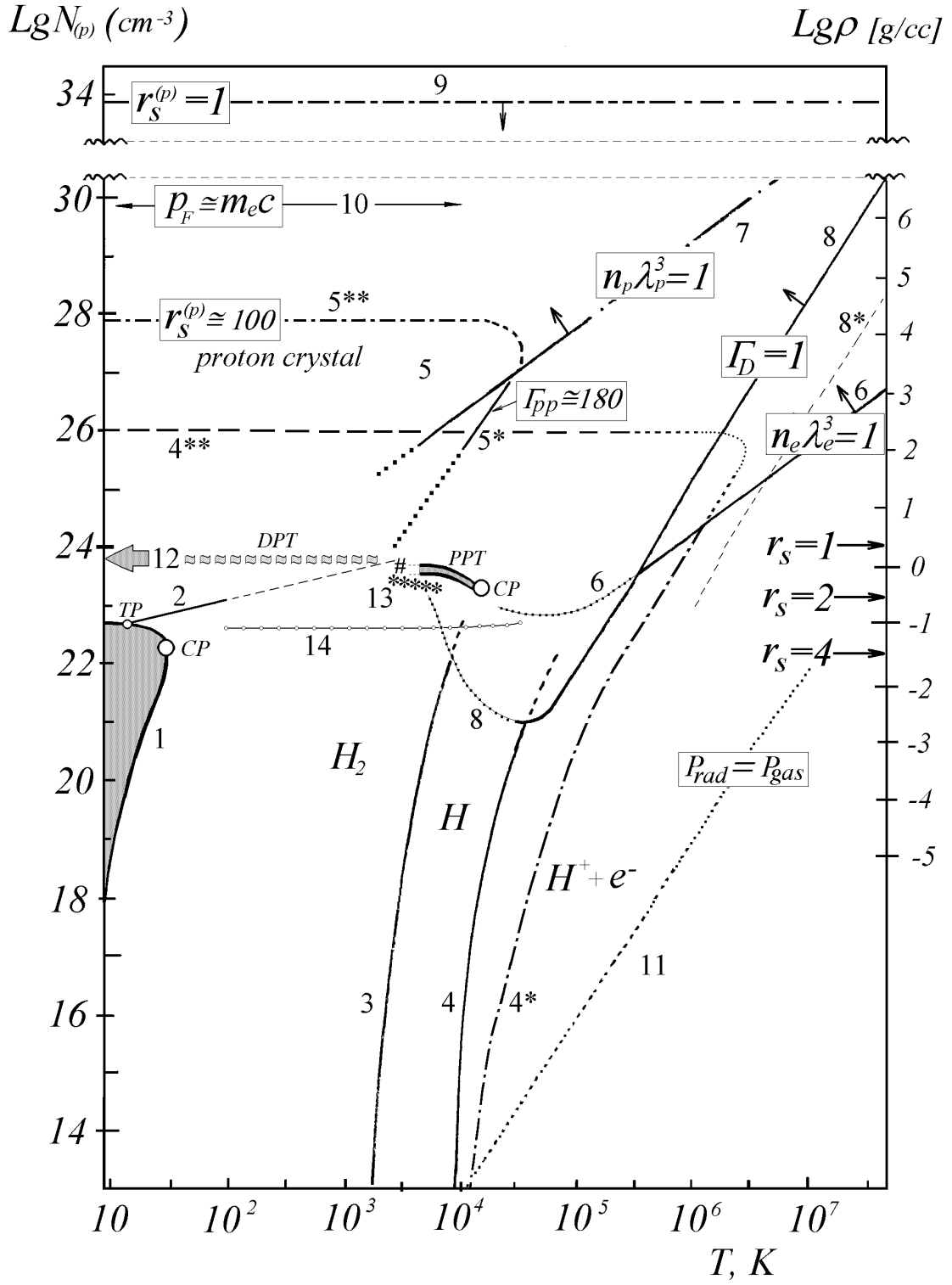
Соотношению (1.55) целесообразно придать следующий вид [61], [74]

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \ln V}\right)_S = 1 + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V}\right)_U \quad \text{либо} \quad \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \ln p}\right)_S = 1 + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln p}\right)_H. \quad (1.56)$$

Соответственно

$$\ln(T/T_0)|_{S=const} = \int_V^{V_0} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V}\right)_U\right] d \ln V = \int_{p_0}^p \left[1 + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln p}\right)_H\right] d \ln p. \quad (1.57)$$

Форма (1.56) подчеркивает тот факт, что темп роста величины фактора сжимаемости $\mathcal{Z} \equiv pV/RT$ при изоэнтропическом сжатии вещества непосредственно связан с наклоном в p, V -плоскости линий постоянства внутренней энергии U (либо энтальпии H). Следует принять во внимание тот факт, что в области "газовой" плазмы ($\rho \ll \rho_{кр}$) линии $U = const$ и $H = const$ очень близки к линиям $pV = const$ (т.е. справедливо $(\partial \ln p / \partial \ln V)_U \sim (\partial \ln V / \partial \ln p)_H \sim -1$ (см. рис. 1.20)), так что интегрируемые вдоль изоэнтропы выражения (1.57), оказываются малой разностью близких величин. В результате описанная выше процедура восстановления температуры, будучи устойчива [149] к случайным колебаниям поверхности $U^*(p, V)$, оказывается чувствительной к малому, но систематическому отклонению этой поверхности от истинной. Опыт показывает [16], что для успеха всей процедуры оказывается важной функциональная форма пробной функции $U^*(P, V)$. А.В.Бушману удалось сконструировать адекватную форму аппроксимационного УРС ([185]), сочетающую необходимую гибкость аналитической аппроксимации набора экспериментальных данных, относящихся к разным фазам (твердой, жидкой и газовой) с учетом специфических особенностей термодинамики описываемых фаз.

Рис. 1.6: Сводная фазовая ($\rho - T$) диаграмма водорода [74].

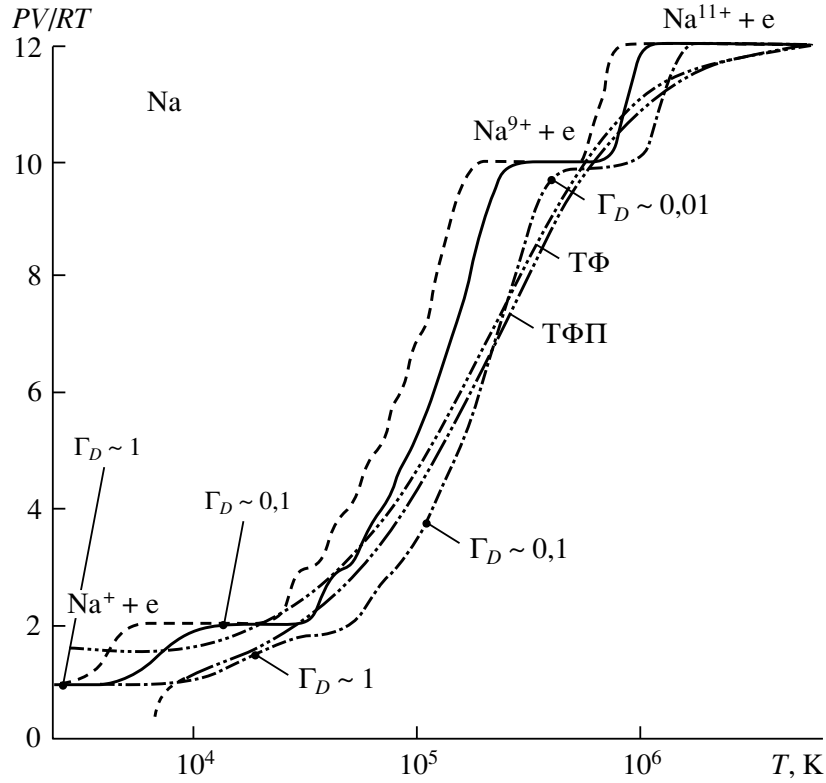
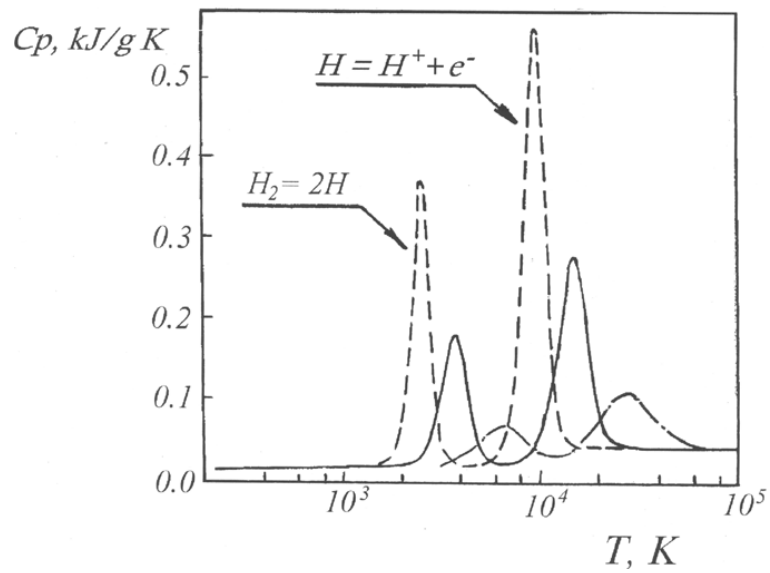


Рис. 1.7: Термическое уравнение состояния плазмы натрия [67].

Рис. 1.8: Теплоемкость C_p , 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). Расчет смеси: $\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}^- + e^-$ (код "SANA-IV" [33])

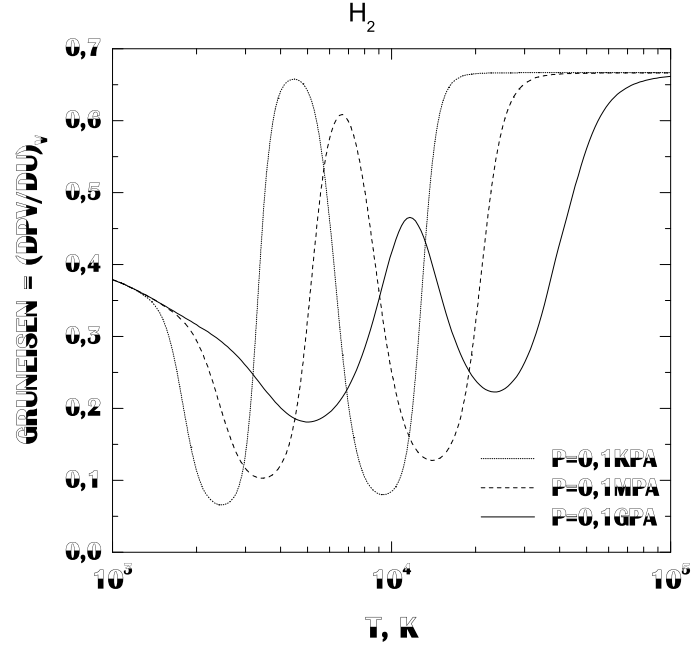


Рис. 1.9: Параметр Грюнайзена $\{Gr \equiv (\partial pV/\partial U)_V\}$ плазмы водорода при пересечении полос ионизации и диссоциации по изобарам: $p = 0.1$ кПа (пунктир), $p = 0.1$ МПа (штрих) и $p = 0.1$ ГПа (сплошная). Расчет для смеси $\{H_2 + H + H^+ + H_2^+ + H^- + e^-\}$ (код "SANA-IV" [33])

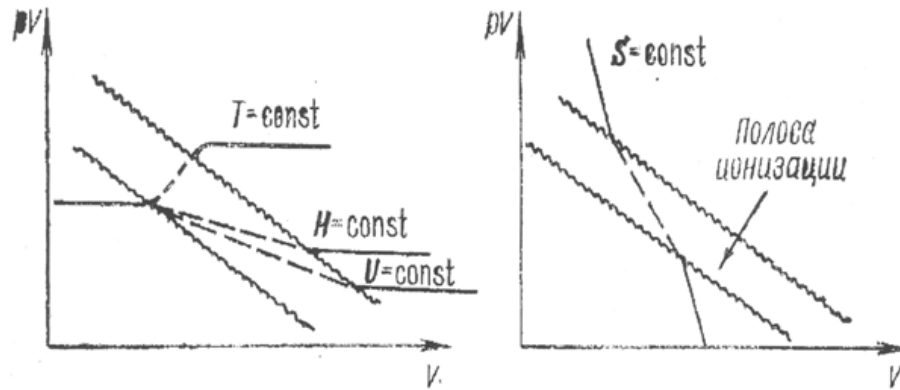


Рис. 1.10: Качественное поведение изолиний $x = const$. {(а) : $x = T, U, H$ и (б) $x = S$ (адиабата Пуассона)} в координатах $Ln pV - Ln V$ при пересечении изолированной полосы ионизации (штрих) и прилегающих идеально-газовых участков (сплошные линии) в условиях слабонеидеальной газовой плазмы (рисунок из работы [109])

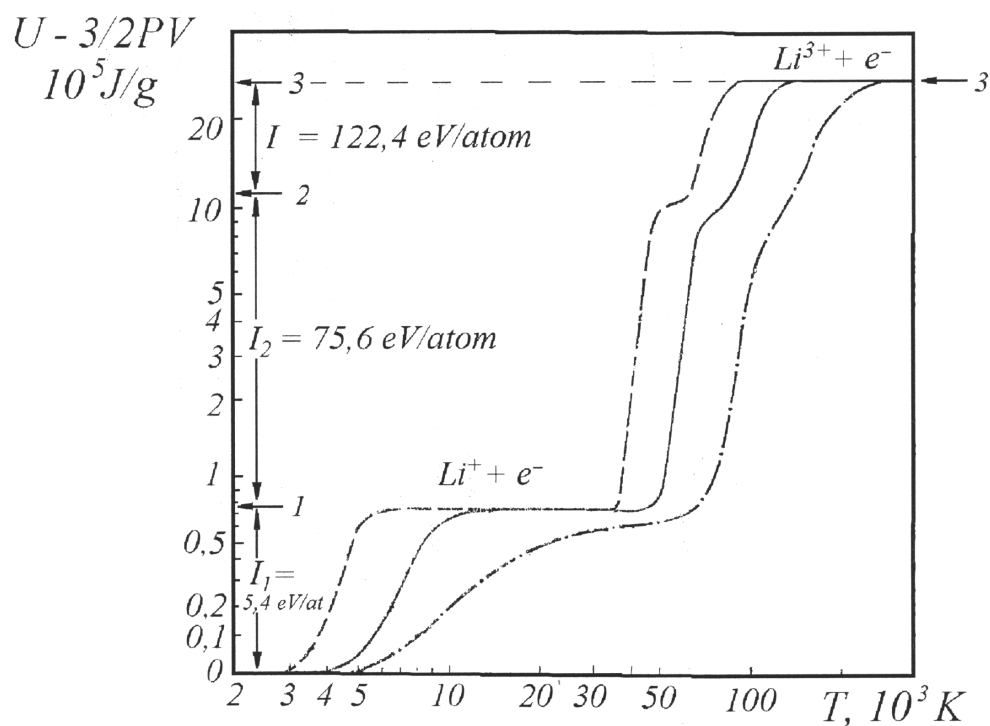
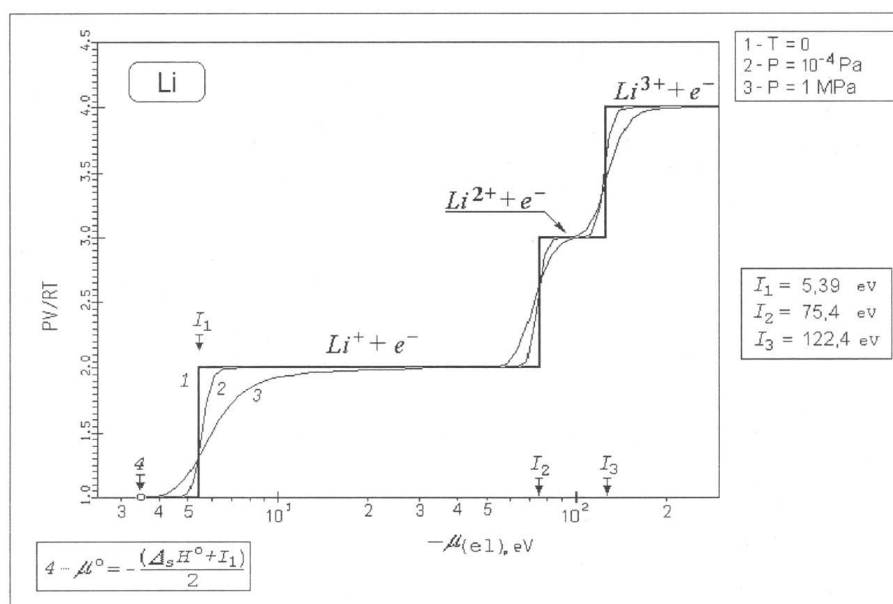


Рис. 1.11: Калорическое уравнение состояния плазмы лития в области газовой плазмы [67]

Рис. 1.13: Предельная структура термического уравнения состояния ("лестница ионизации") газовой плазмы лития при $T \rightarrow 0$. Фактор сжимаемости плазмы pV/RT как функции химического потенциала электрона [74]

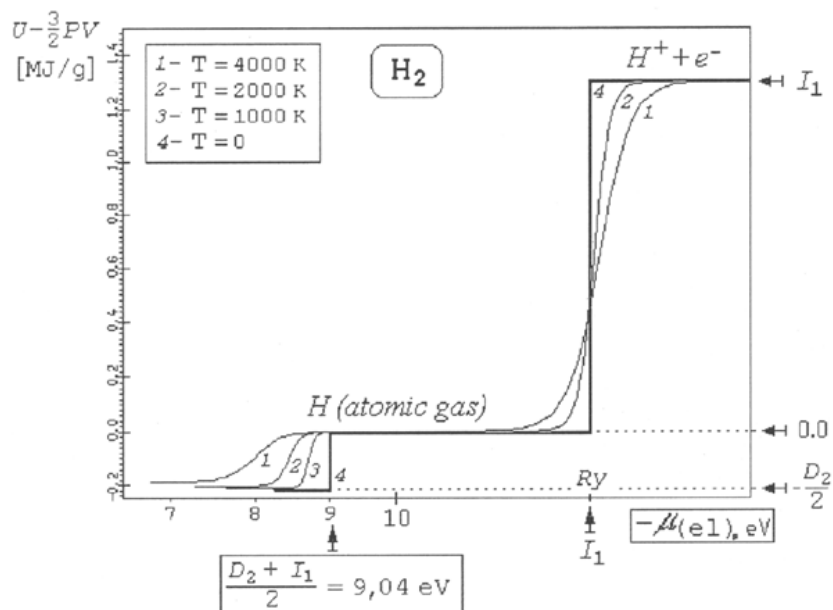


Рис. 1.14: Предельная структура калорического уравнения состояния газовой плазмы водорода при $T \rightarrow 0$. Комплекс $U - 3/2PV$ как функция химического потенциала электрона [74]

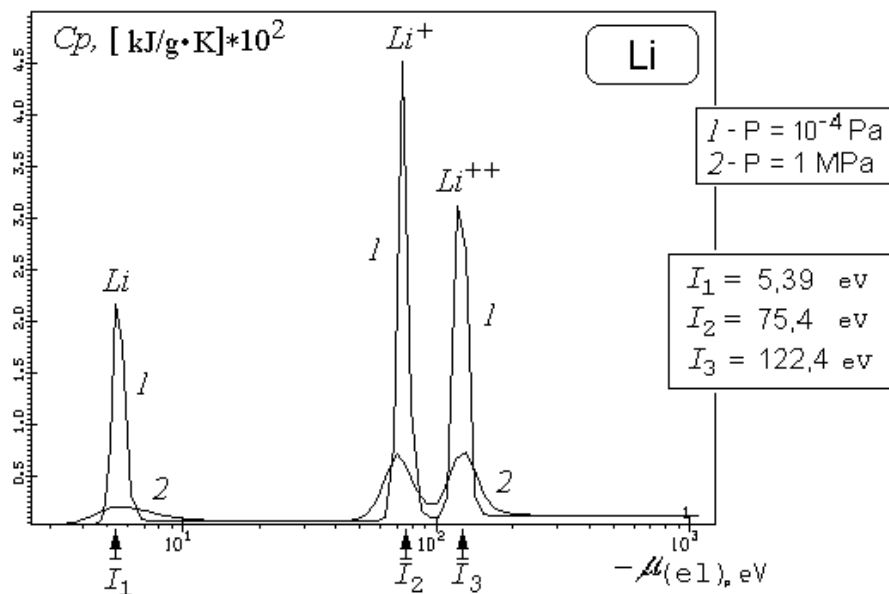


Рис. 1.15: Предельная структура дифференциальных термодинамических характеристик газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ ("термодинамический спектр"). Теплоемкость плазмы лития [78]

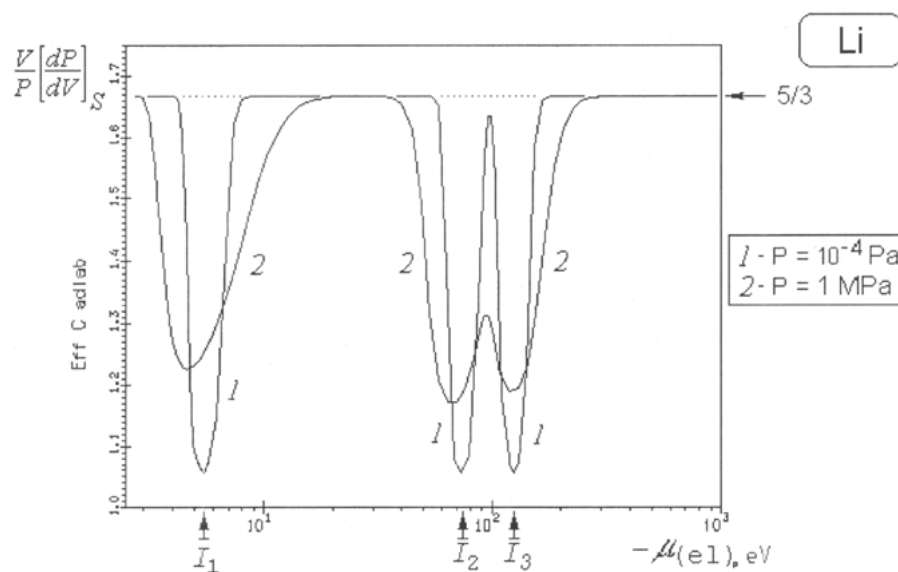


Рис. 1.16: Предельная структура дифференциальных термодинамических характеристик газовой плазмы при $T \rightarrow 0$ ("термодинамический спектр"). Показатель изоэнтропы γ_S плазмы лития [78]

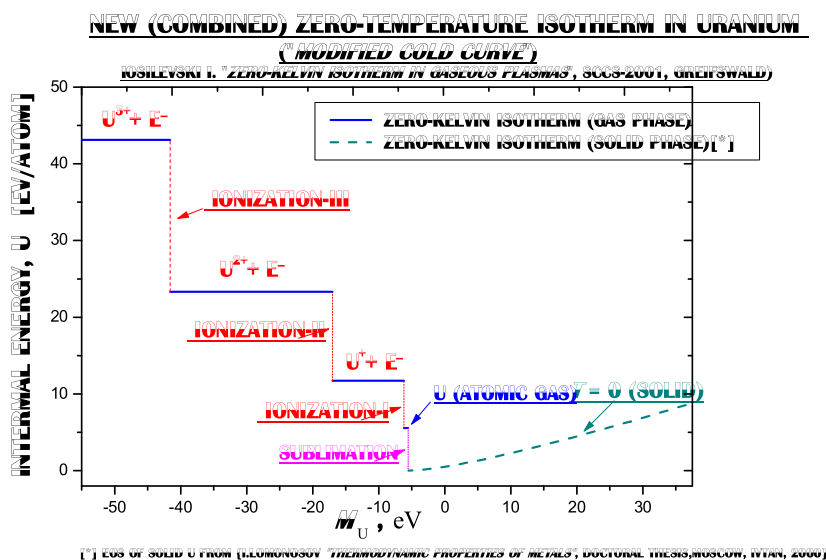


Рис. 1.17: Обобщенная "холодная кривая" плазмы урана. Внутренняя энергия как функции химического потенциала при $T = 0$ [78]

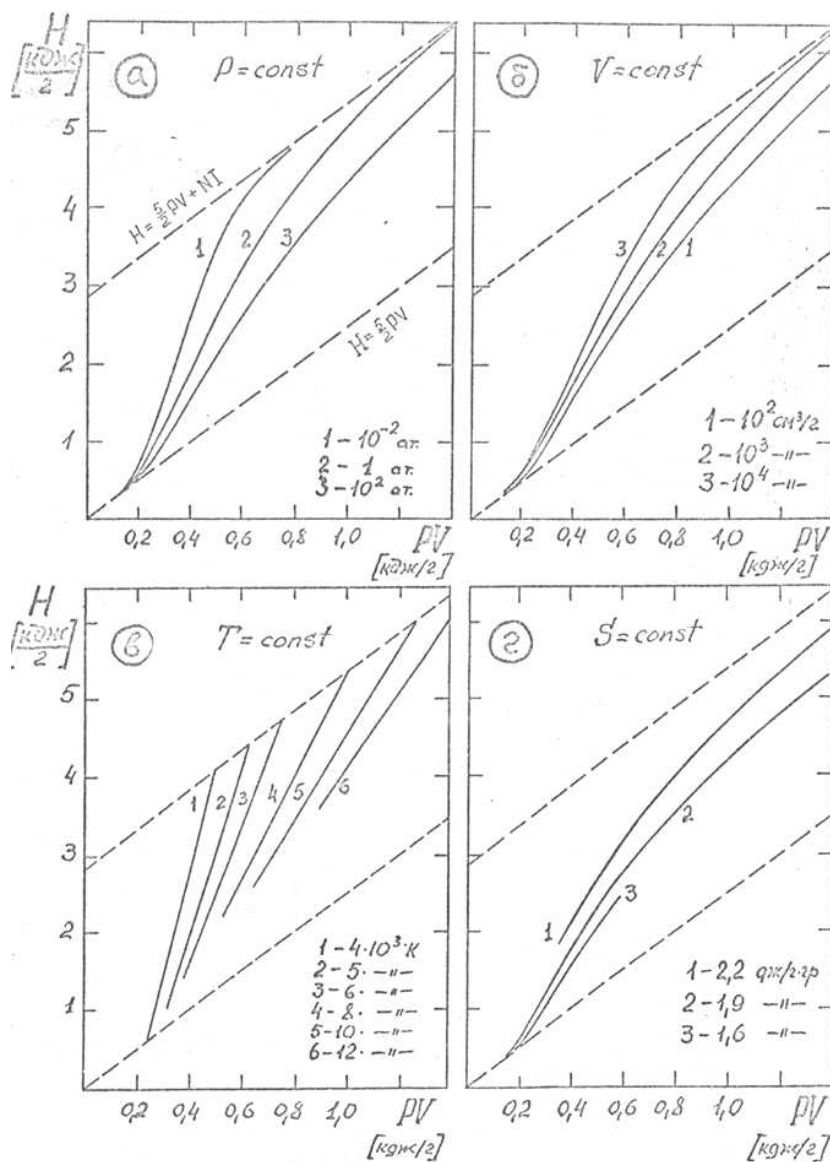


Рис. 1.20: Калорическое уравнение состояния неидеальной плазмы цезия вдоль различных изолиний, $x = \text{const}$, ($x = p, V, T, S$) в пределах полосы первой ионизации. По результатам расчета в приближении неидеальной смеси $Cs + Cs^+ + e^-$ (ограничение суммирования в статсумме атома возбужденными состояниями с энергиями связи, $E_i \geq kT$) (код SANA-IV). Обозначения: (а) - изобары: 1, 2, 3 - (соответственно) $p = 10^{-3}$, 0.1 и 10 МПа. (б) - изоchoры: 1, 2, 3 - (соответственно) $V = 10^2$, 10^3 и 10^4 см³/г. (в) - изотермы: 1, 2 ..., 6 - (соответственно) $T = 4, 5, 6, 8, 10$ и $12 \cdot 10^3$ К, (г) - изоэнтропы: 1, 2, 3 - (соответственно) $S = 2.2, 1.9, 1.6$ J/(g K) (рис. из [61])

Глава 2

Термодинамические свойства ударно сжатой плазмы

Введение

Расчет уравнения состояния и термодинамических функций - исходный пункт всего комплекса расчета теплофизических свойств вещества, подвергнутого воздействию интенсивного ударно-волнового сжатия и разогрева ([1], [17], [8], [56], [133], [154]). Помимо этого, термодинамический расчет - неотъемлемая часть расчета газодинамики ударного сжатия. Специфика этой взаимосвязи заключается в том, что для весьма широкого и приоритетного с прикладной точки зрения класса газодинамических течений - так называемое адиабатических течений (необратимое ударное сжатие, обратимое изэнтропическое сжатие и расширение, дросселирование и др.) комплекс термодинамических сведений, используемых в газодинамических расчетах в качестве входной информации, принципиально ограничен неполным в смысле термодинамического описания так называемое усеченным калорическим уравнением состояния. Это внутренняя энергия (либо энтальпия) как функция сопряженных термодинамических переменных - давления и удельного объема $U(p, V)$ (см.1.7)

В области теоретического описания термодинамики ударно сжатой плазмы можно выделить традиционный полуфеноменологический подход, развивавшийся в приложении к экстремально сжатому состоянию вещества, Кормером, Урлиным, Копышевым и др. (см.подробнее [145] и обзоры [1], [17], [8], [56], [133], [154]). Альтернативный подход опирается на микроскопические представления статистической механики системы многих частиц. В рамках этого подхода основным определяющим обстоятельством является дуализм двух сосуществующих альтернативных способов описания, за которыми закрепились термины - "физической" и "химической" моделей вещества (Physical and Chemical Pictures) [203]. Основу строгой "физической модели" составляет описание вещества, как совокупности ядер и электронов с чисто кулоновским межчастичным взаимодействием. При этом все реально существующие в системе свободные и связанные состояния групп частиц описываются, в принципе, единым и согласованным образом как разнообразные проявления и следствия неидеальности, т.е. результат простого по своей структуре взаимодействия одних и тех же элементарных частиц - электронов и ядер. При таком подходе почти вся проблема описания термодинамики вещества превращается как бы в ветвь физики неидеальной плазмы. Строгость и структурная простота физической модели, однако, оборачивается сложностью фактической реализации тако-

го теоретического подхода. Достаточно полную картину современного состояния теории можно найти, например, в трудах конференций по физике неидеальной плазмы [267], [269], [268].

Реальные возможности сегодняшней теории в рамках физической модели практически ограничены первыми членами теории возмущений [18], [94], [172], [89]. Следует отметить прогресс, достигнутый в последние годы в описании равновесной квантовой многоядерной системы на пути прямого численного моделирования [270] или в рамках так называемое метода функционала плотности [139], [283].

Возможности описания в рамках физической модели термодинамики реальных ударно-сжатых веществ помимо водорода, и быть может гелия, представляется сегодня достаточно далекой перспективой. Подавляющее большинство практических расчетов термодинамики реальных веществ осуществляется в рамках альтернативной "химической модели". В ней условно элементарными составляющими являются многочисленные по своей номенклатуре составные частицы, обладающие внутренней структурой и внутренними степенями свободы частицы - атомы, молекулы, атомные и молекулярные ионы и т.д. вплоть до кластеров и макромолекул. Потерей строгости в химической модели покупается максимальная приближенность всей системы и нулевого для этой модели приближения, в частности, - идеально-газовой, переменной по составу смеси указанных выше комплексов - к узкой конкретной ситуации, будь то холодный (относительно) молекулярный газ или частично ионизованная разреженная плазма. Все приведенные ниже в этой главе результаты относятся как раз к такому подходу, т.е. к химической модели.

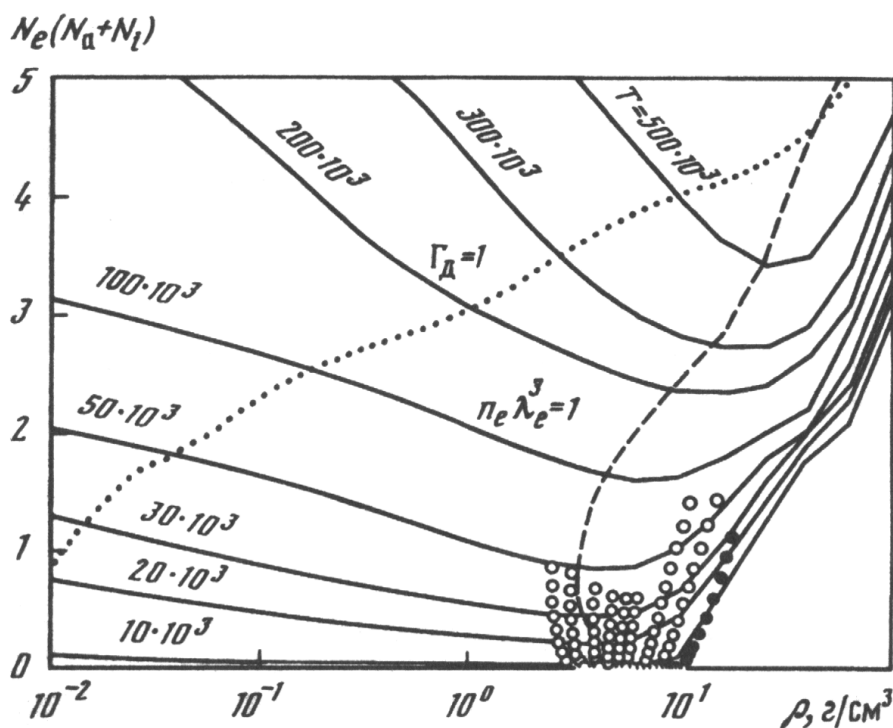


Рис. 2.1: Поведение степени ионизации плазмы никеля при сжатии [212]. Изображены расчетные степени ионизации вдоль изотерм и ударных адиабат сплошного и пористых образцов никеля в сравнении с экспериментальными данными. Отмечены линии постоянного параметра кулоновской неидеальности Γ и параметра вырождения электронов (рис. из [212])

Согласно существующим теоретическим представлениям и многочисленным приближенным расчетам, проведенным в рамках химической модели, можно следующим образом охарактеризовать самую общую "глобальную" структуру термодинамических зависимостей, присущих любому веществу при температурах не превышающих характерную энергию связи атома этого вещества ($T \leq Z^{7/3} Ry$). Вся фазовая диаграмма вещества, скажем в координатах плотность - температура, может быть условно разбита (разделена) на три области (см. подробнее 1.2: две идеально-газовые асимптотики: (А) - очень низких плотностей $\rho \rightarrow 0$ (классический идеальный газ ядер и электронов) и (В) - очень высоких плотностей $\rho \rightarrow \infty$ (также идеальный, но вырожденный и квазиоднородный газ тех же ядер и электронов). (С) - Расположенная между ними промежуточная область, неидеальная в терминах физической модели, которая может быть условно названа образным термином "долина неидеальности" [203].

На рис. 2.1 приведена полученная в результате расчета условная, вообще говоря, величина - степень ионизации $\alpha \equiv N_e/N_{nucl}$ для плазмы никеля. На рис. 2.2 приведена, также расчетная, величина - полная внутренняя энергия $U(\rho)$ для плазмы никеля [212], [40].

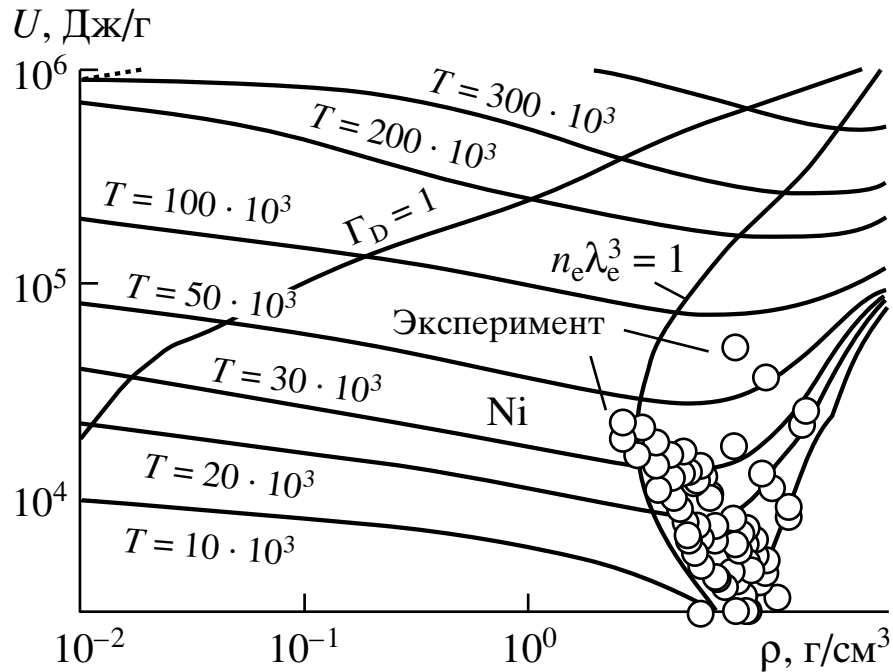


Рис. 2.2: Внутренняя энергия $U(\rho)$ для плазмы никеля (обозначения как на рис. 2.1) [212]

На обоих рисунках нанесены границы кулоновской неидеальности и вырождения электронов. При очень низких температурах (ниже теплоты испарения) структура фазовых диаграмм для величин (1.9)-(1.10) резко усложняется за счет деталей, связанных с поведением конденсированного вещества. Для интересующей же нас обширнейшей газовой и плазменной областей "долина неидеальности" отчетливо распадается на две части - больших и малых плотностей, которые в образных терминах [203] могут быть названы "газовым и конденсированным склонами" этой "долины неидеальности". Между ними располагается переходная область, характеризующаяся минимальными значениями соответствующих комплексов (1.9) - (1.10) и одновременно максимальным нарушением

условий "слабой неидеальности" - малости средней энергии взаимодействия составляющих химическую модель частиц по сравнению с их средней кинетической энергией. Глубина и местоположение минимумов термического и калорического безразмерных комплексов (1.9) - (1.10) на изотермах может условно рассматриваться как средоточие максимальной неопределенности нашего количественного знания о термодинамических свойствах нагретого вещества. Примыкающие же к ней со стороны малых и больших плотностей области фазовой диаграммы соответствуют традиционным областям применимости двух основных расчетно-теоретических подходов, реально составляющих основу большинства проведенных к настоящему времени расчетов термодинамических свойств плазмы, получаемой при высокоэнергетическом динамическом воздействии на вещество. Со стороны малых плотностей это так называемое химическая модель плазмы (см. ниже), а со стороны высоких плотностей - ячеечная модель конденсированного вещества [87].

2.1 Химическая модель плазмы в области малых плотностей

Основу химической модели (см. например [56], [165], [33], [81], [11]) составляет представление свободной энергии системы в виде суммы нулевого приближения - слагаемого F_{id}^0 , отвечающего переменной по составу идеально-газовой смеси широкого спектра простых и составных частиц - электронов и ионов, атомов и молекул и т.д. - и членов, описывающих взаимодействие между этими частицами. Последние обладают в общем случае внутренними степенями свободы - возбужденными состояниями - находящимися в термодинамическом равновесии со всей системой в целом, то-есть с ее поступательными степенями свободы частиц.

$$F(\{N_i\}, V, T) \equiv F_{id}^0 + \Delta F_{int}(\{N_i\}, V, T) = \sum_j N_j kT \left(\ln \frac{n_j \Lambda_j^3}{Q_j} - 1 \right) + \Delta F_{int}(\{N_i\}, V, T). \quad (2.1)$$

Здесь N_i - число частиц сорта i , V - объем, T - температура системы, k - постоянная Больцмана, Λ_j - тепловая длина волны Де-Бройля, Q_j - статистическая сумма частицы сорта j .

Традиционной областью применимости химической модели является частично ионизованная плазма невысокой "газовой" плотности. При этом считаются выполненными следующие допущения и ограничения, отклонения от которых :

- Вклад эффектов межчастичного взаимодействия свободных частиц в уравнение состояния мал по сравнению с идеально-газовым слагаемым как в выражении для свободной энергии (2.1), так и в получаемых дифференцированием (2.1) соответствующих выражениях для термического и калорического уравнений состояния $p(\{N_i\}, V, T)$ & $U(\{N_i\}, V, T)$, а также для химических потенциалов частиц $\mu_j(\{N_i\}, V, T)$.
- Искажения энергий и статистических весов внутренних возбужденных состояний составных частиц (ионов, атомов, молекул и др.) под влиянием окружающих частиц - незначительны и могут не учитываться.
- Принципиально присущая химической модели неопределенность с ограничением числа возбужденных состояний, учитываемых при расчете статистических сумм

$Q_i(T)$, существует, но реально не сказывается на уравнении состояния и суммарных термодинамических функциях. Вопрос о влиянии этих факторов на оптические и переносные свойства считается выходящим за рамки проблемы собственно уравнения состояния вещества.

Важнейшим следствием принятых допущения являются то, что:

- Используются уравнения состояния (термическое и калорическое), а также уравнение, задающее химические потенциалы частиц, соответствующие классической идеально-газовой смеси частиц, возможно дополненные учетом малых поправок на неидеальность и модифицированные для учета вырождения электронов.
- Используются спектральные и термохимические характеристики (экспериментально измеренные или расчетные), соответствующие условиям связанных состояний изолированных частиц (атомов, ионов, молекул и др.).

Границы применимости химической модели характеризуются набором соответствующих безразмерных параметров, контролирующих малость эффектов неидеальности по различным взаимодействиям "свободных" частиц: кулоновское взаимодействие, взаимодействие заряд-нейтрал, Ван-дер-Ваальсово короткодействующее притяжение частиц, и наконец, эффекты короткодействующего отталкивания частиц, в первую очередь нейтральных атомов. Кроме того эффекты квантовой статистики контролируются малостью параметра вырождения свободных электронов.

Химическая модель плазмы широко используется для расчета термодинамических свойств "газовой плазмы" [56], [33], [81], [11] и, в частности, параметров ударно-волнового сжатия вещества в этой области (например [30], [32]).

Структура системы уравнений, используемых для расчета равновесного состава (химического и ионизационного) и термодинамических функций слабонеидеальной "газовой" плазмы является на сегодняшний день стандартной и многократно описана в литературе (см. например [56], [33]). Решение соответствующей системы уравнений единственно [54]. Основной чертой получаемых в результате расчета термодинамических зависимостей является их плавное и почти монотонное поведение во всей идеально-газовой области фазовой диаграммы, (которую условно можно назвать "газовым склоном долины неидеальности").

Описанная в гл.4 схематическая картина термодинамического поведения характерна для классической идеальной разреженной плазмы. Повышение плотности приводит к размыванию границ полос ионизации и диссоциации уже в идеально-газовой схеме. На этот процесс накладывается дополнительное влияние различных механизмов неидеальности, приводящих, как правило, к дополнительному размытию этих полос [66], [33]. В качестве "нулевого" приближения при описании частично ионизованной слабо неидеальной газовой плазмы широко используется, например, расчет в приближении классической идеальной смеси с произвольными химическими реакциями и допустимой многократной ионизацией и с ограничением внутриатомных и внутри-ионных статистических сумм на величине энергии связи порядка kT , дополненное учетом поправки на кулоновскую неидеальность в так называемое дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле [104], модифицированном на случай многократной ионизации [30], [33] и дополненная учетом вырождения электронов в соответствующем им идеально-газовом слагаемом свободной энергии (2.1). Преимуществом этого приближения является принципиальное отсутствие при его использовании возможности потери термодинамической

устойчивости, что является характерным для любых приближений, компактно выражаемых в виде единой формулы в переменных большого канонического ансамбля [31], [33]. Это же является причиной единственности решения задачи расчета равновесного состава при произвольных значениях термодинамических параметров и кратности ионизации [60].

Как отражение наличия в газовой области обсуждаемой "полосатой" структуры, можно рассатривать вопрос о самом факте существования и размерах подобных оболочечных осцилляций в области экстремально высоких сжатий. Эта проблема активно обсуждается в литературе, а поиск таких осцилляций является одним из объектов интенсивных экспериментальных усилий. На сегодняшний день вопрос о наличии оболочечных осцилляций в области сжатого вещества остается открытым (см. подробнее [145]).

2.2 Экстраполяция химической модели в область больших сжатий

Источники трудностей, возникающих при экстраполяции теоретических моделей в область неидеальной плазмы (НП) можно условно разделить на три части: (А) - следствия дальнедействующего характера кулоновского потенциала, (В) - квантовые эффекты (эффекты дифракции и квантовой статистики (вырождения) электронов), и (С) - наличие сильного притяжения на близких расстояниях между зарядами противоположного знака.

Особенностью большинства интересующих нас в реальной НП случаев является то, что все три указанные трудности накладываются друг на друга, затрудняя применение методов, развитых в теории для описания каждого из них в отдельности. Особую роль играет последнее из трех указанных выше обстоятельств, так как именно оно при температурах не превышающих энергии полной (до ядер) ионизации атома заставляет нас переходить к от характерного для строгой физической модели описания плазмы как совокупности электронов и ядер, к кажущимся более простыми и интуитивно понятными представлениям химической модели.

Проблемы, возникающие при экстраполяции химической модели плазмы в область высоких плотностей, можно условно разделить на две части:

1. - проблемы собственно неидеальности, т.е. вычисления эффектов межчастичного взаимодействия по известным (заданным) потенциалам этого взаимодействия.
2. - проблемы, связанные со спецификой самого процесса перехода от точных представлений физической модели к "эффективным" представлениям модели химической. Они заключаются в необходимости перенормировки исходного чисто кулоновского взаимодействия электронов и ядер и перехода к набору эффективных потенциалов взаимодействия вновь введенных сортов свободных частиц. Это необходимо прежде всего, чтобы избежать так называемое "двойного счета", когда одни и те же участки фазового пространства исходной системы электронов и ядер могут быть повторно учтены при различных комбинациях одних и тех же частиц первоначально в разряде свободных, а затем связанных [165], [63], [33].

Главной особенностью такой перенормировки в химической модели является то, что ее результат принципиально неоднозначен и зависит от выбора конкретного способа опре-

деления новых сортов составных частиц, т.е. от выбора условий, разделяющих состояния, называемые свободными, от состояний, называемых связанными. В силу условности такого разделения для СНП в посвященной этой проблеме литературе существует правило (принцип), которое можно считать общепринятым (см. [199], [165], [33], [65], [52] и имеющиеся там обсуждения) согласно которому приближение, описывающее плазму, должно быть построено так, чтобы суммарные термодинамические величины не зависели от указанного произвола, связанного с разделением состояний. При этом сам выбор конкретного способа разделения может быть даже вынесен за пределы собственно термодинамики и подчинен требованиям, вытекающим из тех или иных особенностей приближенного аппарата, используемого при расчете переносных свойств плазмы. В частности, он может быть различным, в зависимости от дальнейшего предназначения вычисленного равновесного состава либо для расчета оптических свойств или же для свойств электронного переноса и т.д.

Одним из непосредственных следствий указанной условности деления на свободные и связанные состояния и перехода к эффективным взаимодействиям как вне, так и внутри вновь введенных сортов составных частиц (атомов, молекул, ионов и т.д.), является дополнительная зависимость статистических сумм $Q_i(T, \varepsilon(\{n_j\}, T))$, а с ними и всего идеально-газового слагаемого свободной энергии $F_{id}(T, V, \{N_j\})$, от термодинамических параметров через переменную "границу обрезания" $\varepsilon(n, T)$. Непосредственным результатом этого является появление дополнительных "косвенных" поправок ко всем термодинамическим величинам, содержащих производные $\partial \ln Q_i(\varepsilon(\{n_j\}, T))/\partial \varepsilon$. Эти поправки принципиально отличаются от привычных кулоновских, получаемых при дифференцировании неидеальной части свободной энергии $\Delta F_{Coul}(T, V, \{N_j\})$, и в подавляющем большинстве случаев не учитываются в практических расчетах.

$$\frac{\Delta p}{\sum n_i kT} = \left\{ \sum x_i \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon} \right) \right\} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln V} \right), \quad (2.2)$$

$$\frac{\Delta U}{\sum N_i kT} = \left\{ \sum x_i \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon} \right) \right\} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln \beta} \right), \quad (2.3)$$

$$\Delta \mu_{\alpha i} kT = \left\{ \sum q x_i \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln \varepsilon} \right) \right\} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial x_{\alpha}} \right). \quad (2.4)$$

Здесь x_i - доля компонента i ($x_i \equiv N_i / \sum N_k$)

Сравнительный анализ этих эффектов, проведенный в работе [31], на примере ряда широко используемых способов ограничения атомных статистических сумм показывают, что они существенно индивидуальны и зависят от структуры возбужденных состояний комплексной частицы. В целом они сказываются в области высоких давлений порядка нескольких десятков килобар, когда ионизация "затягивается" в область высоких температур. Это именно та ситуация, что реализуется при интенсивном ударном сжатии вещества мощными ударными волнами. Например, для Ar и Xe при $p \sim 3 \cdot 10^4$ бар и $T \sim 3 \cdot 10^4 K$ входящая в (2.2)-(2.4) производная $\partial \ln Q_i / \partial \ln \varepsilon$, взятая на глубине обрезания равной kT , составляет ~ 0.25 . При таком способе ограничения эта величина и является безразмерной поправкой к внутренней энергии энергии (2.3), в то время как поправки (2.2) и (2.4) равны нулю. Для водорода та же сумма при тех же параметрах равна ~ 0.1 . Для щелочных металлов, в частности для Cs , поправки (2.2)-(2.4) заметны уже при $p \sim 10$ бар и $T \sim 7000 K$ и в этой области сравнимы по величине с традиционными кулоновскими поправками. Наиболее важно, что при использовании ограничения

возбужденных состояний, зависящем от плотности, что опять-таки характерно для условий плотной плазмы созданной мощной ударной волной в конденсированном веществе, обсуждаемые нетрадиционные поправки появляются в общем случае в выражении для химических потенциалов всех сортов частиц (2.4). Результатом является сдвиг ионизационного и химического равновесия, в наибольшей степени сказывающийся на суммарном термодинамическом эффекте обсуждаемого механизма. Анализ [31] показывает, что главный качественный эффект от включения поправок (2.2)-(2.4) (i) равносителен эффективному дополнительному отталкиванию, (ii) появляется одновременно с пересечением границы неидеальности $\Gamma \sim 1$ и (iii) сравним по величине с эффектом от включения традиционных кулоновских поправок.

Пренебрежение поправками (2.2)-(2.4) приводит к несогласованности термодинамических величин. Этой несогласованности не возникает, когда обсуждаемая граница возбужденных состояний, так же как и равновесный состав, находится из условия минимума свободной энергии. Для того, чтобы такой минимум существовал, обсуждаемая граница $\varepsilon(n, T)$ должна одновременно определять глубину эффективного псевдопотенциала взаимодействия свободных зарядов, и эта зависимость должна явным образом содержаться в члене ΔF_{Coul} , описывающем кулоновскую неидеальность в свободной энергии F . Подчеркнем, что такая взаимосогласованность и подразумевается обычно в качестве критерия корректности присущего химической модели разделения свободных и связанных состояний. Она необходима также для упоминавшейся выше независимости суммарных термодинамических величин от условности этого деления в области сильно неидеальной плазмы. В практических расчетах, особенно играющих роль опережающих оценочных расчетов, широко практикуется использование упрощенного ограничения статистических сумм на каком-то независимом от термодинамических параметров уровне, например на основном состоянии атома, иона и т.д. Также широко распространено использование ограничения статистических сумм возбуждения величиной, зависящей только от температуры. Таковой является, например, широко используемая так называемая сходящаяся форма статистической суммы Планка-Ларкина [265], [103], [89], [95] (см. также обсуждение в [165] и в [95]). В целом, данная проблема далека от разрешения в приложении к рассматриваемым в данной книге условиям плотной сильносжатой плазмы, созданной интенсивной ударной волной.

2.2.1 Эффективное взаимодействие зарядов и модифицированный псевдопотенциальный подход

Указанная выше проблема экстраполяции химической модели в область СНП - необходимость избежать "двойного счета" - может быть, в принципе, решена естественным образом путем введения для новых сортов частиц недоступных им участков фазового пространства [294]. Альтернативный путь состоит в одном из двух формально точных вариантах действий: -либо делении s -частичной слетеровской суммы [259], [235], [200], [52], либо в делении и соответствующем переопределении членов разложения термодинамического потенциала плазмы по степеням активности [130], [8]. Такой путь возможен (см. обсуждение в §1.4 [33]), но сопряжен, однако, с большими формальными сложностями. В результате в подавляющем большинстве случаев эту проблему пытаются решить за счет введения набора эффективных парных псевдопотенциалов, как "внешних", действующих между свободными частицами, так и "внутренних", используемых при расчете связанных состояний комплексных (составных) частиц. При этом снимают-

ся ограничения на координаты и импульсы как свободных, так и связанных частиц.

Следует подчеркнуть, что формально точный переход к химической модели с псевдопотенциалами приводит к тому, что в общем случае эти потенциалы а) зависят от термодинамических параметров, б) не являются парными, с) не являются центральными, д) вообще говоря, зависят от импульсов.

В реальности задача всегда огрубляется до псевдопотенциалов парных, центральных, зависящих от координат и возможно от термодинамических параметров (как правило, только от температуры [165], [203], [199], [52], [126]).

Основной качественной особенностью эффективных псевдопотенциалов химической модели, учитывающих явно выделение связанных состояний, является наличие в них дополнительного эффективного отталкивания по сравнению с исходным кулоновским потенциалом. Размеры и интенсивность этого отталкивания существенно зависят от выбора границы, разделяющей свободные и связанные состояния и самого способа разделения. Примером подобной перенормировки для случая короткодействующего классического притяжения и в парном приближении - является работа Хилла [158].

Для плазмы псевдопотенциальная модель с близким к [158] смыслом псевдопотенциала была предложена в работах [259], [235], [200] и в серии работ [53], [52], где ПП вычислялся с привлечением водородоподобных атомных волновых функций. Сложные по форме псевдопотенциалы [53] были в дальнейшем заменены упрощенным ПП "нулевого приближения" с фиксированным отношением глубины потенциала к температуре [52]. Принципиально важным следствием такого выбора было сохранение присутствующего классическим кулоновским системам соотношения между поправками к давлению и внутренней энергии $\Delta U = 3\Delta pV$ для свободных зарядов.

Отличный от [53], [52] вариант псевдопотенциальной модели был предложен для классической невырожденной частично ионизованной плазмы в работах [61], [63], [65]. Принципиальные моменты этой модели таковы:

- Глубина электрон-ионного МПП связана с положением принятой (вообще говоря, произвольной) границы - ε , разделяющей свободные и связанные состояния. Одновременно эта же величина - ε является границей, связанных состояний, учитываемых при вычислении статистических суммы возбуждения атомов и ионов.

$$\Phi_{ie}^*(r) = -\frac{Z_i e^2}{r} (1 - e^{-r/\sigma}), \quad [\sigma \equiv \sigma(n, T)]. \quad (2.5)$$

- Выбор смысла и величины $\varepsilon(n, T)$ не ограничен традиционным разделением по относительной энергии связанной пары, а может быть произвольным, и в частности, соответствовать покоординатному принципу разделения и др.
- Для ион-ионного и электрон-электронного ПП-лов сохранялась кулоновская форма.

$$\Phi_{ee}^*(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad \Phi_{ii}^*(r) = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r}$$

- - После выбора МПП межчастичного взаимодействия дальнейшие приближения, необходимые для вычисления поправок а) неидеальность, рассматриваются на языке парных корреляционных функций. При этом развивается подход [63], [61], [60], [33], [31], [29] проверенный на кулоновских моделях, когда для указанных парных

корреляционных функций сохраняется функциональная зависимость (2.6), соответствующая пределу слабой неидеальности [26].

$$F_{ab}(r) = 1 \pm A \frac{e^{-pr} - e^{qr}}{r} \equiv 1 \pm \Psi_0 e^{-\nu r} \frac{sh\omega r}{\omega r}. \quad (2.6)$$

- В тоже время параметры этой зависимости, выбираются из общих условий, независящих от малости взаимодействия (неидеальности). Доминирующими среди этих соотношений являются так называемое правила "локальной электронейтральности" (2.7), (2.8) {правила нулевого и второго моментов Стиллингера и Ловетта [288]}, а также термодинамически согласованная связь амплитуды электрон-ионных корреляций ("экранирующего облака") с глубиной соответствующего псевдопотенциала $\Phi_{ei}^*(r=0)$ (2.5)

$$n \int [F_+(r) - F_-(r)] d\mathbf{r} = 1, \quad (2.7)$$

$$n \int [F_+(r) - F_-(r)] \left(\frac{r^2}{r_D^2} \right) d\mathbf{r} = 3, \quad (2.8)$$

$$-\Psi_0 \approx -\ln F_+ \approx \beta [\Phi_{ei}^*(0) - \Delta\mu_e - \Delta\mu_i]. \quad (2.9)$$

- При вычислении эффектов неидеальности в поправках к термодинамическим величинам явным образом учитываются следующий из теоремы вириала сдвиг средней кинетической энергии свободных зарядов ΔU_{kin} .

$$U = U_{kin} + U_{pot} \quad 3pV = 2U_{kin} + U_{pot},$$

$$\Delta U_{pot} = -Vn \int \Phi_{coul} (F_+ - F_-) d\mathbf{r}, \quad (2.10)$$

$$\Delta U = -Vn^2 \int (F_+ \Phi_{ei}^* - F_- \Phi_{ii}^*) d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

$$\Delta pV = \frac{1}{3} (2\Delta U - \Delta U_{pot}) = \frac{1}{3} (2\Delta U_{kin} + \Delta U_{pot}), \quad (2.12)$$

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_e \approx (N_i + N_e)^{-1} \Delta U. \quad (2.13)$$

Здесь ΔU и ΔU_{pot} - поправки к полной внутренней и отдельно к средней потенциальной энергии плазмы, а μ_i и μ_e химические потенциалы свободных зарядов. При этом соотношение (2.11) является точным, когда псевдопотенциал (2.5) не зависит от термодинамических параметров, а (2.12) является следствием теоремы вириала [25].

- При вычислении эффектов неидеальности в поправках к термодинамическим величинам явным образом учитываются следующий из теоремы вириала сдвиг средней кинетической энергии свободных зарядов $\Delta U_{kin} = 3\Delta pV - \Delta U$.
- Широко используемое соотношение между поправками к давлению и внутренней энергии свободных зарядов - $\Delta U = 3\Delta pV$, оставаясь справедливым в области слабой неидеальности, более не сохраняется в области заметной неидеальности ($\Gamma_D \sim 1$). Это является результатом, во-первых, явного учета квантовых эффектов, влияющих на вклад свободных и связанных состояний, а во-вторых, следствием самой процедуры перехода к химической модели, выражающемся в появлении

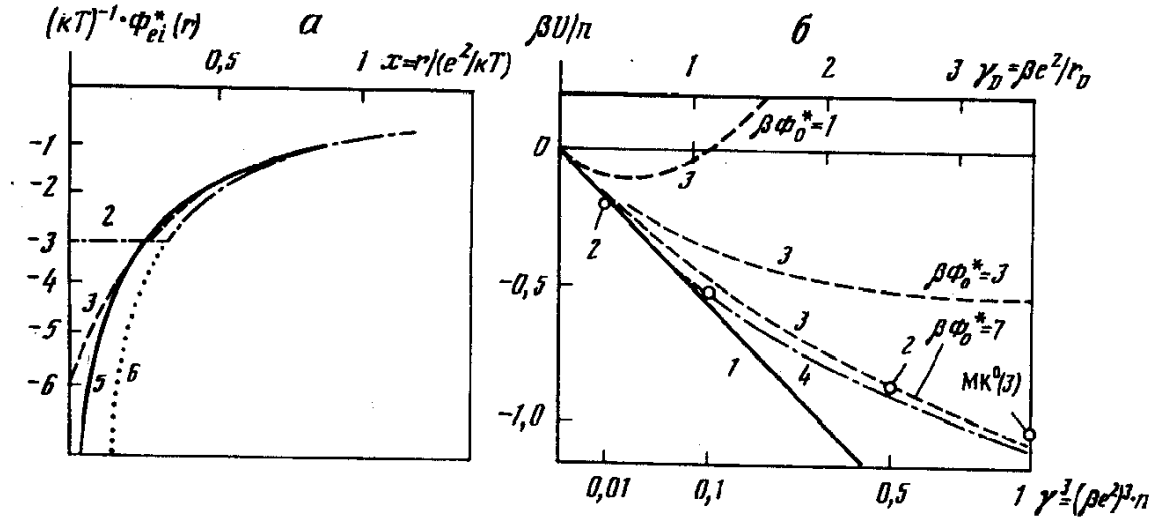


Рис. 2.3: (а) Эффективный электрон-ионный псевдопотенциал плазмы. 2 - псевдопотенциал "нулевого приближения" [52] с глубиной $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -3$, 3 - эквивалентный псевдопотенциал Φ_{ei}^* (2.5) ($\beta\Phi_{ei}^*(0) = -6$), 5 - электрон-ионный псевдопотенциал для водорода при $T = 10^3$ К [53], 6 - кулоновский потенциал. (б) Безразмерная конфигурационная энергия подсистемы свободных зарядов [65]. 1 - дебаевское приближение, 2 - конфигурационная энергия из работы [52], рассчитанная методом Монте-Карло для псевдопотенциала "нулевого приближения" - Φ_{ei}^* ($\beta\Phi_{ei}^*(0) = -3$), 3 - линейризованное приближение (2.5)-(2.13) для равной глубины псевдопотенциала (6) $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -7$, 4 - нелинейное приближение [29] [63] при глубине псевдопотенциала (6) равной $\beta\Phi_{ei}^*(0) = -6$.

ограничения снизу для импульсов на малых электрон-ионных расстояниях [295], [298]. Качественно указанный эффект приводит к дополнительному, по сравнению с традиционными кулоновскими приближениями и зависящими только от параметра неидеальности, электрон-ионному отталкиванию [298].

Полученный в результате вариант псевдопотенциальной модели [65], [63] приводит к приближению, которое в пределе $\Gamma_D \rightarrow 0$ ($n \rightarrow 0$, $T = const$), совпадает с дебаевским, а с ростом плотности, отличается от него меньшими значениями соответствующих поправок, которые в конце концов могут изменить знак и стать положительными при $\sigma/r_D \geq 1$. На рис. 2.3(а) представлен эффективный электрон-ионный псевдопотенциал плазмы (нормированный на kT) [65].

На рис. 2.3(б) представлена безразмерная конфигурационная энергия (2.11) подсистемы свободных зарядов. Из приведенного на этих рисунках сравнения можно заключить, что для эквивалентных псевдопотенциалов результаты, получаемые на основе приведенных выше простых соотношений, находятся в удовлетворительном соответствии с результатами прямого численного моделирования методом Монте-Карло [52]. Это можно рассматривать как подтверждение сделанного в [33], [31], [29] вывода, что соблюдение общих соотношений (2.6)-(2.8) является ключевым условием для построения удовлетворительного описания термодинамики сильнонеидеальных кулоновских систем.

¹Это является результатом принятого разбиения по сортам, при котором "свободный" электрон, находясь рядом со "свободным" ионом, не может по определению иметь малые импульсы [294].

2.2.2 Термодинамика ударно-сжатого ксенона и цезия в псевдопотенциальной модели

Одними из первых экспериментов по генерации неидеальной плазмы "газового" диапазона плотностей, по-видимому, являются результаты динамического сжатия аргона и ксенона во взрывном генераторе [153], [32], и плазмы цезия на подогреваемой ударной трубе [108], [16], а также в экспериментах с взрывающимися проволочками [47]. Для полученной в этих экспериментах плазмы характерен диапазон удельных объемов $\sim 100 \div 3000 \text{ см}^3/\text{моль}$, что соответствует плотной "газовой" плазме - ($\rho \ll \rho_0$, $nr_c^3 \leq 1$). Параметр "газовости" (ρ/ρ_c) составляет: $\sim 0.01 \div 0.5$ для Ar , $\sim 0.05 \div 1.0$ для Xe и $\sim 0.0015 \div 0.1$ для Cs . Диапазон давлений, достигнутый в экспериментах, составляет $\sim 0.1 \div 50 \text{ кбар}$, Диапазон энергокладов - $\sim 1000 \text{ кДж/моль}$. Диапазон температур (по оценкам) - $Ar \sim 15 \div 25 \cdot 10^3 \text{ K}$, $Xe \sim 20 \div 50 \cdot 10^3 \text{ K}$, $Cs \sim 3 \div 20 \cdot 10^3 \text{ K}$. Полученная в экспериментах плазма невырождена - $n_e \bar{\lambda}_e^3 \leq 1$, умеренно неидеальна ($\Gamma_D \leq 1$) и одно- или слабо двукратно ионизована.

Известно, что ударно-волновой эксперимент дает информацию лишь об калорическом $U(p, V)$ УРС. Экспериментально наблюдаемой и наиболее близкой к степени ионизации величиной [65], [33] является отношение $(U - 3/2pV)/NI$, которое с точностью до средней энергии возбуждения совпадает со степенью ионизации в идеально-газовой плазме). Указанные выше величины соответствуют таким оценкам [32].

Согласно оценкам экспериментаторов точность измерений в Ar , Xe составляет: - $\Delta V \sim 7 \div 20\%$, $\Delta H \sim 3 \div 5\%$. Оценки точности измерений плазмы цезия, проведенных на подогреваемой ударной трубе, более высоки, в особенности это относится к последней серии экспериментов [16] - $\Delta V \sim \pm(4 \div 6)\%$, $\Delta H \sim \pm(2 \div 5)\%$.

Следует заметить, что точность и разброс экспериментальных данных для Ar , Xe [13], [153] таковы, что анализ экспериментальных данных позволяет лишь зафиксировать характер и масштаб общего отклонения "в целом", намечая общую тенденцию и не позволяя провести точную селекцию среди множества теоретических моделей, предложенных в литературе для описания частично ионизованной, слабо- и умеренно неидеальной, невырожденной плазмы.

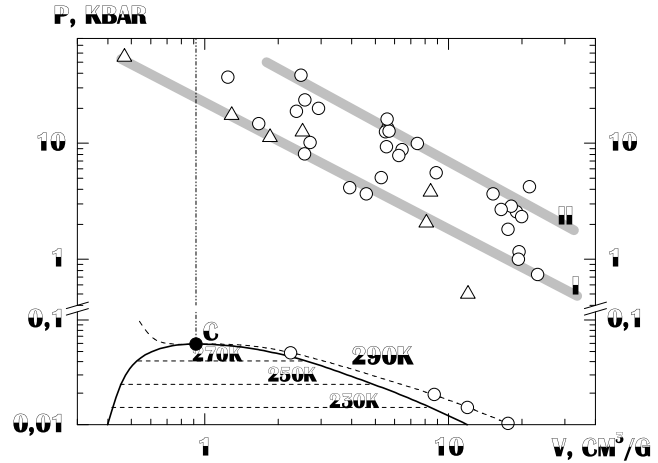


Рис. 2.4: Фазовая диаграмма ксенона (А) и сравнение результатов расчета в модифицированной псевдопотенциальной модели с экспериментальными данными (В). Сравнение экспериментальных данных с результатами настоящих расчетов. Обозначения: - Сплошные кривые - учет взаимодействия заряженных частиц в кольцевом (дебаевском) приближении в большом каноническом ансамбле [104] [30], штрих-пунктир - дополнительный учет взаимодействия атомов в приближении второго вириального коэффициента [25], пунктирные линии - расчет с использованием псевдопотенциальной модели [65] (глубина псевдопотенциала и граница внутриатомных состояний приняты равными $-kT$): а) $p_0 = 1 \text{ атм}$, б) $p_0 = 10 \text{ атм}$, в) $p_0 = 20 \text{ атм}$

Несмотря на ограниченную точность экспериментальных данных по УРС умеренно неидеальной газовой плазмы, полученной в динамических экспериментах [13], [32], [108], [16], [47], [153] сравнительный анализ этих результатов и результатов многовариантных расчетов с использованием широкого круга имеющихся в литературе приближенных моделей [16], [63], [33], [65], [32] позволяет зафиксировать общую тенденцию - наличие неучтенных дополнительных механизмов эффективного отталкивания по сравнению, например, с используемым в качестве нулевого или опорного приближения (см. §3) расчета с использованием атомной статистической суммы Планка-Ларкина и большинства из предложенных в литературе форм кулоновских поправок на неидеальность в виде однопараметрической функции от параметра неидеальности Γ [63], [109].

Учет отталкивания в приближении второго (и третьего) вириальных коэффициентов с использованием справочных данных [51], [25], физически отвечающих случаю умеренно высоких температур $kT \leq I_{exc}$ (для аргона и ксенона $I_{exc} \sim I_1$) т.е атому в основном состоянии - не объясняет все экспериментальные данные по Ar и Xe [32], [33].

Для случая частично ионизованной плазмы ксенона были проведены расчеты [32] с использованием указанного выше варианта ППМ [65]. В этих расчетах граница, разделяющая свободные и связанные состояния атома и иона и соответствующее ограничение атомной статистической суммы выбирались на глубине энергии связи kT , что практически совпадает с известной и часто рекомендуемой процедурой вычисления статистической суммы по так называемое формуле Бриллюэна-Планка-Ларкина (см. подробнее [165]). Сравнение показало, что предложенный вариант псевдопотенциальной модели [65] позволяет качественно, и учитывая реальную точность и разброс экспериментальных данных, и количественно описать параметры экспериментально измеренных ударных адиабат ксенона.

В нижней части рисунка 2.4 приведено сравнение экспериментальных данных с результатами настоящих расчетов.

Полученный в модели [65] сдвиг ударных адиабат непосредственно связан в данном случае с наличием в модели явной (положительной) поправки к средней кинетической энергии свободных зарядов, что в терминах УРС эквивалентно в сравнении с большинством традиционных приближений эффекту дополнительного отталкивания.

Аналогичный результат был получен в сравнительных расчетах с использованием модели [65], [63] параметров ударно-сжатой плазмы цезия [108], [16]. В этих экспериментах была достигнута более высокая точность измерений и перекрыт более широкий диапазон давлений и удельных объемов, и что более важно, более широкий диапазон величин параметра плазменной неидеальности Γ (в силу предельно низкой величины потенциала ионизации цезия). Еще одним отличительным свойством экспериментов [16], [108] и сопровождавших их серии расчетно-теоретических работ [108], [150] является, по-видимому, одна из первых (если не первая) реализация известной идеи Я.Б.Зельдовича [55] о восстановлении температуры по результатам ударно-волнового эксперимента. (см. также. [109]). Однако точность восстановленной таким образом температуры и специфический эффект взаимной компенсации различных источников неопределенности в модельном УРС Cs в данном диапазоне параметров, привели к тому, что окончательно пересчитанные "экспериментальные" результаты по термическому $\{p(V, T)\}$ УРС цезия оказались совместимыми практически со всеми теоретическими приближениями, предложенными впоследствии для описания этих экспериментальных данных.

Непосредственные же результаты эксперимента [16], [108] в калорическом УРС $H(p, V)$

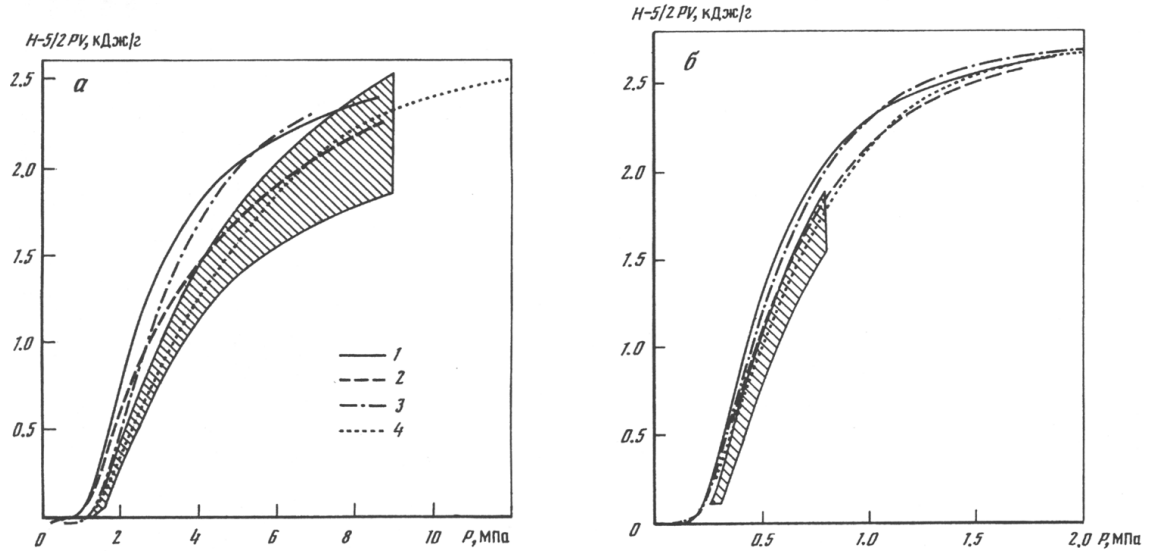


Рис. 2.5: Калорическое уравнение $U(p, V)$ состояния плазмы цезия вдоль изохоры а) $V = 200 \text{ см}^3/\text{г}$, б) $V = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$. Отмечены значения параметра неидеальности Γ и степени ионизации α , затенена полоса ($\pm 5\%$) для сглаженной экспериментальной зависимости $U(p, V)$ [16]. Обозначения: 1 - кольцевое (дебаевское) приближение в большом каноническом ансамбле [104], 2 - модифицированная псевдопотенциальная модель (МПМ) [65] при выборе глубины электрон-ионного потенциала и границы внутриатомных состояний, равными $-kT$, 3 - приближение "ограниченного атома" [34], [32], [203], [32], [165], 4 - комбинированное приближение, совмещающее модель МПМ [65] для взаимодействия зарядов и модель "ограниченного атома" [32] для описания для взаимодействия атомов.

оказались таковы, что, напротив, результаты большинства из сравнивавшихся предварительных расчетов УРС Cs [150] оказались систематически вне экспериментального коридора вокруг сглаженных экспериментальных данных по $H(p, V)$. Предварительный вывод работы [16], [108] заключается в том, что в подавляющей части охваченного экспериментом диапазона температур и давлений удовлетворительное описание экспериментальных данных удавалось достичь только при полном пренебрежении какими бы-то ни было традиционными формами кулоновских поправок на неидеальность в виде однопараметрических функций от Γ , и каких бы то ни было из проверенных в [150] вариантов расчета атомных статистических сумм за исключением самого простейшего, состоящего в учете только основного состояния атома. Такое соотношение теории и эксперимента привело некоторых из анализировавших эти результаты специалистов [82] к выводу о недостоверности результатов эксперимента [16], [108] из-за наличия в них систематической погрешности.

Использование варианта псевдопотенциальной модели [65] позволяет описать основной качественный эффект эксперимента [16], [108] в области с заметной ионизацией - общий сдвиг калорического УРС в сторону соответствующую наличию дополнительного эффективного отталкивания. Однако, такой результат оказался достижим лишь в области с заметной ионизацией цезия. Это объясняется тем, что в варианте модели МПМ [65] основное внимание было уделено заряженным частицам, и вклад атомов был учтен в приближении идеального газа, так что упомянутый выше эффект химической модели - наличие эффективно недоступных взаимных координат и импульсов у всех "свободных" частиц, в том числе и у атомов, - был учтен лишь в описании вклада свободных

зарядов. Ниже описано приближение [34], где неучтенный в [65] эффект дополнительного отталкивания нейтральных частиц (атомов) был поставлен на первое место, что привело к дополнительному, и качественно сходному с [65] эффекту, но на этот раз преимущественно в области малых степеней ионизации (см.рис. 2.5).

2.2.3 Термодинамика ударно-сжатого аргона и цезия в модели "ограниченного атома"

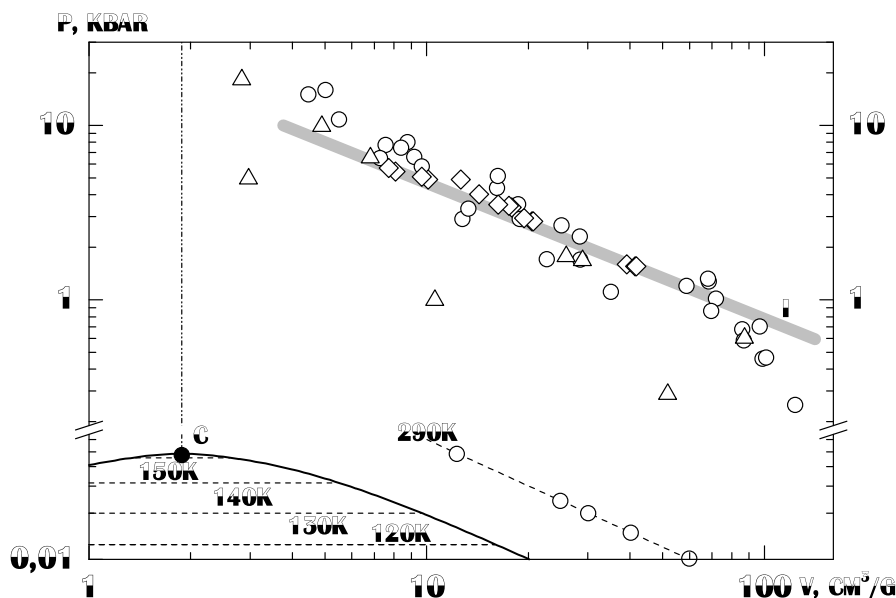


Рис. 2.6: Фазовая диаграмма аргона (А) и сравнение результатов расчета в модели "ограниченного атома" с экспериментальными данными (В)

Простейшая оценка вклада короткодействующего отталкивания может быть выполнена [51] в рамках приближения второго вириального коэффициента, вычисляемого для потенциала Ленарда - Джонса [25]. Существенно, что характеристики этого потенциала конструируются [117] на основе экспериментальных данных, получаемых при умеренных температурах, когда подавляющее большинство атомов находится в основном энергетическом состоянии. Приведенное на рис. 2.4 и 2.6 (Фазовая диаграмма аргона [32]. Отмечены границы двухфазной области и критическая точка - "С", 1 - экспериментальные данные [32], 2 - экспериментальные данные работы [153], скорректированные с учетом уравнения состояния реального газа [24] перед фронтом ударной волны, 3 - экспериментальные данные [13], пунктир - изотерма $T = 290$ К (справочные данные [24], штрих-пунктир - изохора $V = V_{\text{крит}}$. Серая полоса - условная граница однократной ионизации - "I") сравнение результатов этих оценок с экспериментальными ударными адиабатами Ar и Xe показывает, что согласие заметно улучшается, тем не менее при больших сжатиях сохраняется систематическое отличие, свидетельствующее о наличии в системе дополнительного отталкивания. В нижней части рисунка 2.6 приведено сравнение экспериментальных ударных адиабат с результатами модельных расчетов.

При характерных для эксперимента высоких температурах и давлениях значительная часть атомов и ионов находится в возбужденных состояниях, параметр короткодействующего отталкивания для которых превосходит соответствующий параметр для атома в основном энергетическом состоянии. Это дает основание предполагать, что в условиях экспериментов [153], [32], [108], [16], [13] под влиянием окружающей среды должна происходить деформация связанных состояний и искажение их вклада в термодинамические функции сжатой плазмы.

Описание этого эффекта требует привлечения квантовомеханической модели, учитывающей воздействие окружения на связанные состояния атомов и ионов в плотной плазме. Расчет водорода в рамках простейшей модели [218], [129] показал, что влияние деформации дискретного спектра начинает проявляться при плотностях приближающихся к плотности вещества в критической точке ($\rho \sim \rho_{cr}$). В работе [58], [32] в рамках метода Хартри-Фока был проведен расчет влияния сжатия на энергетический спектр и волновые функции многоэлектронных атомов и ионов. Рассматривалась феноменологическая модель, в которой влияние окружающей среды на внутриатомные и внутриионные электроны приближенно учитывается введением эффективного потенциала

$$\Phi(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \text{при } r < r_c, \quad \text{и } \Phi(r) = \infty \text{ при } r \geq r_c. \quad (2.14)$$

Собственные функции и энергии возбуждения атомов и ионов в потенциале (2.14) вычисляются при помощи метода Хартри - Фока. Как известно в этом приближении волновая функция атома ищется в виде линейной комбинации детерминантов, составленных из одноэлектронных волновых функций:

$$\psi_{nlms}(r, \theta, \varphi) = \frac{f_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \chi(s).$$

Коэффициенты этой комбинации определяются из условия, чтобы полная волновая функция была собственной для операторов полного орбитального и спинового моментов системы. Применение вариационного принципа квантовой механики приводит к системе уравнений [157]

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2V_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \varepsilon_{nl} \right] f_{nl}(r) = \int_0^{r_c} G_{nl}(r, r') f_{nl}(r') dr' + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{nl, n'l} f_{n'l}(r), \quad (2.15)$$

где $V_{nl}(r)$ -самосогласованный потенциал, действующий на электроны. При вычислении нелокального обменного интеграла в правой части (2.15) не делается дополнительных упрощений. Недиagonальные множители $\varepsilon_{nl, n'l}$ и собственные значения ε_{nlr} определяются из условий

$$f_{nl}(0) = 0, \quad f_{nl}(r_c) = 0, \quad \int_0^{r_c} f_{nl}(r) f_{n'l}(r) dr = \delta_{nn'} \quad (2.16)$$

Второе граничное условие из (2.16) соответствует потенциалу (2.14).

Решение системы (2.15)-(2.16) [58], [34] для различных r_c дает зависимость от этого параметра статистических сумм $Q_i(T, r_c)$, используемых в химической модели при расчете состава и термодинамических функций. При заданных V и T равновесное значение r_c определяется из условия минимума свободной энергии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial r_c} \right)_{V, T} = 0, \quad \text{где } F \equiv F(\{n_j\}, V, T) = \quad (2.17)$$

$$= kT \left\{ N_e \ln \frac{n_e \Lambda_e^3}{2e} + \sum N_k \ln \frac{n_k \Lambda_k^3}{e Q_k(r_c)} \right\} + \Delta F_{Coul}(\{n_j\}, V, T) + \Delta F_{hs}(\{n_j\}, r_c, V, T)$$

$$\Delta F_{hs}(\{n_j\}, r_c, V, T) = -N_a kT f(y), \quad f(y) = y \frac{4-3y}{(1-y)^2}, \quad y = \frac{4\pi n_a r_c^3}{3} = n_a v_a, \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta p_{hs}}{n_a kT} = y f'(y) = 2y \frac{2-y}{(1-y)^3}, \quad \frac{\Delta \mu_{hs}}{kT} = f(y) + y f'(y) = y \frac{3y^2 - 9y + 8}{(1-y)^3}. \quad (2.19)$$

Свободная энергия зависит от r_c с одной стороны через статистические суммы атомов и ионов $Q_i(T, r_c)$, с другой - через поправку ΔF_{hs} , приближенно описывающую эффективное короткодействующее отталкивание связанных комплексов в приближении твердых сфер [173].

В отличие от традиционных ячеечных моделей сжатого вещества [50], [83], [87], [121], [285], [132], [163], данное приближение построено в рамках квазихимического способа описания с явным учетом поступательных степеней свободы всех сортов частиц. Подчеркнем, что в рассматриваемой модели все электроны разделены на два сорта и находятся как внутри, так и вне ячеек, а объем, занимаемый атомной или ионной ячейкой $V_i = 4\pi r_c^3/3$, составляет лишь часть среднего объема, приходящегося на ядро. В то же время в работе [209] при вычислении статистических суммы частице приписывается полный объем, приходящийся на одну частицу, а при вычислении твердосферного отталкивания в ΔF_{hs} (2.17) - объем гораздо меньший, тот начиная с которого заметно сдвигается основное состояние. В работе [174] установлено, что выбор

радиуса ячейки r_c такой, чтобы рассчитанный первый максимум радиальной функции распределения системы твердых сфер совпал с экспериментально измеренным для плотности в точке плавления, приводит для целого ряда металлов к очень близким значениям соответствующего параметра упаковки $\nu(T_{melt}) \equiv n_{melt}(4\pi r_c^3/3) \sim 0.45$. На рис. 2.7 обозначения: 1 - результаты эксперимента [13], [153], 2 - расчет для каждой экспериментальной точки удельного объема V (P_{exp}, T_{exp}) с использованием для заряженных частиц кольцевого (дебаевского) приближения в большом каноническом ансамбле [104], [30], 3, 4, 5 - расчетные изотермы $T = 16000$ К и 20000 К в приближениях: 3 - расчет с использованием псевдопотенциальной модели [65] (глубина псевдопотенциала и граница внутриатомных состояний приняты равными - $k_B T$), 4 - приближение 2 с дополнительным учетом второго и третьего вириальных коэффициентов аргона [25], 5 - расчет по модели "ограниченного атома" [33], [203], [32].

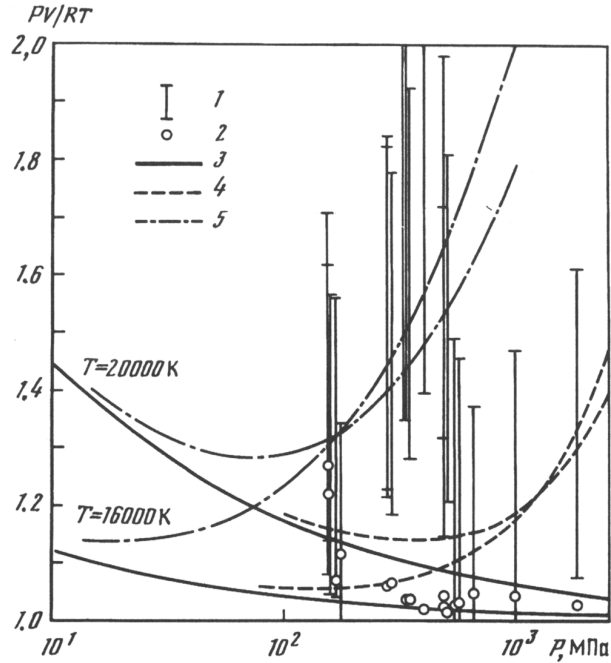


Рис. 2.7: Термическое уравнение состояния плазмы аргона в диапазоне параметров $P=1 \div 20$ kbar, $T=5000 \div 23000$ К [33]. Сравнение результатов модельных расчетов с экспериментальными данными по ударному сжатию.

Оно показывает, что полученный сдвиг адиабат Гюгонио в целом правильно отражает проявляющуюся в экспериментах на Ar и Xe тенденцию, однако несколько завышает реальную величину эффекта, зафиксированного в [32], особенно при плотностях, близких к критическим. Это, по-видимому, объясняется тем, что принятое в описанной выше модели твердосферное отталкивание переоценивает реальное отталкивание между атомами на близких расстояниях, для количественного описания которого более адекватной, по-видимому, является модель "мягких" сфер (например, [220], [273]).

Вариационная процедура, использованная в работе [32] термодинамически более последовательна. Дополненная стандартной техникой расчета термодинамического равновесия [30] эта процедура была использована в [32] для вычисления ударных адиабат аргона. Сравнение этих результатов с экспериментальными данными приведено на рис. 2.7.

В работе [32] самосогласованная вариационная процедура для Ar была реализована не полностью. В нее были вовлечены лишь атомные составляющие полной зависимости свободной энергии от положения граничного радиуса r_c разделяющего по координатному признаку свободные и связанные состояния. Ввиду этого результирующий эффект сказывался прежде всего при низких степенях ионизации. В свою очередь, в реализованной в работе [65] псевдопотенциальной модели основной эффект был учтен, напротив, лишь для свободных зарядов. Для калорического УРС цезия в диапазоне параметров, перекрытом в эксперименте на подогреваемой ударной трубе [16], [108] был проведен расчет, соединяющий оба указанных выше подхода. Соответствие данных расчета и эксперимента в калорическом УРС цезия свидетельствует о важности специфического для химической модели эффекта, которому уделено внимание в обоих подходах - явного ограничения фазового объема, отведенного по определению для реализации связанных состояний со-

ставных частиц. Вместе с тем следует отметить, что приближение твердой стенки (граничное условие "скорлупы" (2.16) моделирующее в потенциале (2.14) действие плотного плазменного окружения на связанные состояния с одной стороны, и описываемая поправкой Карнахана - Старлинга (2.18) взаимная "непроницаемость" свободных комплексов, с другой, - слишком грубы и качественны. В результате этого суммарное эф-

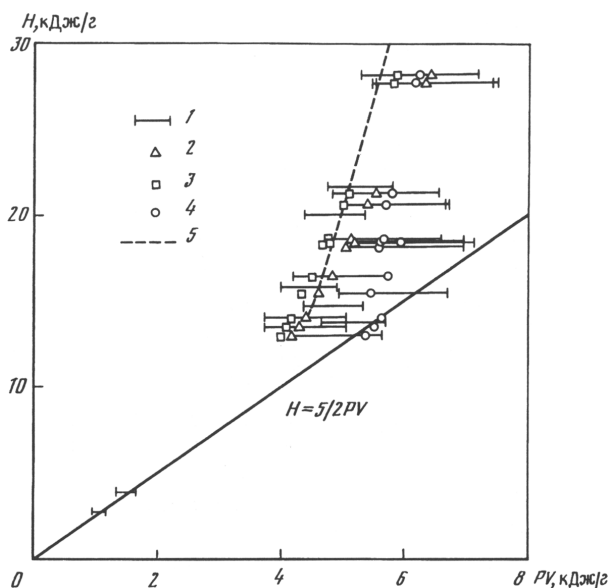


Рис. 2.8: Калорическое уравнение состояния плазмы аргона. Сравнение экспериментальных данных по ударному сжатию с результатами модельных расчетов [33]: 1 - результаты эксперимента [56], [61], 2, 3, 4 - расчет для каждой экспериментальной точки удельного объема $V(P_{exp}, H_{exp})$ в следующих приближениях: 2 - по псевдопотенциальной модели [65] (глубина псевдопотенциала и граница внутриатомных состояний приняты равными - $k_B T$), 3 - расчет с использованием для заряженных частиц кольцевого приближения в большом каноническом ансамбле [104], [30], 4 - модель "ограниченного атома" [33], [203], [32], 5 - расчетная изотерма $T = 20000\text{K}$ с использованием модифицированной псевдопотенциальной модели [65].

эффективное отталкивание в модели оказывается завышенным. Это сказывается на термическом УРС как Ar так и Cs , где использование МОА приводит при экстраполяции модели в область высоких плотностей к завышенным давлениям. Это позволяет описать часть полученных для аргона измерений температуры [153], [13] (См.рис. 2.7) и Главу 4 в работе [33]).

Однако это не может воспроизвести результаты температурных измерений полностью. Следовательно дальнейшие усилия по усовершенствованию модели ограниченного атома должны быть направлены на переход к более реалистичным моделям эффективных внутри- и внеатомных потенциалов химической модели.

Следует отметить, что приведенные на рис. 2.7 результаты прямого измерения термического уравнения состояния аргона [153], [13] имели недостаточно высокую точность, в результате чего главным содержательным результатом этих экспериментов прежде всего следует считать фиксацию общей качественной тенденции - заметного влияния дополнительных механизмов отталкивания, не учтенных в большинстве моделей, используемых в прикладных расчетах. Тот же вывод независимо следует из анализа результатов измерения калорического уравнения состояния аргона, осуществленных в тех же экспериментах [153], [13] параллельно с измерением термического уравнения состояния. Результаты сравнения теории и эксперимента для всей совокупности данных, полученных в [153], [13], приведены на рис. 2.8. Сравнение отчетливо демонстрирует общий сдвиг экспериментальных данных в сравнении с результатами расчета. В данных координатах такой сдвиг может быть воспроизведен, как совместный результирующий эффект отсутствия вклада возбужденных состояний и отсутствия традиционных притягивательных по своему характеру кулоновских поправок [33], [63].

2.3 Ударные адиабаты пористых металлов (Ni, Fe, Cu)

Описанная выше полная вариационная процедура, явно учитывающая особенность химической модели вещества в приложении к области высоких плотностей - ограничение фазового объема, отведенного по определению для реализации связанных состояний составных частиц - достаточно сложна и громоздка в формальном отношении. для проведения предварительной проверки экстраполяционных возможностей химической модели в области высоких и сверхвысоких плотностей было сочтено целесообразным использовать упрощенный вариант, качественно отражающий основные особенности полной вариационной процедуры реализации модели ограниченного атома. Такой вариант [35], [37], [39], [212], [38] был использован для исследования важного с физической точки зрения диапазона температур и давлений, соответствующего плотностям промежуточным между случаями разреженной газовой плазмы с одной стороны, и нормального или даже сжатого состояния вещества, с другой. В использованной в [203] образной терминологии эта область соответствует предполагаемому положению, "дна" так называемое "долины неидеальности", и экспериментально достигается при ударном сжатии пористых образцов конденсированного вещества (см.рис. 2.1, 2.2). В этом упрощенном варианте модели были использованы следующие составляющие полного термодинамического приближения:

- Свободная энергия квазинейтральной смеси электронов, ионов и атомов может была записана в виде вклада идеально-газовой компоненты и члена, ответственного

за межчастичное взаимодействие

$$F \equiv F_i^0 + F_e^0 + F_{ii,ie,ee,\dots}^{int}. \quad (2.20)$$

Предполагалось, что атомы и ионы подчиняются бoльцмановской статистике, а их вклад имеет стандартный идеальногоазовый вид 2.1:

- Электроны рассматривались как частично вырожденный идеальный Ферми-газ:

$$F_e^0 = 2VkT\pi^{-1/2}\bar{\lambda}_e^{-3} \left[(\mu_e/kT)I_{1/2}(\mu_e/kT) - (2/3)I_{3/2}(\mu_e/kT) \right], \quad (2.21)$$

$$\frac{p_e^0}{n_e kT} = \frac{2}{3} \frac{I_{3/2}(\mu_e/kT)}{I_{1/2}(\mu_e/kT)}. \quad (2.22)$$

Электронная плотность n_e и химический потенциал μ_e связаны соотношением

$$n_e \bar{\lambda}_e^{-3} = 2\pi^{-1/2} I_{1/2}(\mu_e/kT), \quad I_t(x) = \int_0^\infty \frac{y^t dy}{[1 + \exp(y - t)]}. \quad (2.23)$$

Учет эффектов электронного вырождения весьма важен в этой области фазовой диаграммы, так как параметр вырождения $n_e \bar{\lambda}_e^{-3}$ может достигать нескольких единиц.

Кулоновское взаимодействие учитывалось в рамках модифицированного дебаевского приближения в большом каноническом ансамбле [104], [30]:

$$\frac{\Omega}{VkT} \equiv \frac{F - \sum N_j \mu_j}{VkT} \equiv \frac{p}{kT} = \sum_\alpha n_\alpha - \frac{\tilde{k}_D^3}{24\pi} = \sum_\alpha \left[n_\alpha - \frac{\tilde{\Gamma}_D}{6} \frac{n_\alpha z_\alpha^2}{1 + z_\alpha^2 \frac{\tilde{\Gamma}_D}{2}} \right] \quad (2.24)$$

где выраженный через активности кулоновский параметр неидеальности $\tilde{\Gamma}_D$ определяется из уравнения:

$$\tilde{\Gamma}_D^2 \equiv \left(\frac{e^2}{kT \tilde{r}_D} \right)^2 = 4\pi \left(\frac{e^2}{kT} \right)^3 \sum_\alpha \frac{n_\alpha z_\alpha^2}{1 + z_\alpha^2 \frac{\tilde{\Gamma}_D}{2}} \quad (2.25)$$

Здесь \tilde{r}_D - параметр экранирования, выраженный через активности. Существенно, что параметр неидеальности $\tilde{\Gamma}_D$ отличается (всегда меньше) от традиционного дебаевского параметра неидеальности $\Gamma_D = [4\pi(e^2/kT)^3 \sum n_\alpha z_\alpha^2]^{1/2}$.

Приближение (2.24), (2.25) эквивалентно классическому приближению Дебая-Хюккеля в пределе ($\Gamma \Rightarrow 0$), но термодинамически устойчиво [63] (см. часть 7.3) при любых сжатиях плазмы (матрица $||\partial \mu_k / \partial n_i||$ положительно определена при любых параметрах).

- Связанные состояния ограничивались на основном состоянии. При этом использовались невозмущенные значения энергий изолированного атомов. Их эффективный сдвиг (как целого) под действием плотного плазменного окружения выступает под видом межчастичного взаимодействия. Уширение под действием интенсивных плазменных микрополей не учитывалось.
- Учитывалось короткодействующее отталкивание атом-атом и ион-ион. Вследствие высокой плотности эффект перекрывания электронных оболочек атомов и ионов ведет к появлению отталкивания тяжелых частиц на коротких расстояниях, что описывалось в рамках приближения смеси твердых сфер (так называемое формула Мансури) [249], [234]:

$$\frac{\Delta F_{HS}}{\sum_i n_i kT} \equiv f_{HS}(\nu) = X \frac{\nu}{(1 - \nu)^2} + 3Y \frac{\nu}{1 - \nu} + (X - 1) \ln(1 - \nu), \quad (2.26)$$

$$\nu \equiv \frac{4\pi}{3} n \bar{r}^3, \quad X = (\bar{r}^2)^3 (\bar{r}^3)^{-2}, \quad Y = \bar{r}^2 \bar{r}^1 (\bar{r}^3)^{-1}, \quad \bar{r}^k = \frac{\sum_i n_i r_i^k}{\sum n_i}, \quad k = 1, 2, 3. \quad (2.27)$$

Этому соответствуют вклады в давление, энергию и химический потенциал системы:

$$\frac{\Delta p_{HS}}{\sum_i n_i kT} = \frac{\partial f_{HS}(\nu)}{\partial \nu}, \quad \Delta U_{HS} \equiv 0, \quad \frac{\Delta \mu_i}{kT} = f_{HS}(\nu) + \sum_j n_j \frac{\partial f_{HS}(\nu)}{\partial n_i}. \quad (2.28)$$

Дополнительное притяжение

Вычисления в рамках приближения (2.20)-(2.28) демонстрируют вполне приемлемое согласие с экспериментальными ударными адиабатами металлов при больших скоростях ударных волн. Учет короткодействующего отталкивания весьма важен и существенно улучшает это согласие. Но в ограниченной области фазовой диаграммы не существует набора радиусов r_i , который позволил бы описать экспериментальные данные в рамках указанного приближения. Это объясняется тем, что (2.20)-(2.28) не содержит механизма, учитывающего энергию связи, ответственной за существование конденсированного состояния вещества. Этот эффект учитывался включением дополнительного притяжения, которое учитывалось в виде следующих эффективных поправок:

$$\Delta F = \Delta U = -A \left(\sum N_i \right)^{1+\delta} \cdot V^{-\delta}, \quad \Delta p = \delta \left(\frac{\Delta U}{V} \right),$$

$$\Delta \mu_i = -1(1 + \delta) V^{-\delta} \left(\sum N_i \right)^{\delta} \quad A, \delta = const. \quad (2.29)$$

В приближении (2.29) суммирование производится либо для атомов, либо по всем атомам и ионам.

С использованием описанного выше упрощенного варианта теоретической модели были рассчитаны параметры ударного сжатия пористых образцов ряда металлов. Оказалось, что наиболее благоприятным для приложения химической модели окажутся случаи металлов, где в экспериментах удавалось достичь ударного сжатия образцов с максимально высокими пористостями, и соответственно с минимальными плотностями, доступными при сжатии конденсированных образцов. Поэтому особое внимание было уделено экспериментам с плазмой никеля и меди [133]. Также были проведены расчеты параметров ударного сжатия пористого железа и свинца [133].

Для практической реализации расчетов с использованием указанной выше модели необходимо решить вопрос выбора входящих в модель величин "собственных объемов" - размеров всех частиц, прежде всего атомов (молекул) и ионов различной кратности, которые должны выступать в упрощенном варианте модели взамен полной вариационной процедуры. В расчетах [39], [212], [38] использовались два подхода. В первом использовались результаты проделанных в работе [35] расчетов методом Хартри-Фока энергии основного состояния ионов меди $Cu^{+2} \div Cu^{+7}$ в условиях ограниченной ячейки. Эти расчеты показали, что для каждой кратности иона его энергия, рассчитанная в потенциале (2.14) (ион в "скорлупе") начинает резко возрастать при сжатии, начиная с некоторого, различного вообще говоря для разной кратности иона, расстояния. При этом величина так определяемого собственного размера монотонно падает с ростом кратности ионизации иона, так что отношение соответствующих размеров сохраняется приблизительно постоянным.

$$\frac{r_c^{(z+1)}}{r_c^{(z)}} \cong const < 1. \quad (2.30)$$

Экстраполяция этого отношения (2.30) на атом и первый ион меди позволяет связать радиусы всех ионов с одним опорным размером, в качестве которого в данной модели выступает радиус атома. Выбор этой центральной величины оказывается чрезвычайно важным и определяющим для результатов всех последующих термодинамических расчетов (см [35], [36]). Ввиду этого обстоятельства для выбора опорного размера в работах [39] использовался полуфеноменологический подход [174]. В соответствии с ним наилучшим с точки зрения воспроизведения экспериментально измеренного структурного фактора жидкого металла в точке плавления оказался размер, обеспечивающий приблизительно одинаковое для всех металлов значение для так называемое параметра упаковки - безразмерной плотности системы твердых шаров, используемых для описания короткодействующего отталкивания,

$$\nu^* \equiv n \left(\frac{4\pi}{3r_c^3} \right) \cong 0.5. \quad (2.31)$$

Это условие было использовано для определения атомных радиусов r_c металлов по величинам их известной нормальной плотности. Это дало для Cu, Ni, Al, Pb и Fe следующие значения радиусов:

Металл	Cu	Ni	Al	Pb	Fe
$r_c(\text{a.e.})$	2.00	2.00	2.27	2.80	2.05

На рис. 2.9 приведены результаты расчетов параметров ударных адиабат пористой меди.

Наряду с описанной выше процедурой выбора собственных размеров тяжелых частиц, представляется целесообразным проверить возможности значительно более простого и удобного в прикладном отношении приближения, использующего легко доступную индивидуальную информацию, уже включенную в расчеты химической модели - совокупность потенциалов ионизации атома и ионов. Точнее, для определения отношения собственных размеров атома и ионов используются отношения величин размеров так называемое "классически доступных областей" [106], [105], отвечающих простому соотношению. Величина же опорного радиуса "атома" как и прежде определялась из соотношения отвечающего правилу Ашкрофта-Лекнера [174].

По сравнению с предыдущей процедурой совокупность определенных таким образом радиусов, как-правило, также представляет из себя монотонно убывающую последовательность, однако с заметными осцилляциями. Они в какой-то степени отражают индивидуальную оболочечную структуру каждого элемента. Для Ni, Cu, Pb, Al и Fe такой подход дает следующую последовательность радиусов (в атомных единицах), представленную в таблице "Эффективные размеры атома и ионов металлов в рамках "нулевого варианта" химической модели плазмы (1.30)-(1.33) при ее экстраполяции в область плотной плазмы" $Z^{(i+1)}e^2/r_c^{(i)} = I^{(i)}$.

$Z^{(i)}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu	2.00	1.700	1.55	1.40	1.25	1.10	0.95	0.8					
Ni	2.00	1.684	1.27	1.10	1.00	0.84	0.80						
Pb	2.80	2.800	1.96	1.96	75	1.60							
Al	2.27	1.45	1.25	1.10	1.00	0.92	0.84	0.78	0.71	0.61	0.5	0.2	0.1
Fe	2.27	2.00	1.58	1.18	1.075	0.978	0.904						

Результаты расчета параметров пористых ударных адиабат железа и никеля, рассчитанных с использованием приведенных выше "собственных размеров", приведенных

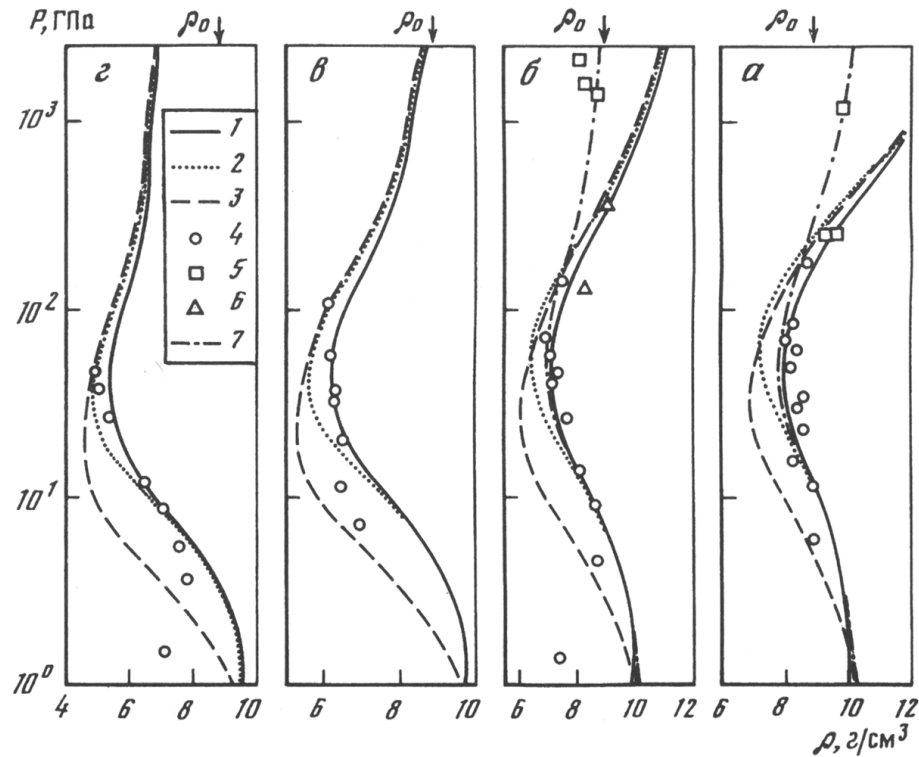


Рис. 2.9: Ударные адиабаты пористой меди. Сравнение экспериментальных данных с результатами приближенных расчетов. (а) $m \equiv \rho_0/\rho_{00} = 3$, 1 - расчет согласно (28-38), суммирование в (38) по всем тяжелым частицам, 2 - то же, но суммирование только по атомам, 3 - "металлический" тип связи ($\delta = 1/3$), суммирование по всем тяжелым частицам, 4 - экспериментальные данные [57], 5 - экспериментальные данные [92], 6 - расчет по модели (26-36) с измененными радиусами атома и ионов: r_c (атом) = 2.0 а.е., $R_C(Cu^{+1} \div Cu^{+3}) = 1.75$ а.е. (б) $m = 4$. 1 - 5 - то же, что и в а), 6 - экспериментальные данные [94], (с) и (д) - $m = 5.5$ и $m = 7.2$

в таблице "Эффективные размеры атома и ионов металлов", представлены на рис. 2.10 и 2.11. На рис. 2.12 отдельно проиллюстрировано влияние разных составляющих принятого варианта химической модели на положение окончательной ударной адиабаты на примере адиабаты никеля с пористостью $m = 10$.

Проведенное сравнение демонстрирует прежде всего два важных факта:

- Ключевым условием для достижения даже примерного соответствия результатов расчета с данными эксперимента в области высоких давлений является учет интенсивного короткодействующего отталкивания атома и ионов на близких расстояниях, в отсутствие которого химическая модель заметно переоценивает значения плотности, достигаемые в ударном сжатии.
- В отсутствие члена (2.29), эффективно учитывающего механизм, обеспечивающий энергию связи металла, рассматриваемая химическая модель не описывает область пониженных давлений на ударной адиабате ни при каком выборе радиусов атома и ионов. Ввиду полуфеноменологического характера поправочных членов (2.29) представленный вариант химической модели в этой области пониженных давлений имеет характер экстраполяционного уравнения состояния.

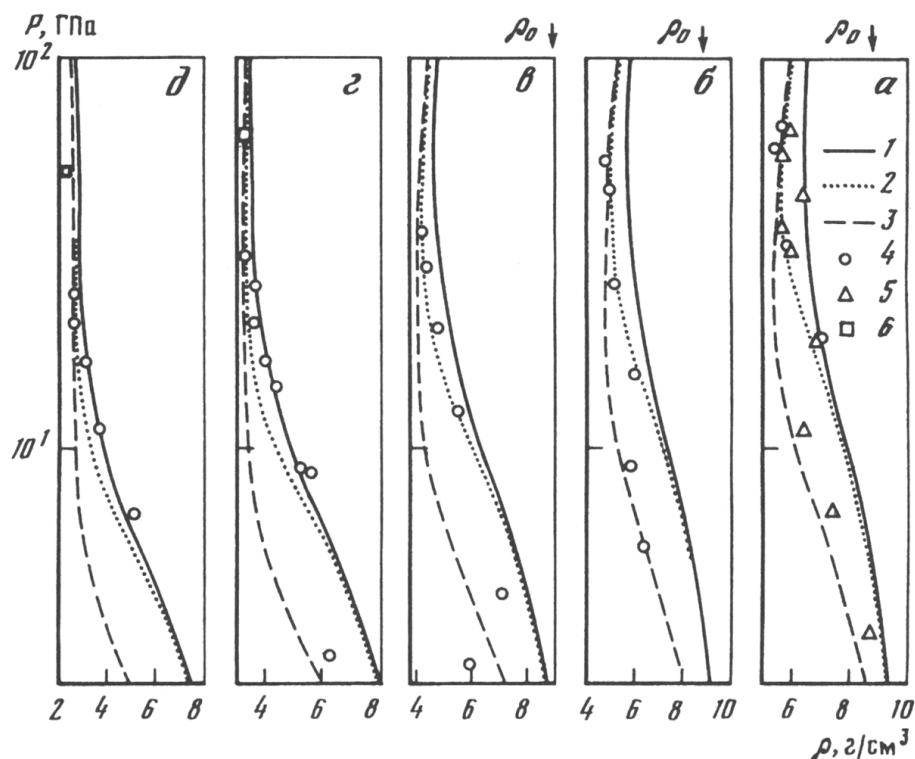


Рис. 2.10: Ударные адиабаты высокопористого никеля ($m = 5, 7, 10, 15, 20$) [212]. а) $m \equiv \rho_0/\rho_{00} = 5.45$. 1 - расчет согласно (28-38), суммирование в (38) по всем тяжелым частицам, 2 - то же, но суммирование только по атомам, 3 - "металлический" тип связи ($\delta = 1/3$), суммирование по всем тяжелым частицам, 4 - экспериментальные данные [142] [143], $m = 5.62$, б) $m = 7.2$ в) $m = 10$ д) $m = 15$ е) $m = 20$, 5 - последние экспериментальные данные [40].

В целом сравнение расчетных и экспериментальных данных для никеля и меди показывает, что используя это предельно упрощенное приближение, химическая модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные по ударному сжатию образцов достаточно высокой пористости. Причем, как и ранее, экстраполяционные возможности химической модели при одних и тех же давлениях постепенно ухудшаются по мере продвижения в область адиабат меньшей пористости и соответственно более высоких плотностей.

Подтверждением этого является тот факт, что среди приведенных на рис. 1.10 результатов две экс-

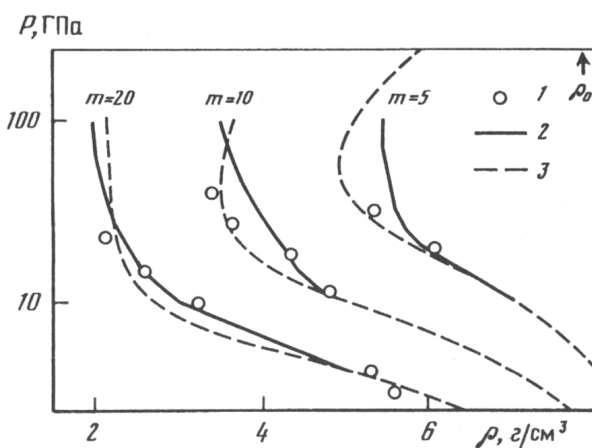


Рис. 2.11: Экстраполяция модифицированной псевдопотенциальной модели [65] в область плотной плазмы. Ударные адиабаты сверхпористого железа ($m = 5, 10, 20$) [214]. 1 - экспериментальные данные [40]; 2 - расчет в "нулевом приближении" обобщенной химической модели плазмы (28)-(38); 3 - расчет с использованием модифицированной псевдопотенциальной модели 2.5-2.13 [42]. Стрелка - нормальная плотность железа.

периментальные точки, соответствующие максимальным давлениям на адиабатах с $m = 15$ и $m = 20$ были опубликованы [40] после проведения основной процедуры расчета ударных адиабат пористого никеля, результаты которых представлены на рис. 1.10. Хорошее совпадение новых данных с результатами ранее проведенных расчетов служит дополнительным доказательством правильности исходных предположений, заложенных в процедуру расчета пол обобщенной химической модели с целью расширения ее экстраполяционных возможностей. Следует подчеркнуть, что полученные дополнительно обсуждаемые экспериментальные данные соответствуют не только максимальным (для данного диапазона пористости никеля) давлениям ($p \sim 50$ ГПа) но и, согласно настоящим расчетам, максимальным среди экспериментально достигнутым (для ударно сжатой плазмы никеля) температурам и степеням ионизации. Это иллюстрируется в таблицах 2.1 и 2.2, где помимо экспериментальных данных приведен набор расчетных термодинамических характеристик, соответствующих экспериментально достигнутой области фазовой диаграммы никеля.

Сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных термодинамических характеристик плазмы никеля, полученной ударным сжатием сверхпористых образцов никеля ($m \equiv \rho_0/\rho_{00} = 15$ и 20)[214], где используются обозначения: D, U - волновая и массовая скорости, p, ρ, H, S - давление, плотность, удельная энтальпия и энтропия никеля, a - скорость звука, X_i - равновесный ионный состав плазмы, $\Gamma \equiv e^2/kTR_D$ - параметр неидеальности, $\lambda_e^2 \equiv h^2/2\pi m_e kT$ - тепловая длина волны де-Бройля, $Gr \equiv [\rho(\partial H/\partial p)_p - 1]^{-1}$ - параметр Грюнайзена.

	$D, km/s$	$U, m/s$	$p, kbar$	$\rho, g/cc$	$H, kJ/g$	T, K	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
Эксп-т [40]	11.5	9.36	637	3.18	56.65	-	-	-
Теория 2.5-2.13	11.5	9.33	637	3.08	56.97	53300	7.1	1.49
	X_e	X_a	X_+	X_{+2}	X_{+3}	$a, km/s$		$S, J/gK$
	0.583	0.094	0.064	0.254	0.003	6.32	0.58	3.922

Таблица 2.1: $Ni(\rho_{00} = 0.592g/cc; m = 15)$

	$D, km/s$	$U, m/s$	$p, kbar$	$\rho, g/cc$	$H, kJ/g$	T, K	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
Эксп-т [40]	11.9	9.74	516	2.42	61.6	-	-	-
Теория 2.5-2.13	11.9	9.76	516	2.48	61.3	54000	6.4	1.24
	X_e	X_a	X_{+1}	X_{+2}	X_{+3}	$a, km/s$		$S, J/gK$
	0.596	0.076	0.061	0.263	0.003	6.23	0.52	4.075

Таблица 2.2: $Ni(\rho_{00} = 0.444g/cc; m = 20)$

Продланное сравнение экспериментальных и расчетных данных позволяет сделать вывод, что обсуждаемая химическая модель вещества является достаточно гибкой и обладает вполне приемлемыми экстраполяционными свойствами для описания параметров ударного сжатия вещества в широком диапазоне параметров. Помимо традиционной области применимости химической модели - области достаточно разреженной "газовой" плазмы - он включает в себя также и перекрываемую в динамических экспериментах область так называемое расширенных металлов. Следует подчеркнуть, что, как показывает детальное сравнение расчетных и экспериментальных данных, ключевую роль при этом играет включение в исходную химическую модель плазмы эффекта короткодействующего отталкивания тяжелых частиц.

На важную роль этого эффекта, описываемого в приближении твердых сфер, было обращено внимание в работе [35]. В дальнейшем близкое по смыслу утверждение делалось в работе [123] в отношении использования приближения твердых сфер для вычисления вклада ядер в традиционной ячеечной модели ударно-сжатого вещества. Плодотворным также является использование приближения твердых сфер при экстраполяции химической модели для описания плотной СНП традиционной для астрофизических приложений плотной водород-гелиевой плазмы [234]. Следует подчеркнуть, что как уже говорилось ранее удовлетворительное описание калорического уравнения состояния не гарантирует адекватного описания термического УРС, а также воспроизведения структурных характеристик вещества, в первую очередь равновесного состава.

На рис. 2.12 представлено влияние различных каналов неидеальности на положение адиабаты [212]. 1 - экспериментальные данные [212], 2-9 - модельные расчеты. 2 - приближение идеальной плазмы с атомами и ионами в основном состоянии ("приближение САХА"), 3 - то же с дополнительным учетом кулоновской поправки (3)-(6), 4 - то же что и 3 с расчетом атомных и ионных статистических сумм в приближении Планка-Бриллюэна-Ларкина, 5, 6, 7 - то же, что и 2 с дополнительным учетом короткодействующего отталкивания в приближении смеси твердых сфер (7)-(9), 8 - то же, что и 2 с учетом дополнительного короткодействующего притяжения в приближении (1-12) 8 - с $\delta = 1$, только для атомов, 9 - то же (8) с диаметрами атома и ионов увеличенными на 20%.

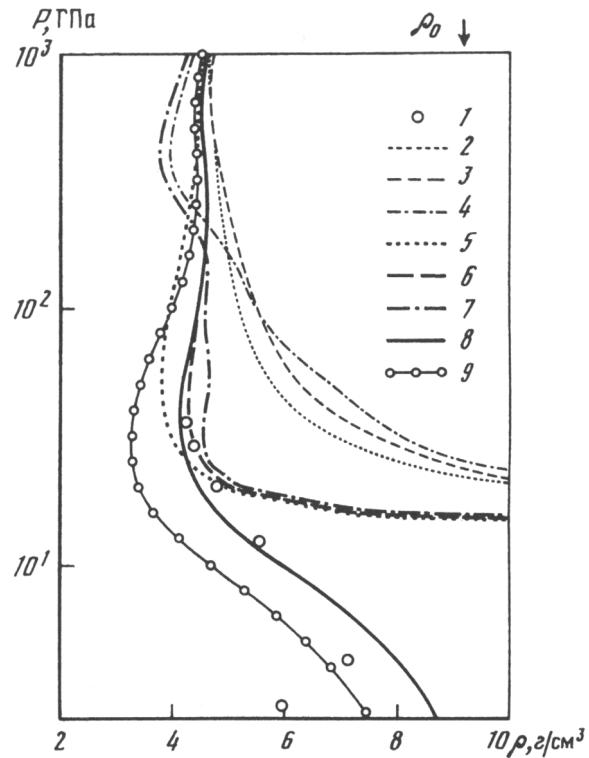


Рис. 2.12: Влияние различных каналов неидеальности на положение ударной адиабаты плазмы никеля ($m = 10$). Ударная адиабата пористого никеля ($m \equiv \rho_{00}/\rho_0 = 10$)

2.4 Термодинамика экстремально сжатых металлов (Al, Ni, Fe, Cu)

Условия применимости обсуждаемого модернизированного варианта химической модели тем лучше, чем меньше плотность вещества при одной и той же температуре (давлении). Существует, однако, другой предел, когда указанная модификация химической модели позволяет достичь удовлетворительных результатов. Он соответствует условиям сверхсильных сжатий, т.е. области предельно высоких степеней нагрева (температур). Такие условия достигаются в экспериментах [21] со сверхмощными ударными волнами. В этих опытах достигнуты рекордно высокие давления (4 Гбар), температуры ($1 - 7 \cdot 10^6$

К), удельные плотности энергии ($5 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4$ кДж/г) в алюминии, сжатом в 4-5 раз по сравнению с кристаллографической плотностью. Вследствие крайне высоких температур в условиях эксперимента [21] вещество оказывается в многократно ионизованном состоянии, так что основными механизмами межчастичного взаимодействия (неидеальности) являются кулоновское взаимодействие зарядов и короткодействующее отталкивание ионов на малых расстояния [35] на фоне относительно небольшого вклада от вырождения электронов ($n_e \lambda_e^3 \sim 1$).

В работе [35] в качестве радиуса r_c принималось среднее, не зависящее от температуры и плотности значение, одинаковое для любой кратности ионизации. Для описания поведения вещества в широкой области температур и давлений (10 - 4000 Мбар) необходимо учитывать зависимость радиуса ионов от параметров плазмы. Такая зависимость обусловлена последовательной ионизацией электронных оболочек атома с ростом температуры, увеличением кратности ионов и соответствующим уменьшением характерного размера тяжелых частиц.

Для оценки соотношения между радиусами ионов различной кратности были проведены расчеты электронной структуры основных и нескольких низколежащих возбужденных состояний атома и всех ионов $AlI - AlXIII$ методом Хартри-Фока [203], [206]. Расчет ударных адиабат сильно сжатой меди [35] показал, что наилучшее описание достигается при радиусах, несколько меньших, чем радиусы, при которых происходит ионизация соответствующей атомной структуры за счет сжатия. При описании ударно-сжатой плазмы алюминия приняты радиусы ионов (в атомных единицах), приведенные в таблице "Эффективные радиусы ионов алюминия согласно результатам работы [206]" :

N иона	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$r_c^{(i)}$	2.27	1.45	1.25	1.10	1.00	0.92	0.84	0.78	0.71	0.61	0.50	0.20	0.10

Зависимость $r_c^{(i)}$ от кратности ионизации определяет характерный вид конфигурационной части поправок к химическим потенциалам атома и ионов (2.28), которому соответствует принципиальный сдвиг в сторону большей кратности ионизации по сравнению с [35], где полагалось $r_c^{(i)} = r_c = const$.

Анализ и сопоставление влияния на вид рассчитанных ударных адиабат различных значений $r_c^{(i)}$ (при $r_c^{(i)} = r_c = const$) и других плазменных эффектов показывает [36], что как и в условиях [35], в случае плазмы алюминия ультравысоких параметров наиболее существенным оказывается вклад короткодействующего отталкивания. Вариации $r_c^{(i)}$ в пределах 10 - 20 % радикальным образом влияют на вид ударной адиабаты [36], в то время как эффекты, связанные с электронным возбуждением и вырождением электронов, как и в [35], вносят существенно меньший вклад в суммарные термодинамические величины. Параметр плазменной неидеальности $\Gamma_D \cong 1$, вследствие чего использовалось дебаевское приближение в большом каноническом ансамбле для описания кулоновских эффектов.

На рис. 2.13 представлено сравнение экспериментальных данных [21], [5], [131] и расчетов по моделям [132], [121], [82] с расчетами по предлагаемой модели, учитывающей взаимодействие заряженных частиц, эффекты вырождения электронов, электронное возбуждение и короткодействующее отталкивание ионов.

Отметим, что учет короткодействующего отталкивания ионов на основе модели твердых сфер (2.18)-(2.19) также позволил добиться существенно лучшего описания ударных адиабат алюминия и в рамках модифицированной модели Хартри - Фока -

Слэтера [124].

Таким образом, можно предположить, что в рассмотренной области ультравысоких давлений и температур плазмы конкретный способ описания электронов в атомных ячейках оказывается для термодинамики сравнимым или даже менее существенным по сравнению с учетом отталкивания ионов на близких расстояниях.

Попытки экстраполяции химической модели на область экстремальных сжатий (т.е. ультравысоких давлений и температур (предпринимались помимо алюминия также и для плазмы железа [214] и никеля [142]. В случае железа использовался модифицированный вариант псевдопотенциальной модели, описанный в разделе 7.2.4, обобщенный на случай многократной ионизации. Учитывая высокий уровень плотностей, достигнутый при сверхсильном ударном сжатии железа, указанный выше учет кулоновской неидеальности сочетался с ограничением связанных состояний многократно ионизованных ионов железа на среднем расстоянии между тяжелыми частицами. Результаты расчета, представленные на рис. 2.14.

Рис. 2.15 демонстрирует удовлетворительное согласие с экспериментальными данными различных авторов. Следует подчеркнуть, что в терминах химической модели совокупность описываемых состояний плазмы железа занимает диапазон от сильно- до слабонеидеальной плазмы с переменной степенью ионизации, вырождения электронов и заметным диапазоном температур. Это иллюстрируется в таблице 2.3, где представлена последовательность значений некоторых термодинамических параметров и безразмерных критериев, реализуемая

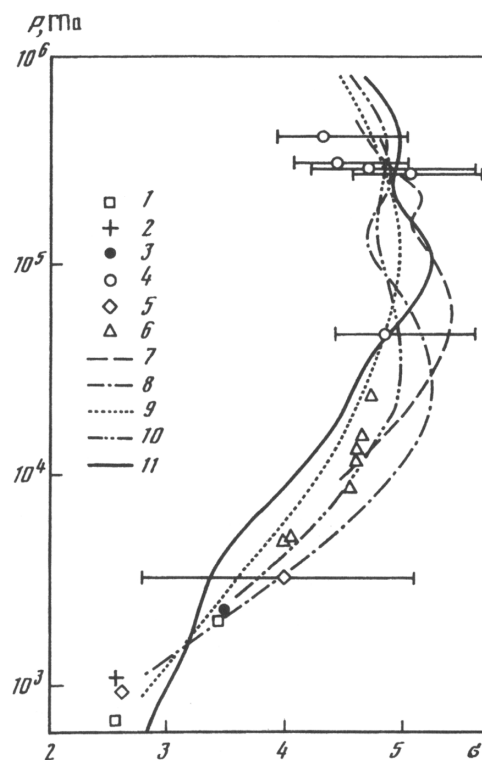


Рис. 2.13: Ударная адиабата сплошного алюминия ($m = 1.0$) в области экстремальных сжатий. Экспериментальные данные: 1 - [82], 2 - [11] [65], 3 - RRY83, 4 - [21], 5 - [131], 6 - [5], Расчетные данные: 7 - INFERNO [300], 8 - МХФС [121], 9 - ТФПК [83], 10 - ССП [132], 11 - данные настоящего расчета в модели ограниченного атома согласно (28-38)

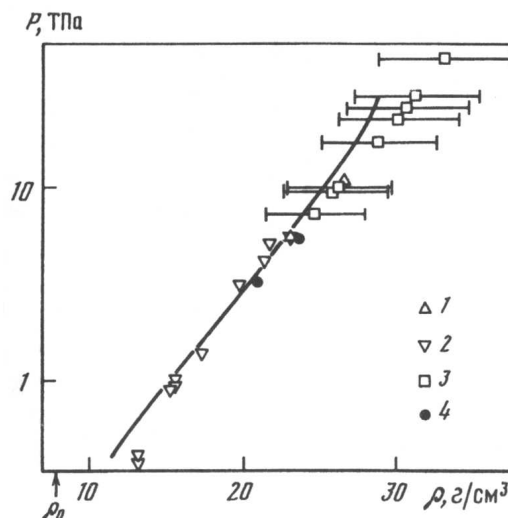


Рис. 2.14: Динамическая сжимаемость плазмы железа [214]: 1 - [7], 2 - [143], 3 - [7]. Сплошная линия - результаты расчета 2.2.1

в рассматриваемом интервале адиабаты Гюгонио.

p , ГПа	T , $10^3 K$	H , кДж/г	S , Дж/г K	a , км/с	$\alpha \equiv n_e/(\sum n_i)$	Γ_D	$n_e \lambda_e^3$
10^3	37	89.2	2.480	13.1	1.7	48	21
$3 \cdot 10^3$	109	258	3.687	17.4	2.8	11	6.9
10^4	350	828	4.887	28	4.3	3.0	2.3
$5 \cdot 10^4$	1440	4028	7.311	55.8	6.7	0.6	0.5

Таблица 2.3: Термодинамические характеристики экстремально сжатой плазмы железа ($\rho_0 = 8.88 \text{ г/см}^3$, $m = 1$), рассчитанные с использованием модифицированного варианта псевдопотенциальной модели 2.2.1. Обозначения: p, ρ, H, S - давление, температура, удельная энтальпия и энтропия, a - скорость звука, α - суммарная степень ионизации плазмы железа, Γ_D - параметр неидеальности, λ_e - тепловая длина волны де-Бройля (рис. из [214])

Удовлетворительное описание сплошных ударных адиабат металлов при помощи химической модели может быть достигнуто не только в области сверхвысоких нагревов и сжатий, как это происходит в описанном выше случае алюминия. Расчеты, проведенные для случая сплошной ударной адиабаты никеля, при тех же предположениях, что использовались для описания его высокопористых ударных адиабат (2.19), показал удовлетворительное согласие [212] с результатами многочисленных измерений. Делая такой вывод, следует учесть, что обсуждаемые расчеты для никеля проводились без использования подгонки соответствующих радиусов (2.29) атома и ионов никеля.

2.5 Термодинамика экстремально сжатого водорода и дейтерия

Теплофизические свойства плотного водорода - традиционный объект интереса в теоретической и экспериментальной физике. Помимо непреходящего прикладного значения в астрофизике, теплофизика водорода исключительно важна в космических приложениях и в перспективных энергоустройствах [62], [33]. Помимо этого теплофизика водорода (дейтерия, трития) играет важную методическую роль полигона для проверки достоинств и недостатков теоретических моделей. Две взаимосвязанные проблемы - металлизация с ростом плотности и свойства гипотетического "плазменного фазового перехода" (ПФП) - традиционно лидируют в качестве объектов экспериментальных и теоретических исследований. Сегодня существует большое количество работ, посвященных проблеме водорода. Особую роль среди них занимают исходящие из первых принципов подходы, претендующие на роль "численного эксперимента".

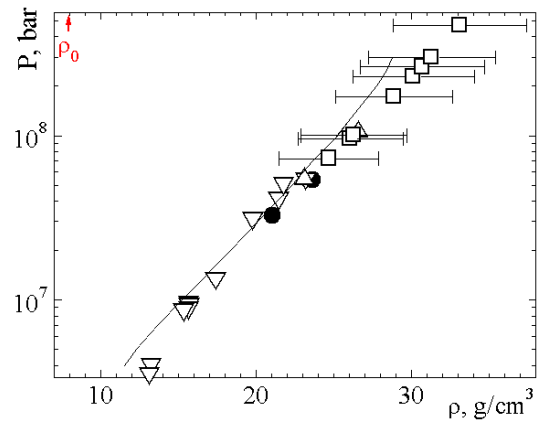


Рис. 2.15: Экстраполяция модели [65] в область экстремально сжатой плазмы. Ударная адиабата плазмы железа ($m = 1$) [214]. Экстраполяция химической модели [214]. Обозначения - как на рис. 2.14, стрелка - нормальная плотность железа).

Особую роль среди них занимают исходящие из первых принципов подходы, претендующие на роль "численного эксперимента".

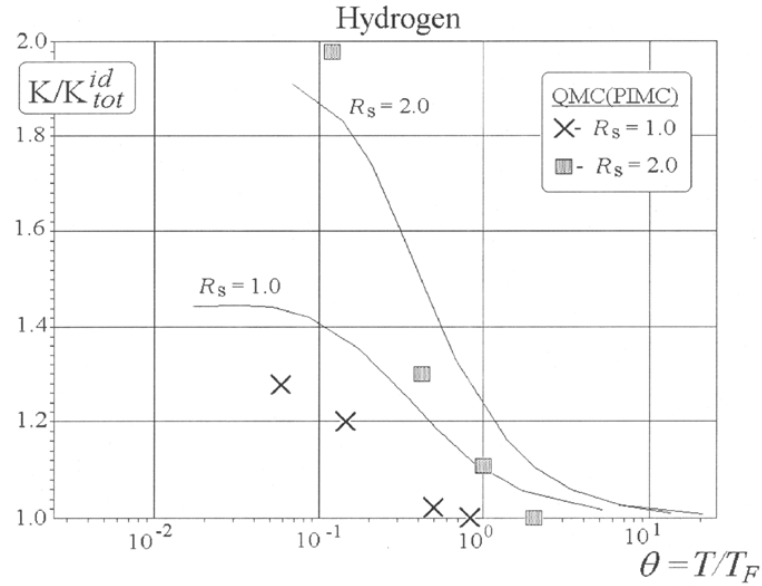


Рис. 2.16: Отклонение средней кинетической энергии, K , плазмы водорода, отнесенной к идеально-газовой величине, K^{id} , вдоль изохор $\rho = 0.337 \text{ г/см}^3$ ($r_s = 2$) и $\rho = 2.69 \text{ г/см}^3$ ($r_s = 1$). Сравнение результатов расчета с использованием модифицированной псевдопотенциальной модели [65](2.2.1) с результатами расчета методом квантового Монте-Карло (метод "интегралов по траекториям" (PIMC) [272]) Сплошные линии - расчет по модели [65] (система $p^+ + e^-$); \times, \diamond - результаты численного моделирования [272]

Проблема теплофизических свойств плотного водорода далека от разрешения. Более того, сегодня отчетливо оформилось противоречие двух внутренне-коррелирующих групп экспериментальных и теоретических данных, существенно различающихся в предсказываемых ими свойствах водорода. Это оправдывает дальнейшие усилия в поисках решения проблемы водорода. В данной работе одна из версий так называемое "химической модели плазмы", развиваемая авторами с 70-х годов [33], [60], модифицирована для описания термодинамики сжатого водорода (дейтерия) как сильно-неидеальной смеси атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов ($H_2, H, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+, e^-$). Вклад короткодействующего отталкивания молекул, атомов и др. описывается феноменологически в рамках приближения мягких сфер [301], обобщенного на случай многокомпонентной смеси [77]. Вклад кулоновской неидеальности описывается в рамках модификации предложенного ранее варианта псевдопотенциального подхода [65](2.2.1). Центральным моментом этой модели является явный учет "некулоновости" взаимодействия свободных зарядов на близких расстояниях, приводящей в условиях сильной неидеальности к заметному положительному сдвигу не только потенциальной, но и средней кинетической энергии свободных зарядов. Это представлено на рис. 2.16.

Отличительной особенностью водорода является существование обширной "мономолекулярной" области ($\rho \leq 0.3 \text{ г/см}^3$, $\mu_n \geq -D_{H_2} \approx -4,5 \text{ эВ}$), где термодинамика водорода почти полностью определяется взаимодействием молекул $H_2 - H_2$. В рамках используемой в данной работе модели мягких сфер [301] параметры взаимодействия $H_2 - H_2$ выбирались максимально близкими к рекомендациям строгого "неэмпирического" атом-атомного приближения [170]. При этом пренебрегалось нецентральностью взаимодействия $H_2 - H_2$. Расчеты показали, что при использовании "мягкого" оттал-

кивания $V(r) \sim 1/r^6$ могут быть вполне удовлетворительно описаны как молекулярная часть изотермы $T = 0$ ("холодная кривая"), так и значительная часть ударно-волновых экспериментов, а кроме того также и результаты точных расчетов термодинамики смеси ($\text{H}_2 + \text{H}$) методом Монте-Карло [170].

Главной проблемой химической модели при описании неидеальности, включая случай плотного водорода, является проблема корректного определения совокупности эффективных потенциалов взаимодействия между всеми участниками смеси. Это относится как к взаимодействиям с участием заряженных частиц, так и нейтральных, и прежде всего пар $\text{H}_2 - \text{H}$ и $\text{H} - \text{H}$. Существенно, что фигурирующее в химической модели эффективное взаимодействие свободных атомов радикально отличается от даваемых строгой теорией синглетной (притягивательной) и триплетной (отталкивательной) ветвей полного потенциала взаимодействия $\text{H} - \text{H}$, поскольку вклад пар $\text{H} - \text{H}$, взаимодействующих по синглетной ветви, уже учтен в разряде внутримолекулярного движения.

Сказанное еще более справедливо в отношении эффективного взаимодействия с участием (свободных) заряженных частиц. Известно, что в химической модели вклады свободных и связанных состояний должны быть взаимосогласованы.

На сегодня существует серьезное противоречие в даваемых различными подходами рекомендациях вида и параметров этих эффективных потенциалов. При этом вне мономолекулярной области главным объектом противоречивых рекомендаций являются параметры короткодействующего отталкивания $H - H$ и $H - H_2$. Примечательно, что согласно настоящим расчетам не менее важным являются параметры эффективных потенциалов взаимодействия $H_2 - A^\pm$, где A^\pm - все заряженные компоненты. Один из вариантов - рекомендации неэмпирического атом-атомного приближения [170], приводящие к относительно большим "собственным объемам" атома водорода (дейтерия). В терминах используемой модификации модели мягких сфер рекомендации [170] близко соответствуют приближению "аддитивных объемов": $(R_{H_2})^3 \approx 2(R_H)^3$ (R_H и R_{H_2} - эффективный радиус атома водорода и молекулы водорода соответственно). Это приводит при $\rho \leq \rho^* \sim 0.3$ г/см³ к ро

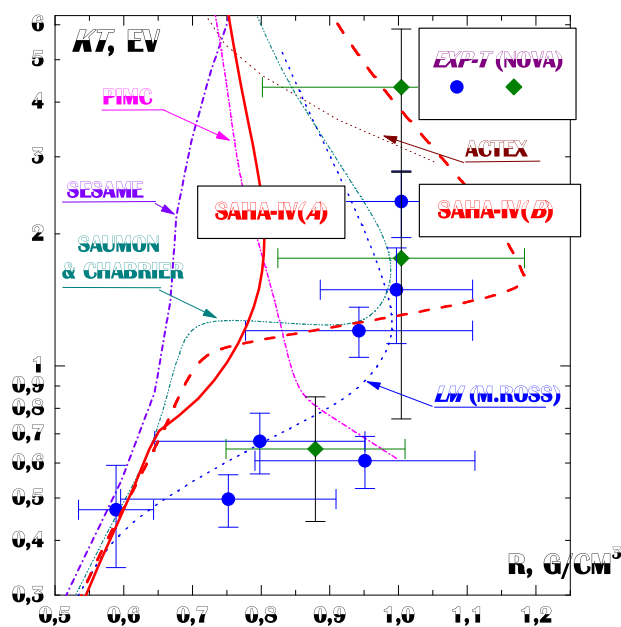


Рис. 2.17: Ударная адиабата дейтерия. Экспериментальные данные (•, ♦ - лазер "NOVA" [194] [187]) дополнены новыми данными (× - Sandia-LANL [239]). Данные расчета представлены UPC библиотеки SESAME (1971-1974 [237]), атомно-плазменными моделями (LM(ROSS) [233] [274]). Такой выбор результатов, хорошо совпадающим при $T \leq 10000$ К - Карло [170], а при $T \leq 10$ кК и с не-аномальной e-Карло (PIMC [269]). При этих же температурах согласуются и с остальными вариантами перво-текулярной динамики (QMD [191]) и метода "вол-ует подчеркнуть, что вся эта совокупность теорий

решительно не способна воспроизвести известный провал в положении ударной адиабаты дейтерия в области давлений $p \sim 0.5 \div 2$ Мбар (см.рис. 2.17) в сторону неожиданно высоких степеней сжатия ($\sigma_{\max} \equiv \rho_{\max}/\rho_0 \sim 6,5$ против ожидаемого $\sigma_{\max} \sim 4$), а также и не содержит аномалий типа фазовых переходов при $\rho \geq 1 \text{ г/см}^3$.

На рис. 2.17 результаты "первопринципных" подходов: - данные метода квантового Монте-Карло (PIMC [257]) и молекулярной динамики (TBMD [191], [238]). Расчеты в химической модели представлены высокотемпературной плазменной (E^* - PATCH) и низкотемпературной атомно-молекулярной (E^{**} - BEF) моделями Эбелинга с сотрудниками [203], [179], а также моделью настоящей работы [77] (код SANA-IV) с двумя вариантами атом-атомного потенциала: (а) - согласно рекомендациям неэмпирического атом-атомного приближения [170], (b) - согласно рекомендациям Ree, Ross, Young [275] (штриховая линия).

Совершенно иначе выглядит термодинамика сжатого водорода (дейтерия) если для описания взаимодействий $H-H$ ($D-D$) воспользоваться широко принятым в приближенных расчетах потенциалом, рекомендованным Ree, Ross & Young [275], и при этом для взаимодействия $H-H_2$ воспользоваться стандартными правилами комбинирования. В терминах модификации модели мягких сфер, принятой в данной работе, это соответствует существенно меньшему отношению "собственных" объемов H и H_2 ($R_H/R_{H_2} \approx 0.4 \Rightarrow 2(R_H)^3/(R_{H_2})^3 \approx 0.13$). Такой выбор "собственного" размера атома немедленно приводит при $\rho \geq 0.3 \text{ mole/cm}^3$ к бурной "диссоциации давлением", сопровождаемой обширным провалом в ударной адиабате дейтерия (см.рис. 2.17), а кроме того и к появлению фазового перехода флюид-флюид с параметрами достаточно близкими к параметрам большого количества "плазменных фазовых переходов" (ПФП), предсказанных к настоящему времени в многочисленных посвященных этой проблеме теоретических работах.

Обсуждаемая противоречивая ситуация далека от своего разрешения. Данные эксперимента с отраженной ударной волной в плазме дейтерия (Мостович - Naval Lab. [260]) подтверждают зафиксированную ранее аномалию в УРС дейтерия в прямой ударной

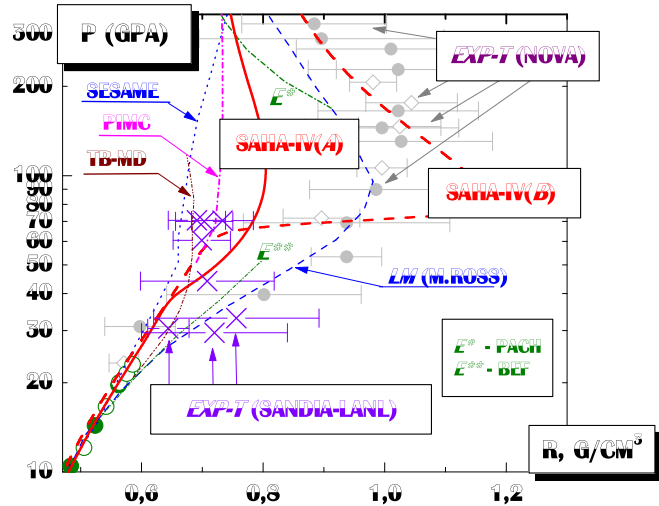


Рис. 2.18: Температура ударно-сжатой плазмы дейтерия. Экспериментальные данные (лазер "NOVA" - 2001) [192] в сравнении с теорией. Представлены: - УРС библиотеки SESAME (Kerley-1971) [237], интерполяционное УРС М.Росса - LM(Ross) [274], разложение по степеням активности Ф.Роджерса (АСТЕХ) [277], [279]. Метод квантового Монте-Карло (PIMC) [257]. Химическая модель [286] и [77] (код SANA-IV) с двумя вариантами атом-атомного потенциала: (а) - согласно неэмпирическому атом-атомному приближению [170] (сплошная линия), (b) - согласно рекомендациям [275] (штриховая линия).

волне (лазер "NOVA" [194], [187]). Вместе с тем данные по измерению УРС дейтерия в экспериментах с ударным сжатием дейтерия пластиной, разогнанной до скоростей ~ 20 km/s при помощи ускорения магнитным полем (Sandia Lab + LANL [239]) не подтверждают существования каких бы-то ни было аномалий в УРС дейтерия в обсуждаемом диапазоне параметров при давлениях вплоть до $p \leq 70$ GPa. Сложившаяся ситуация иллюстрируется на рис. 2.17 и 2.18, где представлена лишь небольшая часть теоретических приближений, предложенных для описания УРС плотного водорода (дейтерия).

На фоне оживленной дискуссии, разгоревшейся вокруг проблемы уравнения состояния плотного водорода (дейтерия) кажутся незаслуженно забытыми проведенные в 60-х годах во ВНИИЭФ (Саров) эксперименты по квазиизэнтропическому сжатию водорода мощными ударными волнами [28] (см. также [133]). Ввиду квазиизэнтропичности сжатия в экспериментах ВНИИЭФ достигались относительно более низкие температуры при том же уровне давлений, что и в ударных экспериментах последних лет.

Примечательно, что в экспериментах ВНИИЭФ была зафиксирована аномалия в УРС водорода в диапазоне плотностей $\rho \sim 1$ г/см³ ($v \sim 1$ см³/моль) и давлений $p \sim 3$ Мбар (300 ГПа), что по оценкам авторов соответствует температурам $T \sim 3000$ К. Аномалия имела вид относительно слабого, но вполне четкого разрыва в плотности на изэнтропе ($\Delta\rho \sim 10\%$). Авторы эксперимента [28] интерпретировали эту аномалию, как свидетельство перехода диэлектрик-металл в плотном водороде. В сегодняшней интерпретации эта аномалия соответствует диссоциации давлением и дает аргументы авторам этой интерпретации [93] чтобы предсказывать существование в твердом водороде гипотетического диссоциативного фазового перехода, разделяющего молекулярную и атомарную фазы (см. рис. 1.6). В свое время эта проблема обсуждалась Копышевым и Хрустальевым [92].

2.6 Химическая модель плазмы как широкодиапазонное уравнение состояния

Одним из центральных вопросов теории неидеальной плазмы, и более широко - уравнения состояния вещества экстремальных параметров - является соотношение строгого описания, даваемого физической моделью, рассматривающей вещество как сильно взаимодействующую совокупность ядер и электронов, и более простую и интуитивно понятную химическую модель, оперирующую понятиями составных эффективно связанных частиц переменного состава. Заметим, что большинство из хорошо разработанных ячеечных приближений, традиционно используемых для описания экстремальных состояний вещества (см. обзоры [87], [3], [23], а также работы [242], [302], [83], [121], [285], [132], [163], [241] и др.), строго говоря, не являются физической моделью, несмотря на явное использование лишь ядер и электронов. Указанный подход является, по сути, описанием одной-единственной средней "атомной" ячейки, результаты расчета которой затем более или менее произвольно дополняются вкладом ядерных степеней свободы в каком-либо из автономных приближений, будь то приближение идеального газа [83] или приближение твердых сфер [123], или же приближение, опирающееся на результаты для модели однокомпонентной плазмы [90].

При всей привлекательности и практическом удобстве такого подхода в нем исходно отсутствует важнейший элемент - самосогласованное "обратное" влияние межъядерных корреляций на равновесное распределение электронов внутри ячейки [66], [67]. Именно

это является главным каналом влияния межъядерных корреляций на суммарные термодинамические функции системы. Этот факт хорошо известен в химической модели плазмы [33], где основным эффектом неидеальности в суммарных термодинамических функциях, особенно в калорическом уравнении состояния, является не прямой эффект включения соответствующих поправок в УРС, а косвенный - за счет вызываемого неидеальностью сдвига ионизационного (и химического) равновесия.

Будучи строгой, физическая модель не использует никакой эмпирической Индивидуальной информации о веществе кроме его заряда ядра Z . Химическая модель, напротив, широко использует подобную информацию в виде потенциалов ионизации, теплот химических реакций, а также спектра изолированных возбужденных состояний составных частиц - атомов, ионов, молекул и т.д. Этого достаточно для описания разреженного "газового" состояния вещества. Описанный выше подход к экстраполяции химической модели на более плотные состояния, делает следующий шаг, добавляя к числу используемых эмпирических характеристик вещества величину нормальной плотности и энергии связи конденсированного вещества. Логическим продолжением этого процесса является дальнейшее расширение круга используемых эмпирических характеристик конденсированного состояния вещества, включая его дифференциальные характеристики, как коэффициент Грюнайзена, сжимаемость, теплоемкость и т.д.

Наконец, завершением этого процесса было бы придание участвующим в теории Величинам собственных объемов атомов, ионов и молекул характера свободных параметров, выбираемых из условия наилучшего описания таких фундаментальных характеристик конденсированного состояния, как "холодная кривая" (изотерма $T = 0$) или ударная адиабата сплошного вещества. В этой связи следует подчеркнуть принципиальную важность использованного в §7 монотонного убывания радиусов ионов с ростом кратности их ионизации. В сочетании с использованной моделью твердых сфер такое соотношение радиусов качественно меняет вид холодной кривой вещества и его сплошной ударной адиабаты, так как в отличие от обычного "однокомпонентного" УРС Ван дер Ваальса делает допустимой любую степень сжатия вещества, что в сочетании с включением в расчет возможности многократной ионизации приводит к появлению в теории одного из важнейших механизмов - так называемой ионизации давлением.

В работе [35] величины радиусов старших ионов меди $Cu^{+2} - Cu^{+7}$ были для простоты приняты одинаковыми, что привело к достаточно хорошему, учитывая реальную точность измерений [57], совпадению с уникальными данными экспериментов [57], проведенных в условиях подземного ядерного взрыва и позволивших достичь ультравысоких давлений $\sim 10 - 20$ Мбар при пористости $m = 3$ и 4. Согласно обсуждаемым расчетам в химической модели это соответствует температурам $\sim 2 - 3 \cdot 10^5$ К и кратностям ионизации $N_e/(N_i + N_o) \leq 5$.

Сегодня, рассматривая более широкий диапазон температур и давлений, нетрудно установить, что одно лишь изменение радиусов атома и ионов меди (без изменения формы остальных поправок на неидеальность), дает возможность удовлетворительно описать параметры экспериментально измеренных ударных адиабат [57] с $m = 3$ и 4. Это может быть достигнуто при следующем сочетании радиусов (а.е.): - $r_c(Cu) = 2.0$, $r_c(Cu^{+1} - Cu^{+3}) = 1.75$. Естественно, что такое совпадение не является физическим объяснением такого сочетания размеров. Более того, подобное использование радиусов как свободных параметров позволяет добиться хорошего согласия с данными эксперимента [57], но одновременно нарушают описание данных другого эксперимента [142]. Подчеркнем, что никакое сочетание радиусов в рамках описываемой модели не позво-

ляет одновременно описать данные экспериментов [57], [142].

Вопрос об оптимальном сочетании радиусов, соответствующих использованию в описанной выше модели более корректных форм поправок на неидеальность, в настоящее время остается открытым, как и вопрос о необходимых дополнительных экспериментах, способных провести "селекцию" лучших приближений среди тех, что оказались эквивалентными в описании экспериментальных данных по калорическому УРС (ударных адиабат и изэнтроп разгрузки). Напомним еще раз, что такое параллельное сосуществование возможно в силу принципиальной неполноты усеченного калорического УРС - $U(p, V)$.

Указанная селекция тем более целесообразна, что использование химической модели плазмы, как составной части некоего единого интерполяционного уравнения состояния, является на сегодня достаточно освоенным приемом [84], [277]. В работе [84] предложена так называемое "квазизонная интерполяция" (КЗИ) между химической моделью, развитой для разреженной слабонеидеальной плазмы, и квантово-статистической моделью [83], развитой для условий экстремального сжатия вещества. Интерполяция [84] не является простым смешением двух опорных моделей, а опирается на физически правдоподобные представления о постепенном уширении дискретных уровней в квазизоны по мере роста степени сжатия плазмы.

Также экстраполяционной моделью, связанной с модернизацией и далекой экстраполяцией разложения по степеням активности [278], является модель АСТЕХ [277]. Детальное сравнение постепенно выделяющихся в самостоятельную группу интерполяционных уравнений состояния, а также традиционных широкодиапазонных полуэмпирических уравнений состояния (см. [17]) в настоящее время еще не проведено и несомненно представляет большой интерес.

Обсуждаемая трансформация химической модели в широкодиапазонное уравнение состояния сближает его с фактическим итогом встречной эволюции изначально полуэмпирического по идеологии широкодиапазонного уравнения состояния [91], [114]. Эта модель развивает концепцию В.П. Копышева о зависимом от давления эффективном собственном объеме ("коволюме") [91] и дополнена расчетом термической ионизации "по САХА" [114].

Можно предположить, что закономерным итогом этой эволюции будет дополнение УРС [114] учетом кулоновских поправок и, возможно, переменности статистических сумм ионов в зависимости от давления (плотности). Еще раз отметим, что имеющие-

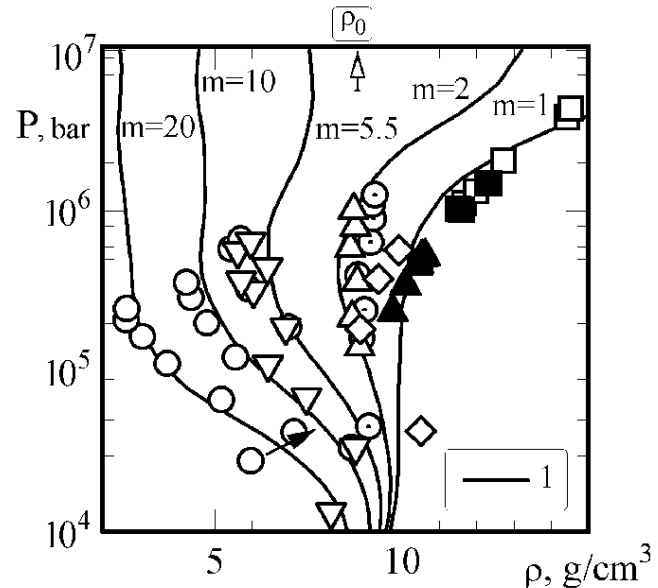


Рис. 2.19: Экстраполяционные свойства модифицированного квазихимического подхода (код "САХА-IV") в сравнении с экспериментальными данными по ударному сжатию сплошного и пористого никеля, $m \equiv \rho_0/\rho_{00}$ - пористость сжимаемых образцов никеля, стрелка - нормальная плотность металлического никеля [212]

ся экспериментальные данные по ударному сжатию рассмотренных веществ нуждаются в дополнении температурной (энтропийной) информацией о достигнутых в ударном эксперименте состояниях для селекции среди многочисленных теоретических подходов, используемых для описания термодинамических свойств плотной неидеальной плазмы, создаваемой мощными ударными волнами [17]. В заключение отметим, что химическая модель плазмы - один из двух основных альтернативных, исходящих из микроскопических представлений, подходов, традиционно применяемых (помимо полуфеноменологических уравнений состояния) для теоретического описания термодинамических свойств ударно-сжатой плазмы. (химическая модель разреженной плазмы - ячеечная модель конденсированного вещества).

Основной тенденцией последних десятилетий является своеобразное взаимопроникновение - встречная экстраполяция каждого из подходов в направлении пограничной, наиболее сложной для теоретического описания, области параметров, а также построение своего рода "интерполяционных мостов" с постепенным приданием химической модели характерных черт так называемое широкодиапазонного уравнения состояния - объекта, существовавшего до сих пор как разновидность многочисленных полуэмпирических уравнений состояния. Сравнение экспериментальных и расчетных (в рамках химической модели) данных по параметрам ударного сжатия вещества позволяют заключить, что основной качественный результат по всем результатам ударно-волнового эксперимента в области расширенного вещества ("газовой" плазмы и пористых ударных адиабат) - наличие неучтенных традиционными вариантами химической модели эффектов, эквивалентных на языке калорического уравнения состояния дополнительным механизмам эффективного межчастичного отталкивания. Основной эффект, учет которого позволяет радикально улучшить экстраполяционные свойства химической модели плазмы в плане описания результатов ударно-волнового эксперимента в области плотной и сверхплотной плазмы (рис. 2.19). Важным свойством описания, получаемого с использованием модернизированной Химической модели, является наличие в модели полного и термодинамически согласованного описания помимо калорического, также и термического (энтропийного) уравнения состояния, а также информации о самых общих структурных (состав) характеристиках состояния. Правильность этих элементов модельного описания требует проведения дополнительных экспериментальных измерений вне рамок традиционной фиксации только кинематических характеристик ударного сжатия и изэнтропического расширения ("разгрузки").

Глава 3

Проблема термодинамической устойчивости и фазовых переходов в плазме

3.1 Общая форма условий термодинамической устойчивости (ТУ)

Известно, что совокупность термодинамических свойств любой равновесной системы полностью задана, если задан термодинамический потенциал системы (ТП), как функция своих естественных переменных [101], [75]. Соответственно, условия устойчивости термодинамического равновесия (УТР) могут быть выражены как условия, наложенные на зависимость этого потенциала от его переменных. При этом существенно, что объектом расширенного термодинамического описания помимо полностью термодинамически равновесных состояний служит также совокупность состояний равновесных частично, в сравнении с которыми состояние полного термодинамического равновесия обладает тем или иным свойством экстремальности соответствующего термодинамического потенциала. В основе условий УТР лежит представление о наличии у термодинамически равновесной системы внутренних степеней свободы, например способности принимать однородный или неоднородный характер распределения в объеме, и способности системы распоряжаться этими степенями свободы в стремлении достичь минимума соответствующего термодинамического потенциала при соблюдении внешних ограничений экстенсивных переменных (например, V или \mathbf{N}) или же фиксированного значения интенсивных переменных (например, p или T) постоянство которых поддерживается внешними условиями (термостатом).

Наиболее общей формой УТР [10], [97] является условие максимальности энтропии изолированной системы в состоянии полного термодинамического равновесия по сравнению с любым частично равновесным состоянием (для которого определена энтропия). Это эквивалентно свойству выпуклости энтропии как функции всех своих экстенсивных переменных, $S(V, U, \mathbf{N})$ [$\mathbf{N} \equiv \{N_i\}$]. Следствием этого свойства являются свойства экстремальности каждого из термодинамических потенциалов в состоянии полного термодинамического равновесия.

Условия УТР имеют наглядную геометрическую интерпретацию в виде условий выпуклости или вогнутости каждого из термодинамических потенциалов, как функции своих естественных переменных (см. ниже). Форма и смысл утверждений о соблюдении

или нарушении УТР имеют существенно разный смысл в зависимости от того, рассматривается ли зависимость от интенсивной (T, p, μ) , или экстенсивной (V, \mathbf{N}, S) , термодинамической переменной.

Интегральная и дифференциальная формы условий термодинамической устойчивости

Принято различать условия УТР в дифференциальной форме, в виде утверждений о локальных свойствах термодинамических потенциалов ("в малом"), или в интегральной форме, в виде утверждений о глобальных свойствах этих потенциалов ("в целом"). Условия УТР в локальной форме следуют из условий УТР в целом, но не наоборот. Термодинамическое состояние, удовлетворяющее локальным условиям УТР, но не удовлетворяющее условиям УТР в целом, является метастабильным (например, перегретая жидкость или переохлажденный пар в переходе газ - жидкость). Соотношение условий УТР в локальной и интегральной формах особенно важно для термодинамики НТП, так как в заметной части гипотетических "плазменных" фазовых переходах, ПФП (см. ниже), при низких температурах существует область параметров, где на изотермах присутствуют три ветви (участка), имеющих черты метастабильного термодинамического равновесия $(\partial p / \partial V)_T \leq 0$, а не две, как это имеет место для обычного перехода газ - жидкость в модели Ван дер Ваальса.

Локальная (дифференциальная) форма условий термодинамической устойчивости

Справедлива для бесконечно малых отклонений интенсивной переменной - x и экстенсивной переменной - X . В случае дифференцируемости ТП локальная форма условий УТР выражается в виде набора условий на вторые производные ТП. В частности, традиционные неравенства для повторных производных свободной энергии $F(V, T, \mathbf{N})$:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, \mathbf{N}} \sim C_V \geq 0, \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, \mathbf{N}} \sim - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{N}} \geq 0, \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{N}^2} \right)_{V, T} \sim \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \mathbf{N}} \right)_{V, T} \geq 0. \quad (3.3)$$

Если система однородна, ее термодинамическое описание полностью задается удельным термодинамическим потенциалом, как функцией двух переменных. Например, $F(V, T, \mathbf{N}) \equiv V f(T, \mathbf{n})$. В этом случае условия (3.2) и (3.3) являются частными случаями единого неравенства (3.4).

$$\left(\frac{\partial^2 f(\mathbf{n}, T)}{\partial \mathbf{n}^2} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial \vec{\mu}(\mathbf{n}, T)}{\partial \mathbf{n}} \right)_T \geq 0. \quad (3.4)$$

Нарушение условий ТР в локальной форме означает абсолютную термодинамическую неустойчивость системы. Кривая, являющаяся геометрическим местом точек нарушения условий (3.2)-(3.3), но не (3.1) (см. ниже), называется "спинодаль" и представляет

собой термодинамическую границу метастабильных состояний одной из сосуществующих фаз, например, переохлажденного пара или перегретой жидкости в случае равновесия газ - жидкость. Термодинамическая граница - спинодаль - может быть реально недостижима на практике из-за развития кинетической неустойчивости (см. [135]).

Обстоятельство важное в отношении характерных для плазмы поисков гипотетического "плазменного фазового перехода" (ПФП) (см. ниже) заключается в том, что информация о положении и свойствах спинодали в некоторых случаях черпается из того или иного модельного приближения, примененного для описания только одной из фаз (например, слабонеидеальной). В то же время реальная граница сосуществования фаз, бинадаль, обоюдным образом зависит от свойств обеих фаз, и в общем случае не может быть получена из приближения, примененного для описания только одной из фаз плазмы.

Интегральная форма условий термодинамической устойчивости

Относится к термодинамическому потенциалу в целом и справедлива для конечных отклонений переменных x или X . Она выражается в виде интегрального условия, геометрический смысл которого состоит в том, что хорда, соединяющая любые две точки, отвечающие на поверхности термодинамического потенциала двум состояниям термодинамически устойчивой системы, (включая частично-равновесные состояния, например, метастабильные), в состоянии полного термодинамического равновесия всегда лежит по одну сторону от изображающей эту зависимость поверхности.

Ограничения на зависимости от интенсивных и экстенсивных переменных

Общей форме условий УТР в виде утверждений о свойствах $S(V, U, N)$ соответствует набор утверждений о свойствах каждого из термодинамических потенциалов. Прежде всего, это внутренняя энергия $U(V, S, N)$, свободная энергия Гельмгольца $F(V, T, N)$, свободная энергия Гиббса $G(P, T, N)$ и большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu)$.

Наиболее наглядной формой УТР является условие вогнутости внутренней энергии $U(V, S, N)$ как функции всех своих экстенсивных переменных. В состояниях, где $U(V, S, N)$ дифференцируема, это эквивалентно неравенствам, наложенным на совокупность вторых производных функции $U(V, S, N)$. Это, прежде всего, относится к повторным производным:

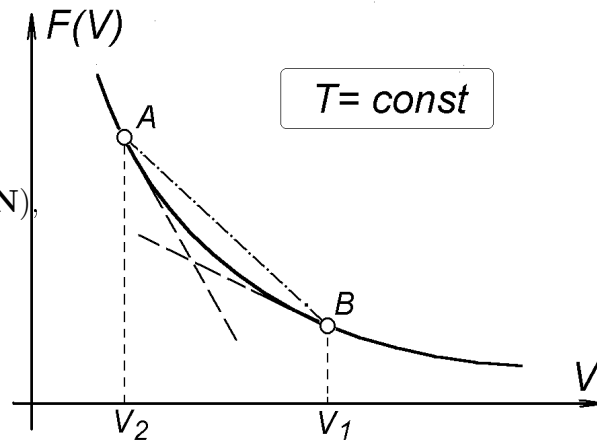


Рис. 3.1: Схематическая зависимость свободной энергии $F(X)$ от экстенсивной переменной (удельного объема, $X \equiv V$), сплошная линия - $F(V)$, штриховые линии - касательные в точках A и B (давление), штрих-пунктир - хорда AB (свободная энергия аддитивной смеси подсистем A и B)

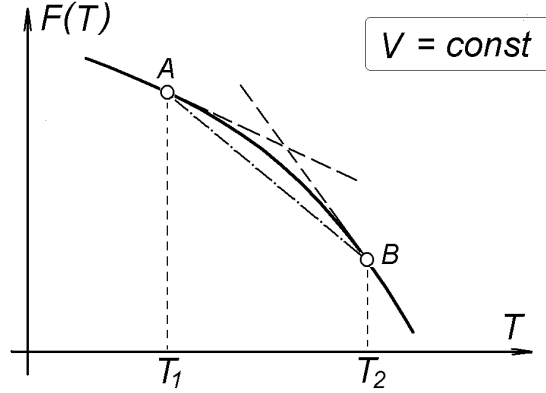


Рис. 3.2: Схематическая зависимость свободной энергии $F(x)$ от интенсивной переменной температуры, $x \equiv T$. сплошная линия - $F(T)$, штриховые линии - касательные в точках А и В (энтропия), штрих-пунктир - хорда АВ.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, \mathbf{N}} \equiv \frac{T}{C_V} \geq 0, \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, \mathbf{N}} \equiv -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S, \mathbf{N}} \geq 0, \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{N}^2}\right)_{V, T} \sim \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \mathbf{N}}\right)_{V, S} \geq 0. \quad (3.7)$$

Условие (3.7) имеет форму условия положительной определенности матрицы $\|\partial \vec{\mu} / \partial \mathbf{N}\|$, включающего, в частности, положительность производных $(\partial \mu_i / \partial N_j)_{S, V, N_{(j \neq i)}}$.

Помимо (3.5)-(3.7), условие вогнутости функции $U(V, S, \mathbf{N})$ эквивалентно знакопостоянству дополнительных соотношений между производными (3.5)-(3.7) при фиксированных экс- и интенсивных переменных:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{Y, Z} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{y, Z} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{y, z} \geq 0. \quad (3.8)$$

$$C_P \geq C_V \geq 0, \quad (3.9)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S, \mathbf{N}} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, \mathbf{N}} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, \vec{\mu}} \geq 0, \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \mathbf{N}}\right)_{V, S} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{P, S} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{P, T} \geq 0. \quad (3.11)$$

Универсальной формой условий устойчивости термодинамического равновесия (УТР) являются два утверждения:

А) Любой ТП описывается вогнутой функцией своих экстенсивных естественных переменных (например, $U(V)_{S, \mathbf{N}=\text{const}}$ или $U(S)_{V, \mathbf{N}=\text{const}}$ или $F(V, \mathbf{N})_{T=\text{const}}$ и др.).

Б) Любой ТП описывается выпуклой функцией своих интенсивных естественных переменных (например, $F(T)_{V, \mathbf{N}=\text{const}}$ или $G(P, T)_{\mathbf{N}=\text{const}}$ и др.). Обсуждаемые свойства

ТП геометрически эквивалентны тому, что любая хорда, соединяющая две точки, отвечающие на поверхности ТП двум однородным состояниям (включая т.наз. "двойную касательную" в известных построениях изотермы ТП в двухфазной области (см.рис. 1.3), лежит всегда по одну сторону от изображающей эту зависимость поверхности, а именно:

АА) Всегда выше, если рассматривается зависимость ТП от экстенсивной переменной $Y(X)$ (вогнутость)

$$Y(X_1) + \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_{X=X_1} (X - X_1) \leq Y(X), \quad (3.12)$$

например, в отношении свободной энергии, как функции удельного объема, $F(V)_{N,T=const}$

$$F(V_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V=V_1} (V - V_1) \leq F(V). \quad (3.13)$$

АБ) Всегда ниже, если рассматривается зависимость ТП от интенсивной переменной $Y(x)$ (выпуклость)

$$Y(x_1) + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{x=x_1} (x - x_1) \leq Y(x), \quad (3.14)$$

например, в отношении свободной энергии, как функции температуры, $F(T)_{V,N=const}$

$$F(T_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T=T_1} (T - T_1) \leq F(T), \quad (3.15)$$

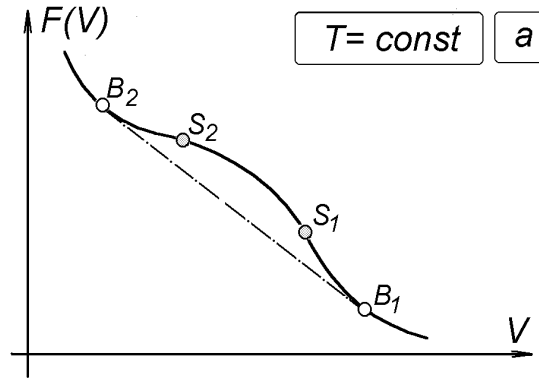


Рис. 3.3: Схематический вид изотермы $F(V)_{T=const}$ в двухфазной области, (а) - переход газ-жидкость, B_1B_2 - границы двухфазной области (бинодали). S_1S_2 - точки перегиба кривой $F(V)_T$ - границы абсолютной термодинамической неустойчивости (спинодали), прямая $B_1 - B_2$ - равновесная изотерма в двухфазной области ("двойная касательная")

Условия УТР в форме (3.12), (3.14) применимы в общем случае, в частности и тогда, когда первые производные ТП терпят разрыв в какой-либо точке. Смысл условий (А) и (Б) существенно отличается. Это может быть пояснено на примере свободной энергии $F(V, T, N)$:

АВ) Условия УТР по отношению к зависимости $F(V, T, N)$ от экстенсивной переменной: Если функция $F(V, T, N)$ описывает совокупность однородных термодинамически

равновесных состояний, то хорда, соединяющая любые две точки "1" и "2", например, $F(T, V', \mathbf{N}')$ и $F(T, V'', \mathbf{N}'')$, отвечает совокупности точек, описывающих состояние системы, разделенной на две подсистемы, например, на две однородные фазы разных составов, $\{\mathbf{n}'\}$ и $\{\mathbf{n}''\}$, в том числе разных удельных объемов, v' и v'' , при фиксированной стехиометрии и т.д.

Подчеркнем, что при фиксированных пропорциях химических элементов в полной системе ("брутто-состав") или фиксированном соотношении зарядов разных знаков (электронейтральность) она может распадаться на две или более подсистемы с пропорциями, отличными от исходной для всей системы в целом, (например, с разной стехиометрией или, вообще говоря, с отклонением от электронейтральности). Таким образом, в состоянии УТР термодинамический потенциал $f(T, \mathbf{n})$ однородной системы должен быть минимален по отношению к любым вариациям состава [75], $\delta \mathbf{n}$, в том числе и с отклонением от фиксированной пропорции или же электронейтральности. В дифференциальной форме это выражается условием:

$$\left\langle \delta \mathbf{n} \left\| \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \mathbf{n}} \right\| \delta \mathbf{n} \right\rangle \geq 0. \quad (3.16)$$

АГ) Условия ТУ по отношению к зависимости ТП от интенсивной переменной: В этом случае в состоянии равновесия в ансамбле, в котором постоянство данной интенсивной переменной, например, температуры T , поддерживается термостатом, вторая производная от ТП по этой переменной эквивалентна среднеквадратичной флуктуации сопряженной интенсивной переменной и потому знакопостоянна, если равновесное состояние системы существует и описывается распределением Гиббса. Фигурирующая в глобальном условии выпуклости (Б) хорда, соединяющая какие-либо две точки

на кривой, изображающей зависимость $Y(x)$, уже не является, как ранее, совокупностью точек, описывающих состояние системы, разделенной на две подсистемы, например, две однородные фазы. Следовательно, нарушение условия знакопостоянства вторых производных по интенсивным переменным (3.14) в каком-либо из модельных приближений, используемых для термодинамического описания плазмы, не является указанием на возможность фазового расслоения в системе, а означает лишь качественную некорректность используемого приближения. Сказанное существенно, в частности, при толковании возможного нарушения неравенства Гиббса-Боголюбова [231], [264] в каком-либо из приближенных описаний плазмы. Это неравенство в зависимости ТП от "константы связи", λ , {линейного включения взаимодействия в системе, $V(r|\lambda) \equiv \lambda V(r)$ } может рассматриваться, как частный случай общих ограничений зависимости ТП от интенсивных переменных. Например, отмеченное в [33] нарушение этого условия в кольцевом (дебаевском) приближении в большом каноническом ансамбле, широко используемом

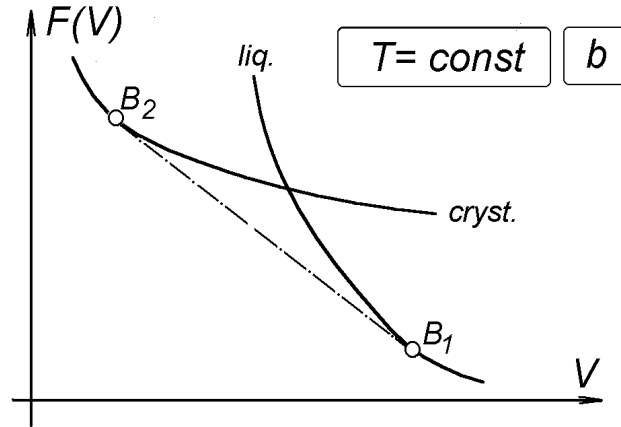


Рис. 3.4: Схематический вид изотермы $F(V)_{T=\text{const}}$ в двухфазной области, (b) — переход жидкость-кристалл.

для описания кулоновской неидеальности, не является признаком возможного фазового перехода в системе [204] (см.однако [222]).

3.2 Межчастичное взаимодействие как дополнительная термодинамическая переменная

Общие ограничения

В теории неидеальных систем очень полезным оказывается (отчасти формальное) введение какого-либо из параметров, характеризующих межчастичное взаимодействие в системе, в число полноправных термодинамических переменных. Это в особенности важно в контексте общей проблемы термодинамической устойчивости. В этом случае вся совокупность перечисленных выше правил и традиционных соотношений, выражающих условия термодинамической устойчивости, естественным образом дополняется (находит свои эквиваленты) цепочкой неравенств, соответствующих вариациям этой "дополнительной" переменной. Данная совокупность дополнительных неравенств справедлива в общем случае произвольного потенциала взаимодействия (допускающего существование устойчивого термодинамического состояния). Вместе с тем в плазме в силу дальнедействующего характера кулоновского взаимодействия появляется ряд важных особенностей, принципиально отличающих проблему термодинамической устойчивости в кулоновских системах от аналогичной ей проблемы в системах с короткодействующим потенциалом (см.ниже).

В большинстве случаев в качестве дополнительной переменной рассматривается так называемое "константа связи", λ , параметр, вариация которого соответствует обратному "включению-выключению" взаимодействия

$$V(\lambda, r) \equiv \lambda V(r) \quad (\lambda = 0 \div 1). \quad (3.17)$$

Данная группа неравенств, называемая обычно неравенствами Гиббса-Боголюбова [79], составляет основу обсуждаемого дополнения традиционной термодинамики неидеальных систем (7.3.2). Вместе с тем это дополнение включает в себя условия устойчивости ТР термодинамического равновесия (УТР) по отношению и ко всем другим типам вариаций параметров межчастичного взаимодействия, как то: вариация масштаба, "включение" одной дополнительной частицы в систему и т.д. Известно [101], что некоторые из типов таких вариаций формально эквивалентны вариациям обычных термодинамических параметров, что связывает эти вариации с соответствующими термодинамическими переменными: линейное "включение" потенциала связано с температурой, вариация масштаба - с давлением, а "включение" дополнительной частицы - с химическим потенциалом (см.ниже).

Логическим продолжением этого процесса является включение в качестве полноправной дополнительной термодинамической переменной каждого из s -частичных потенциалов межчастичного взаимодействия в целом. Формально последовательность потенциалов $\{V_s(r_i \dots, r_j)\}$ бесконечна, но в реальных ситуациях, как правило, существенно участие лишь одно- и двухчастичного потенциалов $V_1(r)$ и $V_2(|r_i - r_j|)$. В этом случае каждый термодинамический потенциал, например свободная энергия, F , как в рамках своей зависимости от новых переменных выступает уже как производящий функционал [14]. Соответственно, неравенства, выражающие условия термодинамической устойчивости выражаются через соответствующие вариационные производные.

Наконец, логическим завершением этого процесса и завершающей частью описанной выше (см. §4.1) "пирамидальной" структуры общего термодинамического описания неидеальной системы (см. например [74]) является включение в рассмотрение переменных термодинамически сопряженных s -частичным потенциалом взаимодействия. Общие условия выпуклости термодинамических потенциалов относительно своих естественных переменных непосредственно приводят к вариационному принципу статистической механики, составляющему фундамент всего формального описания термодинамики неидеальных систем.

Линейное "включение" взаимодействия

Известно, что кроме условий знакопостоянства сжимаемости, теплоемкости и т.д. (см. выше) устойчивость термодинамического равновесия системы с взаимодействием накладывает ограничения на изменения термодинамических величин при формально мыслимых вариациях потенциала взаимодействия в системе. В первую очередь это относится к зависимости статистической суммы \mathbf{Z} и соответственно свободной энергии от константы связи λ .

$$\frac{\partial^2 \text{Ln} \mathbf{Z}}{\partial \lambda^2} \geq 0 \quad \left\{ \frac{\partial^2 F(V, T, N | \lambda)}{\partial \lambda^2} \right\} \leq 0. \quad (3.18)$$

Условие (3.18) известное как неравенство Гиббса-Боголюбова [146], [231], [264], можно рассматривать как выражение свойства выпуклости логарифма статистической суммы относительно линейной вариации потенциала взаимодействия $V(\lambda, r) \equiv \lambda V(r)$ [54]. Соответственно, считая λ переменной величиной, можно выразить полный дифференциал свободной энергии, $F = -kT \text{Ln} \mathbf{Z}$, в виде:

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_k dN_k + \pi d\lambda. \quad (3.19)$$

Здесь кроме обычных термодинамических величин в стандартных обозначениях введена пропорциональная средней потенциальной энергии $U_{pot}(\lambda)$ величину $\pi(\lambda)$, определяемую соотношением

$$\pi(\lambda) = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{S, V, N} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right)_{T, V, \mu} = \dots = U_{pot}(\lambda). \quad (3.20)$$

Неравенство (3.18) есть условие знакопостоянства производной $\partial \pi / \partial \lambda$. Точный смысл этого условия зависит от того, какие переменные считаются постоянными при дифференцировании. В работах [146], [264] рассматривается неравенство (3.21).

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \lambda} \right)_{T, V, N} \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T, V, N} \leq 0. \quad (3.21)$$

В работе [231] фигурирует несколько отличное неравенство

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \lambda} \right)_{T, V, \mu} \equiv \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \lambda^2} \right)_{T, V, \mu} \leq 0. \quad (3.22)$$

Как и в ситуации с обычными термодинамическими переменными самой жесткой из неравенств типа (3.21) и (3.22) является требование знакопостоянства производной при постоянстве всех экстенсивных параметров

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \lambda} \right)_{S, V, N} \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} \right)_{S, V, N} \leq 0. \quad (3.23)$$

По отношению к (3.23) остальные неравенства - (3.21), (3.22) и т.д., могут рассматриваться как следствия.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_X &= \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_x - \left(\frac{\partial\pi}{\partial X}\right)^2 \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^{-1} \geq \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_x \\ 0 &\geq \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_{S,V,N} \geq \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_{T,V,N} \geq \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_{T,V,\mu}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Здесь использованы соотношения Максвелла и знакоопределенность производных $(\partial X/\partial x)$, где X и x обозначают экстенсивные и интенсивные переменные соответственно. Соотношения (3.24) аналогичны стандартным неравенствам

$$C_p \geq C_V \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \leq \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad \text{и т.д.}$$

Продолжая аналогично, можно известному соотношению

$$(\partial p/\partial V)_S = (C_p/C_V)(\partial p/\partial V)_T$$

поставить в соответствие следующие из (3.21)-(3.24) равенства (3.25), в которых в производных $(\partial.../\partial...)_\pi$ величина λ понимается, как зависимая переменная, а π - как независимая.

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_S}{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_T}\right] = \left[\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\lambda}\right] \quad \left[\frac{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_V}{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_p}\right] = \left[\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\lambda}\right] \quad \left[\frac{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_N}{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_\mu}\right] = \left[\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_\lambda}\right]. \quad (3.25)$$

Для средней кинетической энергии системы, $K \equiv E - U_{pot}$, можно записать неравенство (3.23) в виде

$$\left(\frac{\partial K}{\partial\lambda}\right)_{S,V,N} \equiv \lambda \left(\frac{\partial\pi}{\partial\lambda}\right)_{S,V,N} \geq 0. \quad (3.26)$$

Соотношениям (3.21)-(3.26), описывающим в дифференциальной форме ("в малом") изменение любого термодинамического потенциала A (в большинстве случаев это записывается для свободной энергии, F) при линейном включении произвольного межчастичного взаимодействия, соответствует более общая интегральная форма записи [146]

$$U_{pot}(\lambda) \equiv \lambda\pi(\lambda) \leq A(\lambda) - A(0) \leq \lambda\pi(0). \quad (3.27)$$

Правая часть неравенства (3.27) описывает эффект включения взаимодействия при "замороженных" корреляциях, соответствующих невзаимодействующей системе (т.е. $\lambda = 0$). Левая, напротив, эффект выключения взаимодействия при "замороженных" корреляциях, соответствующих полностью включенному взаимодействию, по сравнению с величиной $\{A(\lambda) - A(0)\}$ - эффектом обратимого включения взаимодействия (при постоянных термодинамических параметрах, соответствующих данному термодинамическому потенциалу A). Следует подчеркнуть, что в соответствии с (3.26) и (3.27) включение взаимодействия при постоянных S, V и N повышает среднюю кинетическую энергию системы независимо от вида взаимодействия [61]

$$K(\lambda, S, V, N) - K(0, S, V, N) \geq 0. \quad (3.28)$$

Для систем с положительной температурой (3.28) отсюда следует неравенство Мазо [253], которое в данных обозначениях можно записать в виде

$$K(\lambda, S, V, N) - K(0, 0, V, N) \geq 0.$$

Условию выпуклости свободной энергии системы $F(V, T, N|\lambda)$ как функции от константы связи λ относительно "включения" всего взаимодействия в целом (3.21)-(3.27) соответствует более общее требование выпуклости $F(\dots|\lambda)$ относительно "включения" любого дополнительного взаимодействия в системе с гамильтонианом $H_0(H = H_0 + \lambda V)$ [98], [146]

$$F \leq F_0 + \langle V \rangle_{H_0}. \quad (3.29)$$

Неравенство (3.29) является основой различных вариантов термодинамической теории возмущений (ТТВ) (см. например [176]).

С методической точки зрения очевидно, что, строя те или иные приближения для описания плазмы, мы не можем выходить за рамки приведенных выше общих ограничений. В качестве иллюстрации можно указать работу Феррела [204], где для модели электронного газа при нулевой температуре рассматривается известное приближение Гелл-Манна - Бракнера [207], справедливое в пределе высокой плотности. Нарушение в этом приближении при некоторой плотности неравенства (3.22) указывает естественную границу, экстраполяция за которую этого приближения недопустима. Вместе с тем, когда предлагаемое приближение удовлетворяет неравенству (3.21), (3.22), как например в [54], это расценивается, как довод в пользу качественной правильности такого приближения.

Вариация масштаба

В гамильтониан системы, находящейся в термодинамическом равновесии, как дополнительный параметр может быть введен масштаб, λ .

$$H(\lambda) = \lambda^{-2} \sum \left(\frac{p^2}{2m} \right) + \sum_{(j>i)} V_{ij}(\lambda|r_j - r_i|. \quad (3.30)$$

Изменение масштаба, то есть вариация λ , равносильна изменению объема системы, и таким образом, непосредственно связано с давлением [101]

$$\begin{aligned} -pV &= V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N,\lambda} = V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N,\lambda} = \frac{\lambda}{3} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{S,N,V} = V \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,N,V} = \dots, \\ &\dots = \frac{1}{3} \left[-2K + \left\langle \frac{\lambda \partial}{\partial \lambda} \sum_{(j>i)} \Phi(\lambda|r_j - r_i|) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

В отличие от предыдущего пункта теперь вариация λ является нелинейным изменением гамильтониана. По отношению к таким изменениям неравенства на вторые производные по λ , отражающие свойства устойчивости термодинамического равновесия, имеют вид [264]

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T,V,N} - \left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda^2} \right\rangle \leq 0. \quad (3.32)$$

Условие совместной выпуклости $F(\lambda, \dots)$ по λ и остальным интенсивным термодинамическим переменным - T, m, p или вогнутости по всем остальным экстенсивным переменным - V, N, S - приводит, как и в предыдущем пункте (3.23)-(3.24), к последовательности соотношений

$$\left\langle \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda^2} \right\rangle \geq \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right)_{S,V,N} \geq \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T,V,N} \geq \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \lambda^2} \right)_{T,V,\mu} \dots \quad (3.33)$$

Использование их для системы с гамильтонианом (3.30) с учетом (3.31) приводит к границе для сжимаемости системы. Самой жесткой является граница для изоэнтропической сжимаемости $\gamma_S \equiv (\partial \ln p / \partial \ln \rho)_S$

$$\gamma_S \leq \frac{2}{3} + (9pV)^{-1} \left\langle \frac{\lambda^2 \partial^2 H}{\partial \lambda^2} \right\rangle = \frac{5}{3} + \frac{1}{3} (pV)^{-1} \langle x \Phi' \rangle + (9pV)^{-1} \langle x^2 \Phi'' \rangle. \quad (3.34)$$

Здесь для краткости обозначено:

$$\langle x \Phi' \rangle \equiv \left\langle \frac{\lambda \partial}{\partial \lambda} \sum_{(j>i)} \Phi(\lambda |r_j - r_i|) \right\rangle \quad \langle x^2 \Phi'' \rangle \equiv \left\langle \frac{\lambda^2 \partial}{\partial \lambda^2} \sum_{(j>i)} \Phi(\lambda |r_j - r_i|) \right\rangle.$$

Неравенство (3.34) переходит в равенство для идеального газа с произвольной статистикой и, что примечательно, для гипотетической системы с взаимодействием $\Theta(r) \sim r^{-2}$ [101], [290]

$$E = \frac{3}{2}(pV) \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln V} \right)_S = -\frac{5}{3}. \quad (3.35)$$

В заключение параграфа еще раз подчеркнем, что обсуждаемые здесь неравенства являются необходимыми, но не достаточными условиями существования термодинамического равновесия. Так (3.39)-(3.40) не зависят от того, является потенциал взаимодействия притягивающим или отталкивающим, в то время как хорошо известно, что, например, в классической системе с притяжением $\Phi(r) \sim 1/r^m$ термодинамическое равновесие не существует.

Ограничения для классических систем. Общий случай

В случае классической системы неравенства (3.21)-(3.27) могут быть усилены, поскольку распределение по импульсам и координатам независимы, и средняя кинетическая энергия K является функцией только от температуры, а безразмерная потенциальная энергия, точнее величина $\pi(\lambda, T)$, из соображений размерности зависит от λ и T только в комбинации (λ/T) : $\pi = \pi(\lambda/T)$.

В результате знакоопределенными кроме (3.21)-(3.24) становятся перекрестные производные

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_T = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_\lambda \leq 0, \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_S = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial S} \right)_\lambda \leq 0, \quad (3.37)$$

$$C_V - C_V^0 \geq 0 \quad (C_V^0 \equiv C_V|_{\lambda=0}). \quad (3.38)$$

Существенно, что, (3.36)-(3.38) не зависят от конкретного вида включаемого взаимодействия.

Чисто кулоновские системы

Для системы с однородным потенциалом взаимодействия - $\Phi(r) \sim r^{-m}$ (3.34) принимает вид

$$\gamma_S \leq \frac{5}{3} + \frac{1}{9}m(m-2) \left(\frac{U}{pV} \right) = \left(5 + \frac{m}{3} \right) - \frac{1}{9}2m \left(\frac{E}{pV} \right) = \frac{[10K + m(m+3)U]}{[6K + 3mU]}. \quad (3.39)$$

Для частного случая кулоновского потенциала ($m = 1$) соотношение (3.39) принимает вид:

$$\gamma_S \leq \frac{5}{3} - \frac{1}{9} \left(\frac{U}{pV} \right) = 2 - \frac{2}{9} \left(\frac{E}{pV} \right) = \frac{[10K + 4U]}{[6K + 3U]}. \quad (3.40)$$

Неравенства (3.39)-(3.40) в несколько иной форме записи получено в работе [236], минуя термодинамические аргументы. В настоящем контексте акцент сделан на прямую связь (3.39)-(3.40) с условиями термодинамического равновесия.

Классические кулоновские системы

Неравенства (3.39), (3.40) приобретают лаконичную и эффективную форму для классической системы с кулоновским взаимодействием. Известно, что в этом случае все поправки на неидеальность (в безразмерной форме) зависят от одного параметра неидеальности Γ и неравенства (3.39), (3.40) превращаются в общее ограничение наложенное на эту зависимость [29], [31].

$$\frac{d \ln |U/NkT|}{d \ln \Gamma} \equiv \frac{3}{2} \left\{ \frac{d \ln |U/NkT|}{d \ln \Gamma_D} \right\} \geq 1. \quad (3.41)$$

$$0 \geq \left(\frac{\Delta F}{NkT} \right) \geq \frac{3}{4} \left(\frac{\Delta \mu}{kT} \right) \geq \left(\frac{\Delta U}{NkT} \right) \equiv 3 \left(\frac{\Delta p}{nkT} \right). \quad (3.42)$$

Согласно (3.41), (3.42) с ростом Γ энергия взаимодействия U , будучи отрицательной, растет не медленнее чем первая степень Γ . В пределе $\Gamma \rightarrow \infty$ эта величина растет и не быстрее чем первая степень Γ . Более существенно то, что согласно (3.41)-(3.42) поправка к давлению в классической кулоновской системе, будучи также отрицательной, должна неограниченно расти по абсолютной величине не медленнее чем $n^{4/3}$, так что положительность полного давления в такой системе может быть обеспечено только за счет эффектов вырождения по крайней мере одной из компонент (электронов) или за счет интенсивного короткодействующего отталкивания. Это соответствует теореме Ленарда и Дайсона [46], согласно которой для термодинамической устойчивости кулоновской системы необходимо, чтобы хотя бы один из сортов зарядов подчинялся статистике Ферми.

Включение дополнительной частицы

В качестве дополнительно включаемого взаимодействия в (3.27)(3.29) можно рассматривать "включения" дополнительного заряда Z ($0 \rightarrow Z \rightarrow 1$) ("заряжение"). Для классической кулоновской системы это дает независимо от знака включаемого заряда.

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu(Z)}{\partial Z^2} \leq 0 \quad 0 \geq \Delta \mu(Z) \geq \Delta u(Z)^1. \quad (3.43)$$

¹ $\Delta u(z)$ - энергия взаимодействия включаемого заряда, z , с плазмой

Неравенство (3.43) имеет важное следствие для модельного описания НТП с многократной ионизацией, когда снижение k -той ионизации ($i_{k-1} = i_k + e$) складывается из соответствующих поправок к химическим потенциалам электрона и ионов с зарядами $Z = k$ и $k - 1$

$$\Delta I_k = \Delta \mu_{k-1} - (\Delta \mu_k + \Delta \mu_e). \quad (3.44)$$

Из выпуклости $\Delta \mu(Z)$ как функции Z следует, что в классической кулоновской системе величина, эквивалентная термодинамическому снижению потенциала ионизации (3.44) должна быть неубывающей функцией кратности ионизации

$$\Delta I_k \geq \Delta I_{k-1} \quad (k = 1, 2, 3, \dots). \quad (3.45)$$

Неравенства (3.42)- (3.45) являются достаточно мягкими и удовлетворяются в большинстве используемых в термодинамике НТП модельных приближений, в частности, в обычном дебаевском приближении ($\Delta I_k \sim k$). В то же время они нарушаются ([61], [29]) в широко используемом т.наз. дебаевском приближении в большом каноническом ансамбле (БКА [104]) при экстраполяции этого приближения в область сильной неидеальности (при $\Gamma \geq \Gamma^* \cong 0.36$ т.е. при $\Gamma_D^* \cong 0.78$ [31], [33]).

Экстремальные свойства энтропии и вариационный принцип статистической механики

Дополнительное введение одного из параметров, характеризующих межчастичное взаимодействие в системе - "константы связи", λ , в число полноправных термодинамических переменных может быть естественно расширено на всю совокупность одно-, двух- и т.д. s -частичных потенциалов взаимодействия $\{V_1(r), V_2(r, r'), V_3(r, r', r'') \dots\}$. При этом каждый из термодинамических потенциалов приобретает смысл производящего функционала [14] от s -частичных потенциалов взаимодействия.

$$F \equiv F(N, V, T | [V_1, V_2, V_3, \dots])$$

Формально последовательность потенциалов $\{V_s(r_i \dots, r_j)\}$ бесконечна, но актуальным в большинстве реальных ситуаций является знание зависимости свободной энергии, F , от одночастичного внешнего потенциала, $V_1(r)$, и парного бинарно-аддитивного потенциала $V_2(r, r') \equiv V_2(|r - r'|)$. Соответственно, обобщенным условием Б выпуклости каждого термодинамического потенциала относительно дополнительных интенсивных переменных V_1 и V_2 является условие выпуклости $F \equiv F(N, V, T | [V_1, V_2, V_3, \dots])$ (знакопостоянства производной $(\delta^2 F / \delta V(x) \delta V(y))$ для любых вариаций потенциалов $\delta V_i(r)$, не нарушающих термодинамического равновесия в системе.

$$\langle \delta V_i(r) | \delta^2 F / \delta V_i(r) \delta V_i(r') | \delta V_i(r') \rangle \leq 0 \quad (i = 1, 2). \quad (3.46)$$

В термодинамической классификации (1.1) s -частичные потенциалы взаимодействия $V_S(r, r', \dots, r^S)$ играют роль интенсивных переменных. Существенно, что экстенсивными переменными, термодинамически сопряженными потенциалам V_s , являются s -частичные корреляционные функции, $F_s(r, r' \dots, r_s)$ [9], [147].

$$\frac{\delta F}{\delta V_1(\mathbf{r})} \equiv \left[\frac{\delta F}{\delta V_1(\mathbf{r})} \right]_{N, T, V} = \left[\frac{\delta \Omega}{\delta V_1(\mathbf{r})} \right]_{\mu, T, V} = \dots = \langle N(\mathbf{r}) \rangle \equiv n_1(\mathbf{r}) \equiv n F_1(\mathbf{r}), \quad (3.47)$$

$$\frac{\delta F}{\delta V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})} = \left(\frac{N^2}{2V} \right) F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv \left(\frac{V}{2} \right) n_1(\mathbf{x}) n_1(\mathbf{y}) [h_{12}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - 1]. \quad (3.48)$$

В частности, в однородном случае

$$V_1(\mathbf{r}) \equiv 0, \quad n(\mathbf{r}) \equiv n = \text{const}, \quad F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = F_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = F_2(r),$$

$$\frac{\delta(F/V)}{\delta V_2(r)} = \left(\frac{n^2}{2}\right) F_2(r) = \left(\frac{n^2}{2}\right) [h_{12}(r) - 1]. \quad (3.49)$$

$$\frac{\delta F}{\delta V_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)} = n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv n_1(\mathbf{r})n_1(\mathbf{r}')F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.50)$$

Одним из важных следствий этой сопряженности $V_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) \Leftrightarrow F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ является то, что преобразование Лежандра, меняющее ролями зависимые и независимые термодинамически сопряженные переменные, в классической системе приводит к переходу от неидеальной составляющей свободной энергии $\Delta F(N, T, V|V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}))$ - термодинамического потенциала в переменных $V_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ - к неидеальной составляющей энтропии, как к термодинамическому потенциалу, для которого естественными переменными являются $F_1(\mathbf{x})$ и $F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ [195]:

$$\Delta F\{V_1(\mathbf{x}), V_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})\} \Leftrightarrow \Delta S\{F_1(\mathbf{x}), F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y})\}.$$

Упомянутым во введении данного раздела внутренним степеням свободы соответствует набор s-частичных корреляционных функций, распоряжаясь которыми, система стремится достичь экстремума свободной энергии при фиксированных переменных V, T, N и потенциалах $\{V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \dots\}$. Необходимым условием минимальности свободной энергии является эквивалентная (3.46) положительность квадратичной формы (вогнутость функционала $F(N, V, T|[F_1, F_2, \dots])$) [195]

$$\left\langle \delta F_i(\mathbf{r}) \left| \delta^2 F / \delta F_i(\mathbf{r}) \delta F_i(\mathbf{r}') \right| \delta F_i(\mathbf{r}') \right\rangle \geq 0 \quad (i = 1, 2). \quad (3.51)$$

В термодинамике плазмы (и в других областях физики) плодотворным оказался подход, систематически использующий это свойство экстремальности свободной энергии в однокомпонентном варианте - в приложении к теории равновесного неоднородного электронного газа (метод функционала плотности [139], [240], см. также ЭНТП-III.1.4 [166]).

Формулировка эквивалента вариационного принципа статистической механики (уровень старшей функции распределения) на языке "младших" функций распределения завершается при переходе к энтропии, как термодинамическому потенциалу (функционалу) не только от координатных корреляционных функций, но и от функции распределения по импульсам [195], [139].

Выпуклость термодинамических потенциалов, как функций от интенсивных переменных (включая константу связи), и отсутствие возможности фазового расслоения в соответствующем ансамбле, близко по содержанию теореме Ван Хоа [159] для термического уравнения состояния в большом каноническом ансамбле. [231], [264] (см. подробнее [207], [204], [33]).

Приложения вариационного принципа

Вариационный принцип статистической механики играет важную роль в теории неидеальных систем, являясь основой метода построения приближений (см., например, [98], [195], [139], [240]), альтернативных приближениям, получаемым в рамках традиционного

аппарата асимптотических разложений по малому параметру. Помимо этого вариационная формулировка проблемы неидеальности выполняет важную методическую роль - "генератора" последовательностей (цепочек) упрощенных моделей. Использование частичных корреляторов как независимых переменных позволяет, последовательно "выключая" одну за другой различные корреляции в системе (и тем самым, формально упрощая описание её термодинамики), получать такую цепочку моделей, упорядоченных по возрастанию свободной энергии (или иного термодинамического потенциала). На одном конце этой цепочки расположена реальная система с наинизшей согласно ВПСМ свободной энергией, на другом - идеальный газ, как система с полностью выключенными динамическими корреляциями. Различные способы такого "выключения" приводят к различным последовательностям идеализированных моделей плазмы, каждая из которых позволяет ценою постепенного усложнения модели строить все более и более точное "в целом" приближение.

Семейство безассоциативных моделей плазмы (БМП)

Одним из примеров указанного выше использования вариационного принципа статистической механики (ВПСМ) является генерация семейства так называемое безассоциативных моделей плазмы (БМП) [66], [68]. Согласно ВПСМ, свободная энергия системы, $F[\rho_N]$, до-определенная на случай произвольной неравновесной функции распределения ρ_N , на равновесной функции распределения ρ_N^0 минимальна (см., например, [79]).

$$F[\rho_N] \equiv Sp\{\rho_N(\mathbf{H}_N^* + kT \ln \rho_N)\} \geq F[\rho_N^0], \quad (3.52)$$

$$\rho_N^0 \equiv \exp(-\mathbf{H}_N^*/kT)/Sp\{\exp(-\mathbf{H}_N^*/kT)\}.$$

Простейшее применение (3.52) к плазме состоит в замене функции распределения реальной системы ядер и электронов $\rho_{N(+)N(-)}$ на произведение двух сомножителей, отвечающих отдельно подсистеме ядер и подсистеме электронов

$$\rho_{N(+)N(-)} = \rho_{N(+)}\rho_{N(-)}. \quad (3.53)$$

Эта операция означает "выключение" корреляций между двумя подсистемами при полном сохранении корреляций внутри каждой из них. Важно отметить, что обе подсистемы при этом превращаются друг для друга в компенсирующий (пассивный) фон заряда противоположного знака. Таким образом, заменой (3.53) и дальнейшей минимизацией (3.52) реальная плазма заменяется комбинацией двух моделей ОКП (ядер и электронов), "вложенных" друг в друга. Такая комбинация анализировалась в [66],[68], где для неё был использован термин "Сдвоенная модель ОКП" (Double-ОСР). Дальнейшее "выключение" всех динамических корреляций в одной из подсистем, ядер или электронов (3.53), превращает ее в соответствующий идеальный газ с хартри-фоковской поправкой на взаимодействие. Пренебрежение последней, что для ферми-частиц также повышает свободную энергию, приводит к одному из двух вариантов хорошо известной идеализированной модели однокомпонентной плазмы (ОКП): (а) - ОКП ядер на компенсирующем фоне однородного идеального ферми-газа электронов, (b) - ОКП коррелированных электронов на фоне идеального газа ядер (модель "желе"). Окончательное "выключение" всех динамических корреляций в обеих подсистемах приводит к предельно простой, и вместе с тем - предельно бедной системе - смеси идеальных газов ядер и электронов.

Окончательно можно записать [66], [68]

$$\begin{array}{ccc}
 & F_{(+)}^{(ideal)} + F_{(-)}^{(ideal)} & \\
 & \geq & \\
 F_{(+)}^{(OCP)} + F_{(-)}^{(ideal)} & & F_{(+)}^{(ideal)} + F_{(-)}^{(OCP)} \\
 & \geq & \\
 F_{(+)}^{(OCP)} + F_{(-)}^{(HF)} & & F_{(+)}^{(HF)} + F_{(-)}^{(OCP)} \\
 & \geq & \\
 & F_{(+)}^{(OCP)} + F_{(-)}^{(OCP)} & \\
 & \geq & \\
 & F_{(+-)} &
 \end{array}$$

Таким образом, сдвоенная модель ОКП является наилучшей по даваемой ею величине свободной энергии из совокупности (цепочки) идеализированных кулоновских моделей, отличительным свойством которых является полное отсутствие индивидуальных электрон-ионных (электрон-ядерных) корреляций, то есть в моделях полностью пренебрегается взаимным экранированием зарядов противоположного знака, эквивалентных образованию эффективных ассоциатов (комплексов). Весь эффект кулоновского притяжения реальной плазмы в обсуждаемой цепочке моделей, порожденной ВПСМ, полностью исчерпывается крупномасштабными корреляциями, первыми среди которых являются фазовые расслоения [66], [68], [225], [226].

3.3 Особенности условий термодинамической устойчивости в кулоновских системах

Формальный аппарат теории неидеальной плазмы в значительной степени построен под влиянием, а то и в полной формальной эквивалентности, других областей теории неидеальных систем, которые в силу тех или иных причин (как правило, из-за большей простоты) накопили важный опыт в теоретическом описании эффектов неидеальности. Так аппарат теории простых жидкостей и плотных газов позволяет далеко продвинуться в модификации диаграммных методов теории разложений по малому параметру ("пересуммировании") [138] и стимулируя тем самым поиски аналогичных (по методологии) модификаций в построении специфических асимптотических разложений для кулоновских систем (см. например [254], [255], [18], [171], и др.). Традиционная химическая термодинамика обладает разработанным формализмом в описании многокомпонентных систем с переменным числом частиц (химическими реакциям). Сегодняшняя так называемая "химическая модель плазмы" практически эквивалентна в формальном отношении этому формализму (см. Гл.5, [33], [145], [166] и др.). Вместе с тем термодинамическое равновесие в плазме (и общее - в системе кулоновских частиц) имеет ряд особенностей, принципиально отличающих его (это равновесие) от ситуации в системе с короткодействием. Главной из которых является роль и особые свойства условия электронейтральности плазмы. Основной источник этих отличий - далекодействующий характер кулоновского взаимодействия на далеких расстояниях, а потому обсуждаемые особенности не связаны напрямую с квантовыми эффектами и, стало быть, в полной мере проявляются и в классических кулоновских системах. Известная расходимость кулоновского потенциала (и его квадрата, и куба) на далеких расстояниях приводит

среди своих следствий к появлению элементов нелокальности в термодинамике плазмы и к "расщеплению" некоторых единых прежде термодинамических объектов на разные по своей роли и свойствам варианты (см. ниже). Все эти черты термодинамического равновесия в плазме находят свое выражение в первую очередь и в специфических аспектах проблемы термодинамической устойчивости кулоновских систем, имеющей более сложный характер, нежели та же проблема в системах с короткодействием (включая и многокомпонентные системы).

Особенности термодинамического равновесия в кулоновских системах

Термодинамическое равновесие в плазме принципиально отличается от равновесия в системах с короткодействием. Прежде всего это касается характера термодинамического предела в системе кулоновских частиц.

В традиционном изложении все термодинамические функции плазмы, например, свободная энергия $F(\mathbf{N}, V, T)$, явным образом определяются первоначально для конечной системы (\mathbf{N}, V, T) ([158], [101], [159] и др.). Центральным моментом дальнейшего построения является поиск термодинамического предела, то-есть предельных значений удельных величин, скажем, удельной свободной энергии $f(\mathbf{N}, V, T) \equiv F(\mathbf{N}, V, T)/V$, как функции температуры и (сокращенного) набора удельных параметров, $\mathbf{n} \equiv \mathbf{N}/V$ и T .

$$f(\mathbf{n}, T) = \lim f(\mathbf{N}, V, T) \equiv \lim \left\{ \frac{F(\mathbf{N}, V, T)}{V} \right\}, \quad (3.54)$$

$$\{\mathbf{N} \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{\mathbf{N}}{V} \rightarrow \mathbf{n} = const.\}$$

Существование такого типа предела принципиально для использования предельных (удельных) термодинамических зависимостей $f(\mathbf{n}, T)$, $p(\mathbf{n}, T)$, $u(\mathbf{n}, T)$, $\mu(\mathbf{n}, T)$ и т.д., для описания статики, динамики и эффектов переноса в обычной (некулоновской) неоднородной среде в рамках так называемое приближения "локального термодинамического равновесия" (ЛТР) с использованием полей температур и концентраций - $T(\mathbf{r})$ и $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, однозначно определяющих поля всех остальных термодинамических характеристик $f(\mathbf{r})$, $p(\mathbf{r})$, $u(\mathbf{r})$, $\vec{\mu}(\mathbf{r})$ и т.д. В общем случае предполагается (или специально доказывается) что этот предел, если он для данного типа взаимодействия существует, зависит только от предельных значений термодинамических параметров - \mathbf{n} и T и не зависит от способа перехода к пределу (3.54). Для плазмы это не так. Термодинамический предел здесь существенно зависит от способа перехода к пределу. Хорошо известны два источника такой зависимости. Это - дисбаланс заряда (отклонение от электронейтральности в процессе перехода к пределу (3.54)) и влияние поля приповерхностной неоднородности (приграничный двойной электрический слой, или что то же - приповерхностный "диполь" и т.д.).

Дисбаланс заряда

В 1969 году Либ и Лебовиц в работе [243] (полный текст в [244]) доказали ряд теорем, касающихся существования и свойств термодинамического предела в кулоновских системах. Одним из основных результатов работы [243], [244]) является утверждение, что в большом каноническом ансамбле кулоновская система всегда стремится к полной электронейтральности, независимо от выбранных значений химических потенциалов ионов

и электронов μ_i и μ_e .

$$\lim [V^{-1} (\sum N_i Z_i - N_e)] = 0. \quad (3.55)$$

При этом удельная свободная энергия системы $f(\mathbf{N}, V, T)$ стремится к тому же пределу $f(\mathbf{n}, T)$, что и удельная свободная энергия соответствующей кулоновской системы в каноническом ансамбле (где независимыми переменными являются концентрации N_i и N_e) но только при условии, что в процессе предельного перехода (3.54) условие электронейтральности либо выполняется точно (т.наз. "электронейтральные канонический и большой канонический ансамбли")

$$\sum N_i Z_i e = N_e e. \quad (3.56)$$

либо дисбаланс отрицательного и положительного зарядов растет, но не быстрее, чем $V^{2/3}$. В противном случае предельная свободная энергия $f(\mathbf{n}, T, \Delta)$ либо зависит от суммарного дисбаланса заряда Δ {если $\Delta \equiv (\sum N_i Z_i e - N_e e) \sim V^{2/3}$ }, либо не существует вовсе {если $\Delta \sim V^{2/3+\varepsilon}, \varepsilon > 0$ }.

Приповерхностный двойной электрический слой

Определяющим обстоятельством, отличающим плазму от систем с короткодействием, является возможность появления внутри системы макроскопического поля за счет объемного или приповерхностного заряда, концентрация которого мала в сравнении с полным числом заряженных частиц, и не дающего, таким образом, вклада в условие электронейтральности (3.55) в термодинамическом пределе $V \rightarrow \infty$ (3.54). Известно, что электрическая емкость проводника пропорциональна его линейному размеру, таким образом, для того, чтобы при переходе к пределу $V \rightarrow \infty$ (3.54) потенциал системы оставался постоянным, необходим избыточный заряд, растущий как $V^{1/3}$, в то время как полный заряд каждой из подсистем (положительный и отрицательный) $\sim V^1$. При достаточно слабом росте избыточного заряда ($\Delta \sim V^{2/3-\varepsilon}, \varepsilon > 0$) удельная свободная энергия в пределе (3.54) такая же, согласно теоремам Либя и Лебовица, как и для строго электронейтрального предела (3.56).

Основное утверждение настоящей работы заключается в том, что, однако, и в этом случае проблема не снимается полностью, поскольку постоянный потенциал конечной системы может быть создан и при нулевом (суммарно) избыточном заряде за счет, например, приповерхностного двойного электрического слоя. И это не единственная возможность. Сказанное означает, что даже в строго электронейтральном пределе (3.54)(3.56) среди совокупности термодинамических параметров остается хотя бы один, строго говоря нелокальный, параметр (или параметры) зависящий помимо предельных величин n и T от размера, формы сосуда, конкретных свойств поверхности и т.д. Таким параметром является раздельный химический потенциал каждого из сортов заряженных частиц - ионов и электронов - μ_i и μ_e .

3.3.1 Проблема химического потенциала в кулоновских системах

Особенностью термодинамического равновесия в плазме, проистекающей из-за дальнего действующего характера кулоновского потенциала, является расщепление единого прежде понятия - химический потенциал - на два (или более) различных варианта: - "обычный" (локальный) химический потенциал (ХП) и т.наз электрохимический потенциал

(ЭХП): μ и $\tilde{\mu}$. Последний хорошо известен в низкотемпературной электрофизике [2], [4], и был, по-видимому впервые, введен (Gugenheim-1939) (см [43]). В традиционном изложении ([148]) разница между двумя объектами в приложении к однородной кулоновской системе (электролит, плазма) выглядит не принципиальной: - ЭХП есть ХП с дополнительным (постоянным) слагаемым, пропорциональным величине ненулевого, вообще говоря, среднего потенциала в системе, φ .

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i(\mathbf{n}, T) + e_i \varphi \quad (\varphi = const). \quad (3.57)$$

Тем не менее различие между двумя объектами принципиально и имеет далеко идущие последствия для смысла и использования ХП и ЭХП, в особенности в контексте проблемы термодинамической устойчивости кулоновских систем. Коротко это может быть выражено так: электрохимический потенциал, $\tilde{\mu}$, является наблюдаемой термодинамической величиной, но строго говоря, нелокальной, в то время как "обычный" химический потенциал, μ , является величиной локальной, но строго говоря, ненаблюдаемой.

Химический и электрохимический потенциалы

Как отмечено выше, аппарат теоретического описания плазмы, как многокомпонентной среды, в значительной мере выстроен в подобии, если не в полной формальной эквивалентности, соответствующему аппарату химической термодинамики (см., например, [33], III.1.3 [166]). Главным объектом в таком описании является взаимозависимость набора химических потенциалов $\mu \equiv \{\mu_i\}$ и плотностей $\mathbf{n} \equiv \{n_i\}$ всех сортов частиц. В термодинамически устойчивом однофазном состоянии эта зависимость считается взаимно однозначной и положительно определенной (см. выше). В плазме, как уже говорилось, ситуация отлична потому, что существуют два варианта химических потенциалов, ХП и ЭХП. Какой из них участвует в каких из единых прежде многочисленных соотношений $\mathbf{n}(\mu)$, связывающих \mathbf{n} и μ .

1. Наблюдаемой величиной является электрохимический потенциал $\tilde{\mu}$. Он соответствует стандартному определению - независимой переменной в большом каноническом ансамбле и производной от соответствующего термодинамического потенциала - в каноническом и других ансамблях

$$\vec{\mu} \equiv \left[\frac{\partial F(\mathbf{N}, V, T)}{\partial \mathbf{N}} \right]_{V, T} = \left[\frac{\partial G(\mathbf{N}, p, T)}{\partial \mathbf{N}} \right]_{p, T} = \dots \quad (3.58)$$

При этом в свободной энергии конечной кулоновской системы $F(\mathbf{N}, V, T)$ помимо зависимости от \mathbf{N}, V, T неявно содержится зависимость от нелокальных элементов, дисбаланса заряда, формы сосуда, свойств поверхности и т.д. (условно обозначаемых ниже символом \diamond)

$$F^{(Coul)}(\mathbf{N}, V, T) \equiv F(\mathbf{N}, V, T | \diamond). \quad (3.59)$$

Соответственно

$$\vec{\mu}^{(Coul)} \equiv \vec{\mu}(\mathbf{n}, T | \diamond). \quad (3.60)$$

В случае однородной системы предполагается (и насколько известно автору, окончательно не доказано) что вся нелокальность ЭХП (3.60) полностью исчерпывается постоянным по объему (за исключением тонких приповерхностных слоев) вторым слагаемым

в (3.57), описывающим вклад потенциала среднего поля. ЭХП за вычетом этого слагаемого и фигурирует в большинстве случаев как определение (локального) химического потенциала μ . Т.е.:

$$\mu_i(\mathbf{n}, T) \equiv \tilde{\mu}_i(\mathbf{n}, T|\diamond) - e_i\varphi(|\diamond|) \quad (\varphi(|\diamond|) = \text{const}). \quad (3.61)$$

Именно так понимаемый локальный химический потенциал $\mu_i(\mathbf{n}, T)$ используется при описании динамики и эффектов переноса в слабо-неоднородной плазме в приближении ЛТР (см. главы 8-10). Следует подчеркнуть, что такое определение ХП (3.61) неудовлетворительно в общем случае, поскольку исходно как ХП, так и ЭХП должны быть определены для всей системы в целом, а средний потенциал в системе φ даже в отсутствие внешнего поля не обязан быть постоянным. Помимо случая фазового расслоения, который может быть сведен к двум (трем, четырем и т.д.) сосуществующим однородным фазам, возможны однофазные неоднородности - такие как регулярные "волны зарядовой плотности" (ВЗП) или неоднородности более сложной, нерегулярной формы. В этом случае $\varphi = \varphi(\mathbf{r}|\diamond)$, и химический потенциал, определяемый при помощи (3.61), теряет свойство локальной, взаимно-однозначной зависимости только от термодинамических переменных - \mathbf{n} и T (3.61).

3.3.2 Условия локальной электронейтральности

Как уже отмечалось, одним из результатов теорем Либа и Лебовица [243], [244] является утверждение, что в термодинамическом пределе в большом каноническом ансамбле кулоновская система стремится к электронейтральности (3.62) независимо от выбранных значений химических потенциалов зарядов

$$\sum n_i Z_i = 0. \quad (3.62)$$

Выше подчеркивалось, что исходными переменными этого ансамбля являются электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_i$ и $\tilde{\mu}_e$. Таким образом, результат [243] означает, что по отношению к вариациям этих переменных равенство (3.62) является не равенством, а тождеством. То есть равна нулю не только сумма (3.62) но и все её производные по $\tilde{\mu}_i$ и $\tilde{\mu}_e$ [29], [31].

$$\sum n_i e_i \equiv 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \tilde{\mu}} (\sum n_i e_i) = 0, \quad \frac{\partial^{k+l}}{\partial \tilde{\mu}_{\alpha_1} \dots \partial \tilde{\mu}_{\alpha_k} \partial T^l} (\sum n_i e_i) = 0. \quad (3.63)$$

Учитывая связь производных $\partial \mathbf{n} / \partial \tilde{\mu}$ с корреляционными функциями, можно заключить, что последовательное дифференцирование (3.63) порождает бесконечную цепочку интегральных равенств, наложенных на s-частичные корреляционные функции плазмы, $g_s(r_1, \dots, r_s)$ [29], [31]. Справедливость этих равенств, не связана с условием малости параметра неидеальности. Эти соотношения являются специфическими именно для кулоновской системы, и не обязаны выполняться в не-кулоновских системах с короткодействующими потенциалами. Помимо самого условия электронейтральности (3.62) "младшим" из указанных равенств является так называемое условие "локальной электронейтральности" - соотношение, наложенное на бинарные корреляционные функции плазмы. В простейшем случае однокомпонентной модели плазмы на несжимаемом (*rigid*) компенсирующем фоне [ОСР(r)] это соотношение имеет хорошо известный вид условия того, что полный заряд "экранирующего облака", окружающего в среднем каждый заряд

в плазме, в точности равен величине экранируемого заряда со знаком минус (правило "нулевого момента" Стиллинджера и Ловетта [288]). В однокомпонентном случае

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \tilde{\mu}}\right) = (kT)^{-1} \left\{ n + n^2 \int [g(r) - 1] dr^3 \right\} = 0. \quad (3.64)$$

Старшие из обсуждаемых равенств (3.63) выражают такого же рода свойства экранирования для группы из двух, трех и более частиц.

$$\int Q_i(r) d\mathbf{r} \equiv \int \sum n_\alpha e_\alpha \left[\frac{F_{s+1}(r_1, r_2, \dots, r_{s+1})}{F_s(r_1, r_2, \dots, r_s)} - 1 \right] d\mathbf{r}_{s+1} = -(z_1 + z_2 + \dots + z_s). \quad (3.65)$$

Здесь $Q_i(\mathbf{r})$ - профиль суммарного заряда экранирующего облака вокруг заряда "i", и ограничения (3.65), наложенные на s -частичные корреляционные функции плазмы, играют в отношении последних роль своеобразных условий нормировки.

В итоге для плазмы считается справедливым следующее свойство [211], [252]:

★ Термодинамически равновесная система кулоновских частиц при погружении в нее любой конечной совокупности фиксированных зарядов полностью экранирует как полный заряд этой дополнительной системы зарядов, так и ее дипольный и квадрупольный моменты, так что результирующий средний потенциал на далеких расстояниях от системы внесенных зарядов не содержит расходящихся составляющих, $1/r$, $1/r^2$ и $1/r^3$.

В случае поля внешнего заряда, рассматриваемого как малое возмущение, отклик на него описывается статической диэлектрической проницаемостью, $\varepsilon^{-1}(x, y) \leftrightarrow \tilde{\varepsilon}_k^{-1}$. В известной работе Стиллинджера и Ловетта [288] соотношение (3.65) (условие "нулевого момента") вместе с условием "второго момента" (см ниже) рассматривались в приложении к классической ионной системе, как следствие физического требования, наложенного длинноволновой предел статической диэлектрической проницаемости, и эквивалентного тому, что состояние системы является проводящим.

$$\tilde{\varepsilon}_k \rightarrow \infty \quad (k \rightarrow 0). \quad (3.66)$$

Свойство локальной электронейтральности накладывает жесткое ограничение на длинноволновой предел $\tilde{\varepsilon}_k^{-1}$ (3.66) и тем самым на комбинацию корреляционных функций системы, через которые величина $\tilde{\varepsilon}_k^{-1}$ выражается

$$\left\{ 1 - \tilde{V}_k \sum n_i z_i \left[z_i + \sum n_j z_j (\tilde{h}_k)_{ij} \right] \right\} \rightarrow 0, \quad \left(\tilde{V}_k \sim \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right) \text{ при } k \rightarrow 0 \right), \quad (3.67)$$

$$\left\{ \varphi^*(x) \equiv \int [\varphi(y) \cdot \varepsilon^{-1}(x, y)] dy \leftrightarrow \varphi_k^* \equiv \frac{\varphi_k}{\tilde{\varepsilon}_k} \right\},$$

$$\sum n_j Z_j (\tilde{h}_k)_{ij} \sim -Z_i \left[1 - \left(\frac{k}{\kappa_D} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.68)$$

Существенно, что в многосортной системе зарядов при наличии отдельного условия "нулевого момента" для каждого сорта зарядов, условие "второго момента", (3.67), одно для всей системы.

В действительности считаются справедливыми более сильные условия типа (3.67), но для каждого сорта зарядов в отдельности. Другими словами, интегральные свойства

плотности заряда, $Q_i(r)$, присущие дебаевскому приближению, справедливы в общем случае ($\Gamma \sim 1$), когда само приближение уже не применимо.

$$Q_i(k) \equiv \sum n_j z_j \tilde{h}_{ij}(k) = -z_i \left[1 - \left(\frac{k}{\kappa_D} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.69)$$

Или в координатном представлении:

$$\int Q_i(r) d\mathbf{r} \equiv \sum n_j z_j \int h_{ij}(r) d\mathbf{r} = -z_i \langle r^2 \rangle \equiv \frac{\int Q_i(r) r^2 d\mathbf{r}}{\int Q_i(r) d\mathbf{r}} = -6r_D^2. \quad (3.70)$$

3.3.3 Химический и электрохимический потенциалы в неоднородных кулоновских системах

Специфика соотношения ХП и ЭХП наиболее отчетливо проявляется в ситуациях с термодинамически равновесной, но неоднородной плазмой. Два варианта такой ситуации важны в первую очередь - фазовое расслоение и задачи электростатики в приближении ЛТР.

Фазовое расслоение

В случае распада кулоновской системы на две (три, четыре и т.д.) однородные фазы проблема участия ХП и ЭХП в термодинамическом описании ситуации может быть согласованно существующим представлениям сведена к соотношениям (3.57), (3.61) для каждой из сосуществующих фаз. Основным требованием фазового равновесия в этой ситуации является требование равенства электрохимических потенциалов обеих фаз. При этом значения химических потенциалов остаются, вообще говоря, различными

$$\tilde{\mu}' = \tilde{\mu}'' \quad \mu' \neq \mu''. \quad (3.71)$$

Отсюда следует важное следствие: - при различающихся химических потенциалах сосуществующих однородных фаз равенство электрохимических потенциалов (3.71) может быть обеспечено только за счет разницы в значениях среднего (однородного) электростатического потенциала сосуществующих фаз - φ' и φ'' . Поскольку химические потенциалы считаются локальными переменными, зависящими только от термодинамических параметров обеих фаз, \mathbf{n}', T и \mathbf{n}'', T , результирующая разность потенциалов на фазовой границе, $\Delta\varphi \equiv \varphi' - \varphi''$, оказывается чисто термодинамической величиной, определяемой только термодинамическими параметрами обеих фаз, и не зависящей от свойств поверхности раздела (чистоты, формы, поверхностных примесей и т.д.).

$$\Delta\varphi \equiv \varphi' - \varphi'' = \frac{1}{e_i} \{ [\mu_i(\mathbf{n}, T)]'' - [\mu_i(\mathbf{n}, T)]' \}, \quad (3.72)$$

(i - все заряженные компоненты) ($\varphi', \varphi'' = const$)

Существование такой "контактной" разности потенциалов на границе двух веществ, например металлов, хорошо известно в низкотемпературной электрофизике ([43], [2], [4] и др.). Вместе с тем существование подобного термодинамического скачка потенциала на любой фазовой границе и в высокотемпературной ситуации (плазме) не является хорошо осознанным фактом (см.5.5). Более того ситуация с потенциалом фазовой границы

является часть более общего правила, которое может быть сформулировано следующим образом: - Любая локальная неоднородность в термодинамически равновесной по обмену зарядами кулоновской системе, разделяющая две части этой системы, сопровождается в общем случае существованием стационарной разности потенциалов (скачка), величина которого полностью определяется термодинамическими параметрами сосуществующих частей (не обязательно разных фаз) и не зависит от детальных свойств указанной неоднородной зоны раздела.

Задачи о профиле свободных зарядов вблизи источника неоднородности

Еще одной ситуацией, где различие ролей ХП и ЭХП проявляется достаточно отчетливо, является комплекс задач расчета в приближении ЛТР стационарного профиля пространственного заряда в окрестности источника неоднородности. Круг этих задач многообразен. Это расчет (в приближении ЛТР) профиля электронов в атомной ячейке (модели Томаса-Ферми и их локальные модификации [87]), близкий по идеологии расчет профиля свободных ионов вокруг полииона или заряженной мицеллы в полиэлектролитах, или вокруг КДФ-частицы в пылевой (dusty) плазме [49], [166], профиль самих термически равновесных КДФ-частиц в пылевой плазме вблизи заряженной стенки и многое другое.

Общим для всех этих ситуаций является возможность сформулировать их, как задачу на поиск экстремума термодинамического потенциала (например свободной энергии), как функционала от одночастичной плотности (плотностей) свободных зарядов $n(r)$ ($n_i(r)$) (1.46)-(1.48) [87]. Локальное уравнение состояния появляется в этой задаче при использовании приближения квазиоднородности в обменно-корреляционном члене F^* в правой части (1.47), когда в качестве $F(N, V, T)$ используется свободная энергия макроскопической системы зарядов (1.48):

$$F^*[n(\cdot)] = \int f(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad f(n) \equiv \lim_{(N \Rightarrow \infty, N/V=n)} \left\{ \frac{F(N, V, T)}{N} \right\}. \quad (3.73)$$

В этом случае условие экстремума этого функционала можно выразить в дифференциальной форме, аналогичной (3.57), (3.61) через различающиеся химические и единый электрохимический потенциалы системы - $\mu(\mathbf{r})$ и $\tilde{\mu}$.

$$\tilde{\mu} = \mu[n(\mathbf{r}), T] + e\varphi(\mathbf{r}) = const, \quad (3.74)$$

где $\mu(\mathbf{r})$ - локальный химический потенциал зарядов, определяемый приближенным локальным УРС, используемым для описания термодинамики зарядов (3.75) (приближение Томаса-Ферми или Пуассона-Больцмана и др.), а $\varphi(\mathbf{r})$ - зависящий от радиуса переменный средний потенциал системы, определяемый стандартным выражением (3.76)

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu(n(\mathbf{r}), T) = \left(\frac{\partial f(n(\mathbf{r}), T)}{\partial n} \right)_T, \quad f(n, T) \equiv \lim_{(N \Rightarrow \infty, N/V=n)} \left\{ \frac{F(N, V, T)}{N} \right\}, \quad (3.75)$$

$$\varphi(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{external}(\mathbf{r}) + Ze \int \left\{ \frac{n(\mathbf{r}')}{(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)} \right\} d\mathbf{r}' = const. \quad (3.76)$$

Участие химического и электрохимического потенциалов в условиях термодинамической устойчивости

Как уже указывалось выше, одним из главных результатов теорем Либа и Лебовица [243] является утверждение, что в термодинамическом пределе кулоновская система в большом каноническом ансамбле стремится к электронейтральности (3.62) независимо от выбранных значений (электро)химических потенциалов зарядов $\{\tilde{\mu}_i\}$. Это означает, что между значениями концентраций $\{n_i\}$ и электрохимических потенциалов $\{\tilde{\mu}_i\}$ в общем случае нет взаимно-однозначного соответствия. Наличие в равновесной кулоновской системе линейной зависимости (3.62) (3.63) эквивалентно равенству нулю определителя матрицы $||\partial \mathbf{n} / \partial \tilde{\mu}||$.

$$\det ||\partial \mathbf{n} / \partial \tilde{\mu}|| \rightarrow 0, (\mathbf{N}, \mathbf{V} \rightarrow \infty, \mathbf{N}/\mathbf{V} \rightarrow \text{const}). \quad (3.77)$$

Соотношение (3.77) не противоречит условию устойчивости термодинамического равновесия. Последнее требует положительной определенности матрицы $||\partial \tilde{\mu} / \partial \mathbf{n}||$. В плазме же по отношению к ЭХП выполняется более жесткое условие

$$\det ||\partial \tilde{\mu} / \partial \mathbf{n}|| = \{\det ||\partial \mathbf{n} / \partial \tilde{\mu}||\}^{-1} \rightarrow +\infty, (\mathbf{N}, \mathbf{V} \rightarrow \infty, \mathbf{N}/\mathbf{V} \rightarrow \text{const}). \quad (3.78)$$

Это означает хорошо известное свойство термодинамически равновесной плазмы, состоящее в том, что любые сколько-нибудь заметные (длинноволновые) отклонения в ней от электронейтральности столь энергетически невыгодны (в отличие от другой системы с потенциалом $V(r) \sim 1/r$ - гравитирующей системе) что плазма оказывается устойчивой по отношению к таким отклонениям чисто механически, даже и без вмешательства экстремальных свойств энтропии, как термодинамического потенциала относительно s -частичных корреляций в системе. То есть, по отношению к таким флуктуациям удельная свободная энергия кулоновской системы при выполнении условия (3.63) не просто минимальна, но при переходе к пределу бесконечной системы этот минимум становится все более резким, что и выражается условием (3.78).

Относительно же вариаций концентраций $\{n_i\}$ и s -частичных корреляторов, не нарушающих условия электронейтральности, свободная энергия плазмы согласно теоремам [243] обладает необходимым для термодинамической устойчивости свойством вогнутости (3.11)(3.12).

Из условия (3.78) следует важное следствие. Суперустойчивость кулоновской системы в переменных ЭХП освобождает, вообще говоря, термодинамические зависимости с участием обычного (локального) химического потенциала μ от обязательного требования выполнения (3.16) для любых вариаций концентраций зарядов. Примером такой ситуации является модель однокомпонентной плазмы (ОКП). Хорошо известно (см. например обзоры [178], [222], [196]) что уже при $\Gamma \geq 3$ производная $(\partial \mu / \partial n)_T$ в этой модели отрицательна именно при участии в ней обычного (локального) химического потенциала μ . Та же производная с участием ЭХП положительна, но стремится к нулю в пределе бесконечной системы (3.64).

В целом, в проблеме роли и участия химического и электрохимического потенциалов в условиях термодинамической устойчивости плазмы есть еще целый ряд открытых вопросов, и теоретический анализ обсуждаемой проблемы далек от завершения.

Обсуждение соотношения ХП и ЭХП в плазме и их ролей в различных ситуациях с их участие можно подытожить в сводной таблице, помещаемой ниже.

Примечания к Таблице 6.1:

- (#1) Кулоновская частица в данном контексте: $V_{ij}(r) = V_{ij}^{(sr)}(r) + Z_i Z_j (e^2/r) \{V^{(sr)}(r)$
 - короткодействующий потенциал}
- (#2) $f^*(T, \{n_k\}) \equiv \lim F(T, V, \{N_k\})/V$ - плотность свободной энергии в электронейтральном ансамбле: $V \rightarrow \infty, N_k \rightarrow \infty, (N_k/V) \rightarrow n_k = const. (\sum N_k Z_k \equiv 0)$
- (#3) В общем случае $\varphi \neq 0$, в том числе и в электронейтральной системе.
- (#3a) Если в термодинамическом равновесии система однородна везде за исключением приграничного слоя.
- (#4) Общий (не электронейтральный) ансамбль: $V \rightarrow \infty; N_i \rightarrow \infty; N_i/V \rightarrow n_i = const.$; $\lim (\sum N_i Z_i)/V^{2/3+\varepsilon} = 0 (\varepsilon > 0)$ (см. [Leab and Lebovitz 1969-1972]) $\langle \delta \mathbf{n} | | \delta \mu / \delta \mathbf{n} | | \delta \mathbf{n} \rangle \rightarrow \infty$ при неэлектронейтральных вариациях состава $\delta \mathbf{n}$: $(\sum \delta n_i Z_i \neq 0)$.
- (#5) Например, профиль электронов в атомной ячейке в приближении Томаса - Ферми - Дирака, профиль ионов вблизи КДФ-частицы в приближении Пуассона - Больцмана - Дебая и др. ($\varphi(r)_{ext}$ - внешний потенциал; $\varphi(r)$ - средний потенциал, создаваемый зарядами системы).

Свойства химического и электрохимического потенциалов. Итоговая таблица

ТАБЛИЦА $[\mu \Leftrightarrow \tilde{\mu}]$

3.3.4 О возможности нарушения условий ТУ в простейших моделях плазмы

Дебаевское приближение (одно- и многократная ионизация)

Свойством простейшего, используемого в классической плазме, дебаевского приближения (см. 1.3.50-53 §III.1.3) является то, что условие (3.16) нарушается в нем при достижении параметром неидеальности Γ_D некоторого фиксированного значения независимо от степени ионизации НТП или же степени ее "разбавления" идеальным газом посторонних нейтральных частиц. Это так, например, в типичном случае НТП с малой примесью ("присадкой") легко ионизирующегося металла, "разбавленного" смесью с благородным газом. Это иллюстрирует тот факт, что нарушение (3.16), и соответствующая ему потеря термодинамической устойчивости, являются в этом приближении внутренним свойством подсистемы заряженных частиц.

Сказанное требует детализации в случае многократной ионизации (см. ниже). Для простейшего же случая плазмы с однократной ионизацией ($Z_{\pm} = \pm 1$) неравенство (3.16) нарушается в дебаевском приближении при $\Gamma_D \geq \Gamma_D^* = 4$. В случае многократной ионизации, когда в равновесии сосуществует набор ионов разной кратности $\{Z_i\}$ (как положительных, так и отрицательных), граница нарушения условия (3.16) в дебаевском приближении Γ^* ограничена сверху величиной Γ_D^{**} ,

$$\Gamma_D^* \leq \Gamma_D^{**} = \frac{4}{\langle Z^2 \rangle} \quad \left\{ \langle Z^2 \rangle \equiv \frac{\sum n_i Z_i^2}{\sum n_i} \right\}. \quad (3.79)$$

Эта граница следует из соотношения (3.16) если в качестве входящей туда вариации вектора концентраций зарядов $\delta \mathbf{n}$ использовать форму $\delta \mathbf{n} = \lambda \cdot \mathbf{n}$. Для частного случая системы электронов и одного сорта ионов с зарядом Z граница (3.79) принимает вид

$$\Gamma_D \leq \Gamma_D^* = \frac{4}{Z}. \quad (3.80)$$

Примером кулоновской системы с положительными и отрицательными ионами разной кратности, для которых проблема возможного фазового расслоения с участием кулоновского взаимодействия является общей с аналогичной проблематикой для традиционной НТП, является т.н. "Пылевая плазма" (см. [49] и [166]), высоко-ионные жидкости и полиэлектролиты и др.

Однопараметрические приближения ($\Delta F/NkT = f(\Gamma)$)

Сказанное справедливо и в более общем случае, когда неидеальная подсистема заряженных частиц подобно обычному дебаевскому приближению приближенно описывается неизвестной, но однопараметрической (безразмерной) поправкой к свободной энергии, зависящей только от одного параметра неидеальности Γ_D (или другого эквивалентного ему параметра: Γ, N_D)

$$\frac{\Delta F}{NkT} \equiv N \Delta f(n, T) \approx N \Delta f(\Gamma_D). \quad (3.81)$$

Исторически в теории неидеальной плазмы широкое распространение приобрело предположение о возможности успешного описания термодинамики подсистемы свободных зарядов, включая случай умеренной неидеальности, $\Gamma_D \sim 1$, при помощи единой однопараметрической зависимости от Γ_D (3.81), совпадающей при $\Gamma_D \ll 1$ с обычным дебаевским приближением, и отличающейся от него при $\Gamma \geq 1$ более слабой зависимостью

от Γ_D . В контексте проблемы термодинамической устойчивости следует подчеркнуть, что согласно неравенству Гиббса-Боголюбова (3.85) эта однопараметрическая зависимость свободной энергии от Γ_D , будучи по знаку отрицательной, обязана с ростом параметра неидеальности расти по абсолютной величине не слабее, чем Γ (или, что то же - $\Gamma_D^{2/3}$). Соответственно, поправка к давлению, $(\Delta p/kT)^{\text{кул}}$, будучи отрицательной, растёт по абсолютной величине с ростом плотности не медленнее, чем $n^{4/3}$. Это равносильно тому, что в классической системе неравенство (3.16) неизбежно нарушается при $\Gamma \rightarrow \infty$. Это иллюстрирует факт невозможности рассматривать подсистему свободных зарядов в реальной НТП как одновременно классическую и чисто кулоновскую, так как в этом случае она термодинамически неустойчива ("коллапсирует") при любых значениях параметра Γ . Существенно, что одного лишь квантового эффекта нелокальности электронов, "не позволяющего" им "упасть" на точечные ионы (дифракционного эффекта), недостаточно для устойчивости системы. Известно [46], что для стабильности чисто кулоновской системы необходимо, чтобы хотя бы один из сортов составляющих плазму частиц подчинялся статистике Ферми.

Среди множества однопараметрических поправок на неидеальность, $\Delta f(\Gamma)$, исторически предложенных для описания подсистемы свободных зарядов, принято фиксировать момент (значение параметра Γ_D^*), когда в таком приближении нарушается условие устойчивости термодинамического равновесия (3.16). Укажем один пример в этом ряду - приближение, в котором реальная подсистема свободных зарядов, например протонов и электронов, заменяется суперпозицией двух совмещенных друг с другом ("вложенных") однокомпонентных кулоновских систем, взаимодействующих друг с другом лишь в среднем: - неидеального "электронного газа" плюс ОКП классических ионов (т.наз. "сдвоенная модель ОКП" [68]). В этой модели при низких температурах условие (3.16) нарушается при $\Gamma \geq \Gamma^* \cong 3,8..(\Gamma_D^* \cong 12,8..)$. При достаточно высоких температурах условие (3.16) в этой модели не нарушается вовсе. Соответственно, существует изотерма, для которой система при некоторой плотности демонстрирует критическое поведение: $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, $(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0$, и термодинамика системы при $T \leq T_{\text{кр}}$ описывается фазовой границей традиционной формы с верхней критической точкой [68] [292].

3.3.5 Компактные приближения в разложении по активности

Дебаевское ("кольцевое") приближение в большом каноническом ансамбле

Это приближение получается при учете асимптотически главного (по расходимости) класса так называемых "кольцевых" диаграмм в модифицированном разложении большого термодинамического потенциала плазмы, $\Omega(\mu, V, T)$, по степеням активности, $z \equiv \exp\{\beta\mu\}$ в классическом пределе $n\lambda_e^3 \ll 1$ (см.подробнее часть 3). Результатом является простое и компактное приближение, выражающее в неявной форме зависимость поправок на неидеальность плазмы, ΔY (где $Y = F, U, p, \mu, \text{etc.}$) от концентрации. Соответствующие формальные выражения для случая однократной ионизации были получены в [104] и затем обобщены в работе [30] на случай многозарядной плазмы в форме удобной для численных расчетов (см.(2.24)(2.25))

Примечательным свойством этого простейшего кулоновского приближения является то, что условие (3.16) не нарушается в этом приближении ни при каких значениях параметра неидеальности Γ_D независимо от кратности ионизации НТП или степени ее

"разбавления" нейтральными частицами [61], [65].

Модифицированные приближения в плазменном разложении по активности

Вышеописанное свойство дебаевского приближения в БКА является частным случаем более общего утверждения:

(#) Всякое приближение, полученное в виде конечного аналитического выражения для большого термодинамического потенциала $\Omega(\mu, V, T)$, как функции от набора химических потенциалов, не нарушает условия устойчивости термодинамического равновесия (3.16) ни при каких параметрах, и следовательно, в принципе не может воспроизвести УРС с "Ван дер Ваальсовыми" петлями в зависимости $p(V)_{T=const}$, или, что более важно, в общем случае для зависимости $\mu(\mathbf{n})$.

Следствием этого правила, совпадающего для зависимости $p(V)$ с содержанием теоремы Ван Хофа [158], является то, что любое приближение, полученное частичным суммированием диаграмм в разложении $\Omega(\mu, V, T)$ по активностям, и выражающееся в окончательном виде в рамках компактного аналитического выражения, является априори термодинамически устойчивым при любых степенях неидеальности (и кратности ионизации). Это справедливо, в частности, в отношении приближения Планка-Веденова-Ларкина [18], а также и в отношении приближения, учитывающего вклад старших диаграмм $\sim \zeta^{5/2}$ [95], а также так называемого "лестничного" приближения из "экранированных потенциалов" в разложении по активности (см. III.1.2 [166]) и его модификации - т.наз. приближения АСТЕХ (F.Rogers et al. [279]), также полученного в рамках (достаточно громоздкого) частичного пересуммирования плазменного разложения по степеням активностей.

Указанное свойство также справедливо в отношении модифицированного приближения для описания эффекта взаимодействия заряд-нейтрал [60] (см. § 1.6 в [33] и формулы (1.3.77-79) § III.1.3 [166]), также полученного частичным суммированием бесконечного класса диаграмм в разложении по степеням активности. Подчеркнем, что все перечисленные приближения не нарушают условия термодинамической устойчивости ни при каких степенях сжатия плазмы, несмотря на притягивательный характер учитываемого взаимодействия [61], [33].

Вместе с тем в большинстве вышеуказанных приближений, полученных частичным суммированием диаграмм в разложении $\Omega(\mu, V, T)$ по активности, включая и приближение BDH (2.24)(2.25), нарушается неравенство Гиббса - Боголюбова, дополняющее совокупность неравенств, выражающих свойство выпуклости свободной энергии относительно интенсивных переменных [61]. Согласно этому неравенству свободная энергия, $F(V, T, N|\lambda)$ как функция от константы связи межчастичного взаимодействия, $V(r, \lambda) \equiv \lambda V(r)$, должна быть выпуклой функцией параметра λ

$$\left\{ \frac{\partial^2 F(V, T, N|\lambda)}{\partial \lambda^2} \right\} \leq 0 \quad (3.82)$$

В случае кулоновского взаимодействия $\lambda \equiv e^2$. При использовании для приближенного описания кулоновской поправки на неидеальность в однократно ионизованной плазме однопараметрической зависимости, $\Delta f(\Gamma)$

$$\frac{\Delta F_{\text{кул}}}{N_{\text{заряж}} kT} \equiv \Delta f(\Gamma) \quad \frac{U_{\text{кул}}}{N_{\text{заряж}} kT} = \Gamma \left(\frac{d\Delta f(\Gamma)}{d\Gamma} \right) \quad (3.83)$$

неравенство (3.82) имеет вид:

$$\left(\frac{d^2 \Delta f(\Gamma)}{d\Gamma^2} \right) \leq 0, \quad (3.84)$$

$$\left(\frac{d \ln \left| \frac{U_{\text{кул}}}{N_{\text{заряж}} kT} \right|}{d \ln \Gamma} \right) \equiv \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln \left| \frac{U_{\text{кул}}}{N_{\text{заряж}} kT} \right|}{\partial \ln \Gamma_D} \right) \geq 1, \quad (3.85)$$

$$0 \geq \left(\frac{\Delta F_{\text{кул}}}{N_{\text{заряж}} kT} \right) \geq \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{kT} \right) \geq \left(\frac{\Delta U}{N_{\text{заряж}} kT} \right) \equiv 3 \left(\frac{\Delta p}{n_{\text{заряж}} kT} \right). \quad (3.86)$$

Согласно (3.85) поправка на неидеальность, $U_{\text{кул}}/(N_i + N_e) = (1/3)\Delta p_{\text{кул}}/(n_i + n_e)$, обязана с ростом Γ расти по абсолютной величине не медленнее, чем первая степень Γ (или $\Gamma_D^{2/3}$). В приближении ВДН (2.24)(2.25) ограничение (3.85) нарушается при $\Gamma \geq \Gamma^* \approx 0.78 \dots$ ($\Gamma_D \geq \Gamma_D^* \approx 0.38 \dots$) [61], [29].

3.4 Проблема фазовых переходов в плазме

Среди термодинамических последствий одновременного наличия в системе межчастичного притяжения и отталкивания можно условно выделить два ведущих механизма - образование конечных ассоциаций (комплексов) и фазовый переход (ФП). Оба механизма в значительной мере являются конкурирующими. Повышенная роль одного из них подавляет другой. И наоборот. В этом смысле показателен пример электрон-протонной системы (НТП водорода). Относительно сильное по энергии (в сравнении с образованием атомов) молекулообразование $H_2 = 2H$ ($D_{H_2} \sim 0.3 \cdot I_H$) "подавляет" обычную конденсацию, оттесняя ее в область криогенных температур - $T_{\text{кр}} \approx 30 \text{ K}$, много меньших как величины потенциала ионизации I_H , так и энергии диссоциации молекулы водорода $D_{H_2} \{T_{\text{кр}} \approx 0.2 \cdot 10^{-3} I_H\}$ (см. рис. 3.5).

Близкий к водороду пример масс-симметричной кулоновской системы - электрон-позитронная плазма - имеет из-за равенства масс существенно иную энергетику комплексообразования ($I_p \sim Ry/2 \cong 6,8 \text{ эВ}$, $D_{p_2} \ll I_p \approx 0.2 \text{ эВ}$). То же правило с некоторыми оговорками справедливо и для другой масс-симметричной кулоновской системы - электрон-дырочной плазмы в полупроводниках [165] ($T_{\text{кр}} \approx 0.15 \cdot I$) (см. также [141], [22]).

Наконец, на краю этого спектра находится модельная кулоновская система, где образование ассоциаций отсутствует по определению. Это вариант модели однокомпонентной плазмы (ОКП) - система зарядов одного знака на однородном и сжимаемом (в целом) компенсирующем фоне заряда противоположного знака ОКП(г), а также близкая к ней "сдвоенная модель ОКП" (ДОСР) [68]. Появляющийся в этих моделях дополнительный (помимо кристаллизации) фазовый переход флюид-флюид (ФП) имеет примечательно высокую критическую температуру, $kT_{\text{кр}} \cong 0.1 Ry$ [225].

На противоположном краю обсуждаемого спектра кулоновских систем находится также модельная классическая система зарядов с модифицированным потенциалом Хеллмана - Глаубермана - Юхновского [26]:

$$V_{i,j}(r) = Z_i Z_j V(r) = Z_i Z_j \left(\frac{e^2}{r} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{r}{\sigma} \right) \right], \quad (3.87)$$

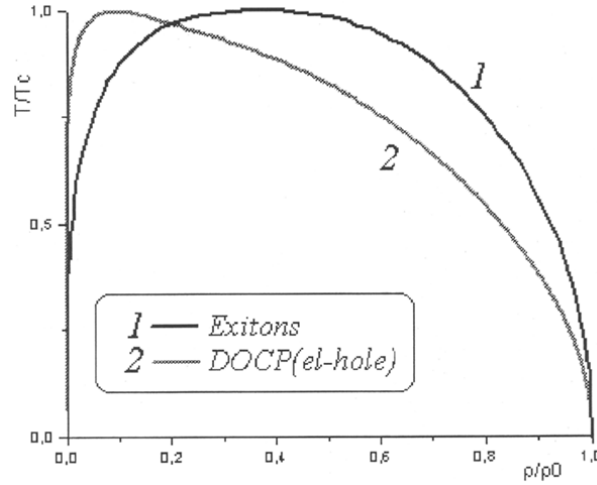


Рис. 3.5: Граница кривой равновесия перехода газ-жидкость в электрон-дырочной плазме в относительных координатах: $\rho/\rho_C - T/T_C$ (ρ_C и T_C - плотность и температура в критической точке перехода в системе). Обозначения: 1 - экспериментальная граница равновесия в фотовозбужденном кремнии (данные из [22], 2 - Граница равновесия в идеализированной безассоциативной модели электрон-дырочной плазмы ("сдвоенной" модели DOCP(c) [66], [68]) по данным работы [226])

(модель включает примечательный вариант резко несимметричной плазмы - $|Z^{(+)}| \gg |Z^{(-)}|$). Важным свойством этой модели является то, что потенциал (3.87) относится к классу т.н. "положительно определенных" парных потенциалов (см. [128]), что является важным условием для существования и свойств термодинамического предела в такой системе. В частности, для любой конфигурации электронейтральной системы зарядов ($Z^{(+)} = Z$, $Z^{(-)} = -1$, $n_{(+)} = Zn_{(-)}$) с потенциалом (3.87) справедливо ограничение [61], [75]

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots, \mathbf{r}_s) \geq U_{\min} = -n_{(+)} \frac{Z(Z+1)}{2} V(0). \quad (3.88)$$

Правая часть (3.88) есть энергия идеального газа нейтральных "квазиатомов". В связи с этим есть основания полагать, что ФП газ-жидкость в этой модели вовсе отсутствует, так что весь эффект межчастичного притяжения исчерпывается образованием конечных заряженных или нейтральных комплексов ("ионов" и "атомов").

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

В приложении к плазме полезно различать два подхода к проблеме ПФП. В первом - предположение о ФП возникает в рамках анализа приближенного уравнения состояния, именно как уравнения. Примером служит уравнение Ван дер Ваальса, но с "кулоновского" типа членом, описывающим притяжение (например, дебаевского типа, $\Delta P \sim n^{3/2}$, либо квазикристаллического типа, $\Delta P \sim n^{4/3}$ [105], [256]). Во втором подходе объектом анализа является модельная система многих тел - то есть совокупность частиц, с точно определенными степенями свободы, потенциалами взаимодействия и правилами, опре-

деляющими вклад этих степеней свободы в термодинамику системы. Известный пример такого рода - модель заряженных или нейтральных твердых шаров [249], [248] и модель Ван дер Ваальса [86].

Первый подход, фактически является алгебраическим анализом приближенного уравнения состояния на наличие в нем т. наз. "петель Ван дер Ваальса". Второй же - фактически может оказаться сложной вычислительной проблемой, но существенно, что наличие или отсутствие в этом подходе предсказываемого ПФП допускает прямую проверку методами численного моделирования (см. раздел VII [166]). Результатом первого подхода являются кривые (изотермы), включающие участки термодинамически неустойчивых состояний ("петли") и критические точки (если они есть).

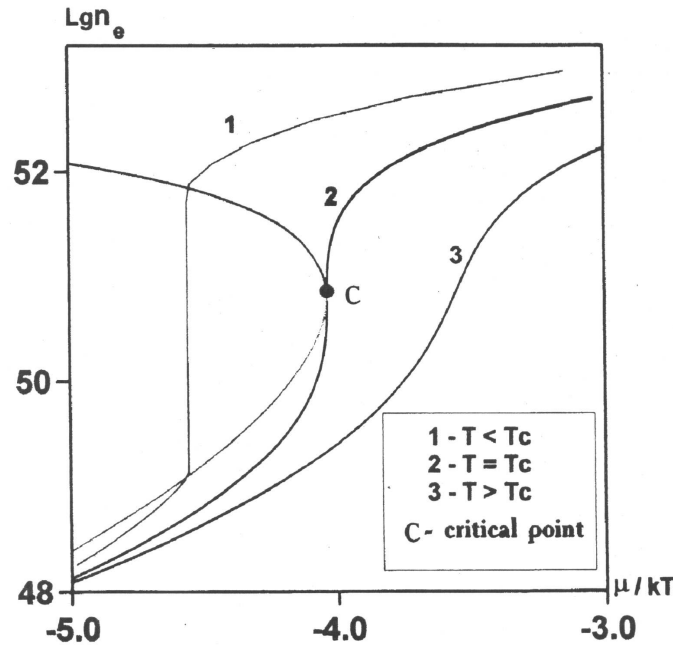


Рис. 3.6: Фазовый переход флюид-флюид в модели ОСР(с) в большом каноническом $(n - \mu)$ -ансамбле (ОКП ионов на однородно-сжимаемом фоне идеального ферми-газа электронов (по результатам [68], [226]) Обозначения: 1 - докритическая изотерма $T < T_{кр}$, 2 - критическая изотерма $T = T_{кр}$, 3 - закритическая изотерма $T > T_{кр}$, C - критическая точка перехода в модели [68]

Результатом второго подхода является ФП в его прямом смысле, т.е. самопроизвольный распад однородного состояния термодинамически равновесной системы многих тел на различные фазы в $\{N, V, T\}$ -ансамбле, или связанный с ФП скачок плотности как функции химического потенциала в $\{\mu, V, T\}$ -ансамбле (рис. 3.6).

Результат второго подхода, в частности, способен воспроизводить аномальное, неаналитическое поведение в окрестности критической точки. В теории плазмы сегодня представлены оба подхода, причем на долю первого приходится доминирующее количество усилий. По-видимому, оптимальным является их сочетание, примером которого может служить ситуация, сложившаяся в теории ионных жидкостей [248]. Здесь накопление результатов прецизионных измерений, включая исследования в близкой окрестности критической точки с одной стороны, а также результаты многочисленных расчетов в рамках прямого численного моделирования, с другой стороны [19], [246], [271], [216], сочетаются с детальным анализом особенностей приближенных уравнений состояния,

что позволяет в рамках общего анализа проблемы получать важные выводы [248].

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 ($T_C \sim 5 \div 20 \text{ кК}$, $p_C \sim 0.1 \div 2 \text{ ГПа}$ [155]), так что само обнаружение, а тем более прецизионное экспериментальное изучение околоскритического поведения, крайне затруднено (см. раздел I), а теоретические оценки и попытки далекой экстраполяции низкотемпературных свойств конденсированной фазы [155], [106], [70], [76] страдают крайней неопределенностью (см. ниже §§6.4, 6.5).

3.4.1 Особенности "обычных" переходов газ-жидкость в плазме

Общая характеристика проблемы фазовых переходов флюид-флюид в кулоновских системах

Если оставить на время в стороне проблему кристаллизации в системах с кулоновским взаимодействием, актуальную для некоторых специфических разновидностей НТП, таких как, например, пылевая плазма или возможная кристаллизация ядер в недрах астрофизических объектов, то многообразие ФП, происходящих (с большей или меньшей степенью гипотетичности) в неупорядоченном состоянии систем частиц с кулоновским взаимодействием, можно условно разделить на две категории, заметно различающиеся по своим свойствам (см. [75]):

А) "Нормальные" (обычные) фазовые переходы

Б) "Аномальные" (необычные) фазовые переходы.

"Нормальные" фазовые переходы - это фазовые переходы типа газ-жидкость с верхней критической точкой и с традиционной формой (связностью) фазовой границы, с положительной теплотой испарения, $\Delta H_{\text{исп}} \equiv H_{\text{г}} - H_{\text{ж}}$, и с положительным скачком удельного объема, $\Delta v_{\text{исп}} \equiv v_{\text{г}} - v_{\text{ж}}$, и соответственно, связанного с ним положительным скачком фактора сжимаемости, $\Delta Z_{\text{исп}} \equiv (pV/RT)_{\text{газ}} - (pV/RT)_{\text{жидк}}$. В соответствии с уравнением Клапейрона - Клаузиуса это соответствует традиционной, монотонно растущей зависимости давления перехода от температуры $p_{\text{sat}}(T)$,

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} > 0, \quad \left\{ \left[\frac{d \ln p}{d(1/T)} \right]_{\text{sat}} = \frac{\Delta H}{\Delta Z_{\text{исп}}} > 0 \right\}. \quad (3.89)$$

Основной физической причиной, приводящей при понижении температуры к конденсации в плотную фазу, служит эффект выигрыша в энергии при переходе в эту фазу над проигрышем в энтропии из-за доминирующего эффекта межчастичного притяжения. Основной реально существующий носитель данного типа ФП среди объектов НТП - это переход газ-жидкость в металлах (слабо проводящий газ \leftrightarrow проводящая жидкость (или кристалл)). Для данного типа переходов характерна важная роль, которую играет в их описании так называемая "холодная кривая" - предельная зависимость внутренней энергии (или давления) от удельного объема при нулевой температуре, $U(V)_{T=0}$, или $p(V)_{T=0}$. При больших удельных объемах "холодная кривая" содержит условную ветвь, соответствующую несуществующим состояниям с отрицательной сжимаемостью. Важной количественной характеристикой этого участка доминирующего притяжения является энергия сублимации $\Delta_s H^\circ$. В отношении этого типа ФП основным направлением

исследований является (поиск) выявление черт "плазменности", т.е. специфических особенностей, связанных именно с кулоновским взаимодействием, в характеристиках этого типа переходов, в первую очередь в окрестности их критических точек. Исследования этого рода развиваются как для реальной НТП металлов, так и для идеализированных кулоновских моделей с традиционной структурой границы двухфазной области [66], [68], [248], [106].

Проведенные исследования позволяют выделить несколько отличительных признаков, характерных для ФП этой категории.

1. Аномально низкий уровень величины фактора сжимаемости в критической точке, $\mathcal{Z}_{\text{кр}} \equiv p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} / RT_{\text{кр}} \equiv p_{\text{кр}} / n_{\text{кр}} k_B T_{\text{кр}}$ ($n_{\text{кр}}$ - концентрация тяжелых частиц, ионов, атомов, молекул и т.д., в пересчете на атомы):

Щелочные металлы	от $\mathcal{Z}_{\text{кр}}(Li) \approx 0.06 - 0.1$	до $\mathcal{Z}_{\text{кр}}(Cs) \approx 0.2$,
Модели	$(\Delta p = \Delta p(OCP(c)))$ [68], [226],	$\rightarrow \mathcal{Z}_{\text{кр}} \cong 0.2$
	$(\Delta p \sim n^{4/3})$ [256], [105],	$\rightarrow \mathcal{Z}_{\text{кр}} = 0.29$,
Модель Ван дер Ваальса	(для сравнения)	
	$(\Delta p_{\text{притяжения}} \sim n^2)$,	$\rightarrow \mathcal{Z}_{\text{кр}} = 0.375$

2. Резкая в сравнении с обычными ФП асимметрия фазовой границы в приведенных $\rho - T$ координатах (см.рис. 3.7). Количественной характеристикой этого эффекта служит отношение плотностей ($\rho_{\text{кр}}/\rho_0$): критической плотности $\rho_{\text{кр}}$, к "нормальной" ρ_0 (плотности вещества в нормальном состоянии). Для плазмы щелочных металлов это отношение составляет $4,5 \div 5,5$ для большинства обычных непроводящих жидкостей $\sim 3 \div 4$, для чисто кулоновской модели ОКП [68], [225], [226] $\cong 12.6$, для модели заряженных твердых шаров (ЗТШ) это отношение составляет примерно ~ 20 .
3. Искривление т. наз. "диаметра" фазовой границы (полусуммы плотностей сосуществующих газовой и конденсированной фаз, $d(T) \equiv (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{газ}})/2$). Согласно полуэмпирическому "правилу прямолинейного диаметра" Кальете-Матиаса, диаметр пограничной кривой для подавляющего большинства непроводящих жидкостей представляет собой почти прямую линию вплоть до малой окрестности критической точки. Для цезия экспериментально [233], [99] и теоретически [225], [226] получено заметное искривление указанного диаметра (вниз) в окрестности критической точки.
4. Относительно низкая величина критической температуры $kT_{\text{кр}}$, в сравнении с эффективной "глубиной" притяжения между частицами ε . Это характерно для типов межчастичного взаимодействия, обладающих признаками "насыщения", В кулоновской системе физическую роль насыщения, присущего химическому типу связей, играет экранирование. Известно, что для системы с потенциалом Ленарда-Джонса это отношение близко к единице ($kT_{\text{кр}}/\varepsilon \cong 1,35$). Для щелочных металлов оно имеет значение порядка $1/20$, если в качестве глубины ε использовать потенциал ионизации металла. В модели (ЗТШ), имеющей в районе фазового перехода газ - жидкость смешанный тип связи - кулоновское взаимодействие на фоне образования ассоциатов (двойников, тройников и т.д.), это отношение близко к $1/15$:

$kT_{кр}/\varepsilon \cong 0.05$, где $\varepsilon \equiv Z^{(+)}Z^{(-)}e^2/\sigma$ (см. [19]). Наконец, в чисто кулоновской модели ОСР(с) [68] нет индивидуальной характеристики парного притяжения зарядов. Характерным атрибутом обширного ФП в этой модели является отношение величины теплоты перехода при $T = 0$, $(\Delta_s H^o)$, к величине $kT_{кр}$. Ввиду запрета образования связанных комплексов в этой модели указанное отношение очень велико: $(\Delta_s H^o/kT_{кр}) \cong 18,6$ [225].

5. В серии работ А.А. Ликальтера [106], обосновывается утверждение, что следствием доминирующей роли кулоновского взаимодействия в окрестности критической точки должна служить тесная корреляция критических параметров с характеристикой этого типа взаимодействия - потенциалом ионизации атома I и, вообще говоря, неизвестной величиной валентности металла в критической точке $Z_{кр}$:

$$kT_{кр} \sim Z_{кр}I, \quad p_{кр} \sim (Z_{кр}I^2)^2 \rightarrow \frac{p_{кр}}{n_{кр}T_{кр}} \sim (1 + Z_{кр})^{-1} \approx const. \quad (3.90)$$

Есть основания полагать, что в сравнении с водородом щелочные металлы с точки зрения плазменности в своей конденсации демонстрируют смешанный тип поведения, где совмещаются кулоновские черты взаимодействия "квазиатомов" [105] с конкурирующим процессом димеризации ($A + A = A_2$) и чертами, присущими взаимодействию заряд-нейтрал [155].

3.4.2 Проблема гипотетического "плазменного" фазового перехода

История вопроса [75]

Проблеме "плазменного" фазового перехода посвящено большое количество работ. Настоящее изложение следует [75]. Впервые вопрос о существовании дополнительного ФП между жидким и газообразным состоянием металлов со второй критической точкой, отличной от обычной критической точки перехода газ-жидкость, и связанной с переходом металл-диэлектрик, был поставлен Л.Д.Ландау и Я.Б.Зельдовичем [100]. В этой работе были высказаны предположения о возможности существования для металлов новых типов фазовых диаграмм, приведенных на рис. 3.8 (рис.из [100]). На рис. 3.8(а) показан первый тип гипотетической фазовой диаграммы для металлов. Отмечены области металлической жидкости (МЖ), "металлического" (проводящего) пара (МП) и диэлектрического (слабопроводящего) пара (ДП). Предполагается, что области МЖ, МП и ДП разделены линиями фазового перехода первого рода с соответствующими критическими точками (ЖГ и МД). "Т" - дополнительная тройная точка. На 3.8(б) показан второй тип гипотетической фазовой диаграммы для металлов. Предполагается, что жидкий металл (МЖ) переходит в диэлектрическую жидкость (ДЖ) на линии Т-МД, а на линии Т-ЖГ происходит превращение непроводящей фазы в газ (ДП). Отмечены соответствующими критическими точками, ЖГ и МД, и дополнительная тройная точка.

Для диаграммы, изображенной на рис. 3.8(б) предполагалось, что потеря металлической природы происходит путем ФП при температуре и давлении гораздо более высоких, чем для обычной критической точки жидкость - газ (для металла). Более поздняя модель, содержащая переходы жидкость - газ и металл - диэлектрик (причем последний в этой модели является ФП первого рода, и с ростом температуры превращается в ПФП) была предложена в работе [120]. Однако эксперименты, проведенные Кикоиным и Сенченковым, (1967) для паров ртути, не представили доказательств того, что резкий рост

электропроводности с увеличением плотности, происходящий при температуре выше критической, является ФП первого рода. Многолетние экспериментальные исследования жидкого и газообразного цезия (см. [155]) также не подтвердили существования отдельного ФП, дополнительного к переходу газ - жидкость.

Норманом и Старостиным [125] было показано, что при рассмотрении термодинамики плотной плазмы необходим учет квантовых эффектов во взаимодействии заряженных частиц, когда тепловая дебройлевская длина волны электронов λ_e сравнивается с дебаевским радиусом экранирования кулоновского взаимодействия r_D . Учет квантовых поправок приводит из-за соотношения неопределенности к эффективному отталкиванию и может стабилизировать вторую фазу, приводя к наличию критической точки. На рис. 3.9 приведены изотермы неидеальной плазмы, содержащие ФП первого рода, предсказанные в этих работах [125], [127].

Отметим, что для низкотемпературной изотермы в области сосуществования гипотетического ПФП (см. вставку на рис. 3.9) существует средняя область, где условие выполняется. Однако эта область является неустойчивой из-за нарушения условий. На рис. 3.10 и 3.11 схематически показан возможный вид границ гипотетического плазменного фазового перехода (Гипотетические кривые фазовых равновесий согласно [125], [127]. Сплошные линии - линии реального равновесия пара, жидкости и твердого тела, штрих - линии гипотетических фазовых равновесий. Для штриховых линий рассмотрены случаи как двух критических точек (а), так и одной дополнительной тройной точки (б).

Впоследствии приближения, максимально учитывающие все возможные взаимодействия, развивались и применялись для описания термодинамики реальных газов, включая водород, гелий, ксенон, щелочные металлы и др. в широком диапазоне температур и давлений ([120], [203], [125], [202], [286] и др.) В этих приближениях учитывалось как взаимодействие в заряженной подсистеме, так и, с разной степенью точности, взаимодействие нейтральных частиц с заряженными, а также нейтральных частиц друг с другом, включая принципиально важное для случая водорода взаимодействие в молекулярной подсистеме. Результатом такой экстраполяции явилось великое множество предсказанных в литературе вариантов гипотетических ФП с большей или меньшей степенью аномальности в их свойствах (см. рис. 3.11- 3.14). Сегодня гипотетические ФП - это в большинстве своем аномальные фазовые переходы со структурой фазовой границы, имеющей мало общего с обычным переходом типа газ - жидкость.

Общая характеристика существующих предсказаний ПФП

Одной из предпосылок, способствовавших предположениям о существовании особого ФП в системе заряженных частиц, является факт нарушения условия $(\partial\mu/\partial n)_T \geq 0$ (3.16) в дебаевском приближении при экстраполяции его в область параметров $\Gamma \gg 1$ (для однократно заряженной системы ($Z_{\pm} = \pm 1$) при $\Gamma_D \geq 4$). Развернутой предпосылкой подобного ожидания является неизбежное нарушение условия $(\partial\mu/\partial n)_T \geq 0$ в рамках классической кулоновской системы с неидеальностью, описываемой однопараметрической поправкой в форме $\Delta f(\Gamma)$ (3.85), и одновременно удовлетворяющей неравенству Гиббса-Боголюбова (3.18) (3.85) $\{d \ln |\Delta p|/d \ln \Gamma_D \geq 2/3\}$ [61], [29].

Развитие подхода к проблеме плазменных фазовых переходов (ПФП) имеет много общего с ситуацией, характерной для теории нейтральных систем. Известно, что теория неидеальных газов, созданная Ван-дер-Ваальсом, может быть построена как фактиче-

ская экстраполяция выражения для зависимости давления от плотности, даваемой в пределе малой плотности приближением второго вириального коэффициента, если эффект отталкивания при этой экстраполяции приближенно учесть путем введения исключенного объема молекул. Такой прием оказался весьма плодотворным, и с его помощью удалось качественно воспроизвести ФП газ - жидкость, причем для многих веществ с неплохой точностью.

Вместе с тем полезно подчеркнуть, что асимптотически равносильное приближению второго вириального коэффициента - приближение второго группового коэффициента - в принципе не может воспроизвести "петель" Ван дер Ваальса в УРС ни при каких параметрах [158]. Это иллюстрирует тот факт, что в теоретическом анализе проблемы фазовых переходов сам по себе аппарат асимптотических разложений по параметру неидеальности не является надежной (адекватной) стартовой площадкой. Проблема требует иных методов и других аргументов.

Главным отличительным признаком большинства предсказанных на сегодня плазменных фазовых переходов (ПФП) является тот факт, что заметная их часть носит отчетливые признаки энтропийного фазового перехода, когда хотя бы на части кривой равновесия (как правило, в высокотемпературной области) переход в плотную фазу сопровождается отрицательной теплотой испарения:

$$Q_{\text{исп}} = T(S_{\text{разреж}} - S_{\text{плотн}}) \leq 0. \quad (3.91)$$

Это означает, что в соответствии с уравнением Клапейрона - Клаузиуса, по крайней мере на части фазовой границы ПФП, наблюдается отрицательный наклон части $p(T)$ -линии фазового равновесия:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{Sat}} \leq 0 \quad (3.92)$$

С этим свойством ПФП тесно связана другая аномалия - наличие вблизи ПФП областей параметров с аномальным (отрицательным) знаком производной $(\partial p / \partial T)_V$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \leq 0. \quad (3.93)$$

На рис. 3.11 показано взаиморасположение границ для нескольких вариантов предсказанных ПФП (схематический вид изотерм и границы двухфазной области гипотетического плазменного фазового перехода. Обозначены: - a, c - тройные точки, b, d - критические точки (рис. из работы [120])).

Для большей части из множества предсказываемых вариантов ПФП характерны следующие признаки:

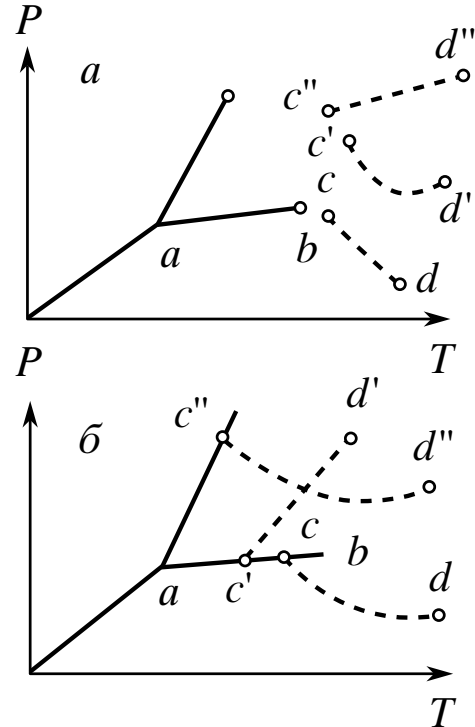


Рис. 3.10: Схема границ гипотетического плазменного фазового перехода [125]

1. Наличие участка с отрицательным наклоном кривой равновесия - $p(T)_{Sat}$ и отрицательной теплотой испарения. Критическая точка ПФП, как правило, замыкает снизу падающий высокотемпературный участок зависимости $p(T)_{Sat}$ (см.рис. 3.11-3.13).
2. Для теоретических предсказаний ПФП характерна возможность существования нескольких переходов, когда качественно близкие ПФП предсказываются на разных кратностях ионизации. Это так, например, для гелия. На рис. 3.12 представлена $p \leftrightarrow T$ диаграмма предсказанная для плазмы гелия в работе [203].
3. Возможность пересечения по крайней мере части двухфазной области по изохоре ($V = const$), что невозможно для обычных ФП переходов газ-жидкость (см. рис. 3.13).
4. Наличие участков с аномальным знаком производной $(\partial p / \partial T)_V$. При условии $C_V \geq 0$ это означает наличие участков с многослойностью термодинамических поверхностей для ряда термодинамических величин, как функций от давления и плотности, например $T(p, V)$ и $U(p, V)$ и др.
5. Наличие при низких температурах типичных участков аномального, возвратного хода изотерм в двухфазной области. Это схематически показано на вставке рис. 3.9 на примере типичной для ПФП S-образной изотермы, приходящей в случае ПФП на смену традиционной форме "петли" Ван дер Ваальса на изотерме в двухфазной области при низких температурах. Кроме того, также при низких температурах для многих посвященных проблеме ПФП работ нередко является предсказание необычной "клювообразной" формы изотермы в районе первой спинодали (кривой, где выполняется условие $(\partial p / \partial V)_T = 0$) в области слабо ионизованной фазы). Типичный пример такой аномалии представлен на рис. 3.14 для гипотетического ПФП в плотной плазме ксенона (см.также [48]).
6. Для НТП одного химического элемента со свойством (5) непосредственно связано возможное аномальное взаиморасположение спинодалей ПФП, когда плотность на спинодали "газовой" (слабо ионизованной) фазы может оказаться выше (см.рис. 3.14 и вставку на рис. 3.7) плотности на спинодали фазы сильноионизованной (неидеальной). Если принять во внимание, что при приближении к критической точке сами изотермы и взаиморасположение спинодалей на них принимают стандартный вид, можно прийти к выводу о возможности пересечения спинодалей для части из предсказываемых ПФП. Возможные последствия такого пересечения для газодинамических течений или возможности экспериментального исследования ПФП практически не изучены.

Ситуация еще более усложняется для гипотетического ПФП в НТП, представляющей собой активно реагирующую смесь нескольких химических элементов [61], [228], [41]. В этом случае положение спинодали соответствует нарушению условий (3.16). Возможная структура фазовых границ гипотетических ПФП в неидеальной химически активной плазме изучена крайне слабо (см.ниже §6.5.5)

Следует отметить, что несмотря на чрезвычайную множественность вариантов ПФП, предсказанных в литературе примерно за 55 лет с момента публикации статьи Ландау и Зельдовича (1944) и 30 лет со времени публикации обзора Нормана и Старостина

[125], большинство публикаций ограничивается сдержанным иллюстрированием свойств предсказываемых ПФП. В частности, практически отсутствует исследование эффекта ПФП в калорическом уравнении состояния, в особенности в усеченном калорическом УРС $U(p, V)$. Такое исследование необходимо для проведения детального анализа возможных гидродинамических эффектов при пересечении ПФП динамическими траекториями, соответствующими ударному сжатию (или возможно ударному разрежению), изоэнтропическому разрежению и др. (см. раздел XI и III.1.6 [166]).

В заключение следует подчеркнуть, что эвристические приближения страдают большой неопределенностью предсказаний и приводят в ряде случаев к качественно различающимся выводам, но вместе с тем эти исследования являются постоянным стимулом для экспериментальных и более строгих теоретических поисков предсказываемых ПФП. (см. подробнее [268], [269], [267], [292], [293]).

В природе своеобразными моделями сильнонеидеальной плазмы, в которых наблюдаются фазовые переходы первого рода и возникновение упорядоченных структур, являются растворы металлов в жидком аммиаке (см. обзор [105]) или пылевая плазма (см. раздел VI.2.3 [166]). Последняя является примером сильновоздействующей кулоновской системы, которую можно реализовать в стационарных условиях при умеренных давлениях и низких температурах газа. Высокая степень неидеальности обусловлена большой величиной заряда пылинок ($Z \sim 10^4$ зарядов электрона), входящего в параметр взаимодействия $\Gamma_{pp} \equiv Z^2 e^2 n_p^{1/3} / kT$, где $n_p^{1/3}$ - плотность микрочастиц, kT - средняя энергия их равновесного поступательного движения (подразумевается, что ансамбль заряженных "пылинок" находится в термодинамическом равновесии. Это обуславливает термодинамический характер реально наблюдаемой кристаллизации пылинок.).

В целом можно заключить, что прогресс в понимании свойств "плазменности" обычных ФП в металлах в настоящее время сдерживаются прежде всего недостатком надежных экспериментальных данных о термодинамике большинства металлов в районе их критической точки. Особые надежды в связи с этим возлагаются на современные динамические методы генерации и диагностики этих состояний вещества. Это - например техника мощного ударного сжатия с последующим изоэнтропическим расширением ("разгрузкой") в высокотемпературную область фазового перехода в металлах, включая его критическую точку (см. [155]), или же перспективная техника интенсивного объемного квазиизоэнтропического нагрева пористых образцов металла [7].

3.5 Электростатика 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 (кристал-флюид, флюид-флюид и др. [225], [229]). Как уже отмечалось выше, 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. Следствием этого является то, что такие же черты нелокальности приобретает и (раздельный) химический потенциал каждой из заряженных компонент системы, который в случае кулоновской системы расщепляется на

два различных объекта - наблюдаемый, но в общем случае нелокальный электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$ (ЭХП), и допускающий определение в случае однородной системы - локальный химический потенциал μ_i (ХП), связанный в этом случае с ЭХП простым соотношением (Гугенхейм, 1939 [43]), [2], [4]

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i e \varphi \quad (\varphi = \text{const} - \text{средний потенциал в системе}). \quad (3.94)$$

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

Существование потенциала межфазной границы в кулоновских системах есть проявление асимметрии в равновесных свойствах различных сортов зарядов в сосуществующих фазах (в первую очередь, конденсированной) [225], [72]. Высокая величина этого потенциала характерна для резко несимметричных систем. При этом знак потенциала фазовой границы отражает эту асимметрию. Так в металлах потенциал границы газ-жидкость и газ-кристал 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 т.наз. "примитивной модели электролита" (см.напр. [19], [248]) - классической системе равно-, но противоположно-заряженных твердых сфер одного радиуса. 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.

3.5.1 Особенности условий фазового равновесия в кулоновских системах

В случае, если фазовая граница в кулоновской системе (в отсутствии внешнего поля) допускает свободный обмен зарядами, условия межфазного равновесия, помимо равенства температуры и давления требуют равенства электрохимических потенциалов $\tilde{\mu}_i$. Химические же (локальные) потенциалы заряженных компонент, определенные соотношением (3.94), в общем случае не обязаны быть равными.

$$T' = T'' \quad p' = p'', \quad (3.95)$$

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i = \text{const}, \quad (3.96)$$

$$\mu'_i \neq \mu''_i \neq \text{const}, \quad (3.97)$$

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

$$\varphi(r) \rightarrow \varphi'(r \rightarrow -\infty) \equiv \varphi' \quad \varphi(r) \rightarrow \varphi''(r \rightarrow +\infty) \equiv \varphi'', \quad (3.98)$$

то равенство электрохимических потенциалов для каждого сорта зарядов по обе стороны неоднородности ведет к появлению конечной разности потенциалов между фазами [225].

$$\mu'_i + Z_i e \varphi'(r \rightarrow -\infty) = \mu''_i + Z_i e \varphi''(r \rightarrow +\infty), \quad (3.99)$$

$$\mu'_e - e\varphi'(r \rightarrow -\infty) = \mu''_e - e\varphi''(r \rightarrow +\infty). \quad (3.100)$$

Появление в (3.99) и (3.100) 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 ($\sum n_i Z_i = n_e$), отсутствующее в случае равновесия некулоновских систем.

Химический и электрохимический потенциалы различаются только для заряженных компонент. Условия фазового равновесия по межфазному обмену для любой нейтральной компоненты (атома, молекулы и др.) а также для любой электронейтральной комбинации заряженных частиц, не различаются в кулоновских и некулоновских системах

$$\tilde{\mu}'_i = \mu'_i = \tilde{\mu}''_i = \mu''_i \quad (Z_i = 0), \quad (3.101)$$

$$Z_i \tilde{\mu}'_i + \tilde{\mu}'_e = Z_i \mu'_i + \mu'_e = Z_i \tilde{\mu}''_i + \tilde{\mu}''_e = Z_i \mu''_i + \mu''_e. \quad (3.102)$$

3.5.2 Термодинамический характер потенциала фазовой границы в плазме

В случае, если две (три и т.д.) сосуществующие фазы являются однородными средний потенциал φ в каждой из них считается постоянен, и локальный химический потенциал, определенный согласно (3.94) также постоянен. Считается, что все элементы нелокальности термодинамического равновесия в каждой из фаз (т.е. зависимости предельных ($V \rightarrow \infty$) удельных величин помимо средней плотности, температуры и химической пропорции составляющих еще и дополнительно от таких факторов, как форма сосуда, свойства границ системы и т.д.) в этом случае исчерпываются величиной среднего потенциала φ , так что химический потенциал (3.94) в каждой из фаз считается локальной величиной

$$\mu = \mu(\mathbf{n}, T). \quad (3.103)$$

В этом случае и потенциал межфазной границы $\Delta\varphi$ (3.98)-(3.100) определяется только равновесными свойствами обеих фаз и является чисто термодинамической величиной, зависящей в силу (3.102)(3.103) лишь от температуры, и не зависящей, например, от свойств поверхности [225].

$$\begin{aligned} \varphi &\equiv \varphi'(r \rightarrow -\infty) - \varphi''(r \rightarrow +\infty) = \varphi'(\mathbf{n}', T) - \varphi''(\mathbf{n}'', T) = \\ &= e^{-1}[\mu_e(\mathbf{n}'', T) - \mu_e(\mathbf{n}', T)] = (Ze)^{-1}[\mu_i(\mathbf{n}, T) - \mu_i(\mathbf{n}'', T)] = \varphi(T). \end{aligned} \quad (3.104)$$

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 потенциал при приближении к критической точке (если она есть). Величина потенциала 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. [229].

Кроме того термодинамический характер потенциала фазовой границы в интервале между $T = 0$ и $T = T_C$ делает содержательным вопрос о возможности непосредственного измерения этой величины. В низкотемпературной электрофизике известно [43], [2], [4] что при частично или полностью равновесном контакте двух веществ проблема измеримости, как раздельного потенциала каждого из контактантов, так и так называемой "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 приложений низкотемпературной электрофизики), так и с более существенной ролью, которую играет в этой проблеме газовая фаза (в сравнении с вакуумом при $T = 0$) в силу конечности температуры.

Потенциал границы газ-конденсированное состояние в пределе нулевой температуры

В этом пределе плотность также стремится к нулю. Как уже отмечалось (§6.1) 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 отличает данное рассмотрение от традиционного анализа механизма работы выхода на границе конденсированное состояние - вакуум при $T \sim 0$ [229].

В пределе $T \rightarrow 0$ пары идеальны. Химический потенциал ионов и электронов задается известным выражением $\mu_k \sim kT \ln\{n_k \Lambda_k^3\}$. В сочетании с условием электронейтральности это приводит к соотношению

$$\lim\{\mu_i(T) - \mu_e(T)\}_{T \rightarrow 0} = 0 \quad \{\mu_i(0) = \mu_e(0)\}, \quad (3.105)$$

(за нуль отсчета $\mu_i(T)$ 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 величины $\varphi(0)$ 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 [229].

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 (см. §7.1). Условие электронейтральности паров (и его следствие при $T \rightarrow 0$ (3.101)) совместно с условием равновесности реакций ионизации в обеих фазах (уравнением САХА - для газовой фазы) приводит в пределе $T \rightarrow 0$ к соотношению (3.108), если в качестве химического потенциала электрона $[\mu_e(T)]_{liq}$ принять величину работы выхода (при $T = 0$) - W_e .

$$\mu_e(T) + \mu_i(T) = \mu_a(T) \equiv \mu_a^0(T) - I_1 \quad (gas), \quad (3.106)$$

$$\mu_e(T) + \mu_i(T) = \mu_a(T) \implies \mu_a(0) = -(\Delta_s H^0) - I_1 \quad (liquid), \quad (3.107)$$

$$e\Delta\varphi(T) = [\mu_e(T)]_{liq} - [\mu_e(T)]_{gas} \implies [\mu_e(0)]_{liq} + \frac{[\mu_a(0) + I]}{2} = \frac{(\Delta_s H^0 + I)}{2} - W_e. \quad (3.108)$$

Существенно, что соотношение (3.108) остается справедливым и для металлов, являющихся в жидкой фазе многократно ионизованными (Al^{+3} , Cu^{+2} и др.) [72].

В химически реагирующих ионных системах поведение потенциала межфазной границы заметно усложняется. Это в особенности относится к т.наз. высоко-ионным системам [215]. Оно становится взаимозависимым с особенностями параллельно протекающих химических реакций. В общем случае такое фазовое равновесие является неконгруэнтным, то-есть 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 (брутто-состава). Так в случае равновесия жидкого (или твердого) диоксида урана (UO_2) с его парами неконгруэнтность этого испарения связывает воедино свойства обсуждаемого потенциала межфазной границы - $\Delta\varphi$, с поведением играющего принципиальную роль при описании этой неконгруэнтности т.наз. кислородного потенциала - важной характеристики конденсированного состояния UO_2 [296], [228]

Более известным примером неконгруэнтного фазового равновесия в многокомпонентных системах (включая химически реагирующие) является равновесие кристалл-жидкость (солидус-ликвидус). В затронутом примере важного в прикладном отношении компаунда, диоксида урана (UO_2) (являющегося штатным топливом в ядерной энергетике) связь потенциала границы солидус-ликвидус с остальными характеристиками этой границы может дать, будучи измеренной, важную дополнительную информацию об электрофизических аспектах обеих фаз: - твердой, считающейся высокоионным кристаллом ($U^{+4} + O^{-2}$), и жидкой, для которой вопрос о преобладании ионной либо квази-молекулярной структуры, является по сей день открытым [215], [213], [228] (см.подробнее 6.4.6).

Потенциал границы газ-жидкость в окрестности критической точки

В силу термодинамического характера потенциала межфазной границы (φ) в кулоновских системах, величина этого потенциала обязана стремиться к нулю в критической точке фазового перехода газ-жидкость в силу исчезновения термодинамического различия газа и жидкости [225]. Следствием является то обстоятельство, что характер этого стремления при $T \rightarrow T_C$ может быть описан введением дополнительного критического индекса $-\phi$ [72], [229]

$$\Delta\varphi(T) \sim |T - T_C|^\phi \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow T_C). \quad (3.109)$$

Если предположить, что отдельные химические потенциалы заряженных компонент, 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 [229].

$$\Delta\rho(T) \sim |T - T_C|^\beta \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow T_C), \quad (3.110)$$

$$\phi = \beta \quad (3.111)$$

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 [72]. Вопрос о

реальном измерении величины φ остается вне рамок настоящего обсуждения. Что же касается численного моделирования обсуждаемого потенциала межфазной границы, то здесь в силу прямой вычислимости среднего потенциала $\varphi(\mathbf{r})$

$$\varphi(\mathbf{r}) \equiv \langle \sum n_i(\mathbf{r}') V_{Coul}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \rangle$$

не видно никаких препятствий, кроме повышения "мощности" используемых реализаций методов Монте-Карло и молекулярной динамики (число частиц, длина цепочек, стабилизации "зародышей" (см. подробнее [291]), так чтобы "численный эксперимент" реально моделировал одновременное сосуществование двух (трех и т.д.) фаз. Примеры такого моделирования для некулоновских систем с короткодействием (модель твердых шаров) уже реализованы. Логичным продолжением этой линии было бы моделирование фазового сосуществования для какой-либо идеализированной кулоновской системы.

Наконец, вся обсуждавшаяся выше проблематика потенциала межфазной границы в кулоновских системах в полной мере, и даже возможно с еще большей степенью актуальности, относится к особому и крайне популярному в физике неидеальной плазмы объекту - гипотетическим "плазменным" фазовым переходам ПФП. Не только величина и характер поведения вблизи критической точки, но и знак, и даже сам факт существования потенциала межфазной границы в ПФП, не привлекал до сего времени пристального внимания исследователей. Сказанное в особой мере относится к гипотетическому фазовому расслоению в плотной гелий-водородной плазме астрофизических объектов, таких как недра звезд-гигантов (Юпитер, Сатурн и др. [297], [221].) Плазменность и многокомпонентность этого фазового перехода роднит проблематику потенциала фазовой границы в нем с аналогичной "интерференцией" плазменных аспектов фазового равновесия в кулоновской системе с неконгруэнтностью фазового равновесия, характерной для фазовых переходов в химических компаундах, таких как диоксид урана (UO_2) и др. [228].

3.5.3 Иллюстрации и приложения

Свойства потенциала межфазной границы иллюстрируются на примере упрощенных кулоновских моделей. Простейшей приложением является модель однокомпонентной плазмы на однородном компенсирующем фоне (One-Component Plasma - ОСП). Свойства модели хорошо изучены в ее стандартном варианте с однородным несжимаемым фоном - ОСП(r) [178], [222], [196], [223]. (значок "r" (rigid) подчеркивает это свойство фона). Единственным фазовым переходом в модели является (вигнеровская) кристаллизация. Она происходит без изменения плотности ($n_{fluid}^* \equiv n_{crystal}^*$). Фазовое равновесие в этих условиях соответствует равенству удельных свободных энергий Гельмгольца обеих фаз (ниже везде используется значок " * ").

$$[f(n^*, T)]_{fluid} = [f(n^*, T)]_{crystal}. \quad (3.112)$$

Хорошо известным свойством кристаллизации в ОСП(r) является неравенство в точке перехода формально вычисленных давлений в обеих фазах. Помимо этого свободная энергия $f(n, T)$ не является вогнутой функцией плотности n (см. (3.4) в §7.3.1) в точке $n = n^*$, что делает неприменимым известное правило "двойной касательной", традиционно используемое в стандартной процедуре нахождения плотностей сосуществующих фаз. В работе С.М.Стишова [137] обосновывается утверждение, что в силу указанных

обстоятельств вигнеровская кристаллизация в ОСР(r) не является полноценным фазовым переходом, а лишь "виртуальным" его вариантом. В этой работе также отмечается, что указанные противоречия снимаются, а кристаллизация становится полноценным переходом при переходе к более реалистичному варианту модели - ОСР на однородно сжимаемом фоне, например, идеального электронного газа, ниже обозначаемом как ОСР(c) ("c" - compressible).

Следует подчеркнуть, что в действительности не только давление, но и значения стандартно определенного химического потенциала $\mu = [\partial f(n, T)/\partial n]_T$ не равны в сосуществующих фазах ОСР(r). Однако, как подчеркивалось в [73], [229], все это не означает механической или диффузионной неустойчивости кристаллизации в ОСР(r). Все противоречия снимаются, если принять во внимание обсуждаемое здесь существование скачка потенциала на границе кристалл-флюид [225], и равенство электрохимических, а не химических потенциалов фаз (3.99). Возникающий на этой границе двойной электрический слой ("приповерхностный диполь") создает среднее поле, в точности компенсирующее согласно (3.99) разницу в давлениях и химических потенциалах.

$$\Delta\varphi \equiv \varphi_{crystal}^* - \varphi_{fluid}^* = -(Ze)^{-1}\Delta\mu^* \equiv -(Ze)^{-1}(\mu_{crystal}^* - \mu_{fluid}^*). \quad (3.113)$$

Потенциал границы плавления вигнеровского кристалла

Как известно, границу плавления вигнеровского кристалла в ОСР(r) можно условно разбить на три части [85] (см. напр. рис.1 [232] и рис.6 [68], также [258], [188], [232], [186]:

1. Зона плавления классической (невыврожденной) системы ионов относительно низкой плотности. При $T \rightarrow 0$ граница плавления примерно соответствует линии $\Gamma = const \approx 175$ (Γ - классический параметр неидеальности - $\Gamma \equiv (Ze)^2/kTa = const, \{a \equiv (3/4\pi n)^{1/3}\}$) [291],
2. Зона "холодного" (квантового) плавления сильно вырожденной системы ионов высокой плотности [85], [258]. Актуальна для астрофизических объектов (см. например [161]). При $T \rightarrow 0$ граница плавления примерно соответствует линии $r_S \cong const$, (r_S - квантовый параметр неидеальности, $r_S \equiv a/a_0$, a_0 - боровский радиус)
3. Зона перехода между двумя режимами, содержащая примечательную псевдокритическую точку - точку максимума температуры на кривой плавления, T_{max}^{**}

Поведение потенциала межфазной границы плавления вигнеровского кристалла существенно различно для всех трех зон [229]:

1. Классическое плавление в ОСР(r) - ($\theta^{(i)} \equiv k_B T / \varepsilon_F^{(i)} \gg 1$) $\leftrightarrow \Gamma = \Gamma_m \cong 175$ [291]. В этом случае $\mu(\Gamma_m)_{Crystal} < \mu(\Gamma_m)_{Fluid} < 0$. Соответственно, на межфазной границе потенциал кристалла выше потенциала жидкости (+-). Учитывая однопараметричность всех безразмерных термодинамических функций в этом пределе, можно выразить величину скачка потенциала через энтропию плавления, $\Delta S_{melting}$

$$Ze\Delta\varphi_{melting} = [\mu''_i(\Gamma_m) - \mu'_i(\Gamma_m)] = kT \left(\frac{\Delta S}{3Nk} \right)_{melting} \cong 0.27kT$$

$$\left\{ \left(\frac{\Delta S^*}{k_B} \right)_{melting} \approx 0.82 \right\} [266]. \quad (3.114)$$

2. "Холодное" (квантовое) плавление в $ОСР(r)$ - $(\theta^{(i)} \equiv k_B T / \varepsilon_F^{(i)} \gg 1) \leftrightarrow r_S = (r_S)_m \cong 100$ [186]. В этом случае $0 > \mu\{(r_S)_m\}_{Crystal} > \mu\{(r_S)_m\}_{Fluid}$. Соответственно, на межфазной границе потенциал кристалла ниже потенциала жидкости (-+). Используя результаты Cerperley and Alder [186] (квантовый вариант метода Монте-Карло) можно грубо оценить величину $(\Delta\mu)_{melting}$ и соответственно потенциала границы плавления при $T \rightarrow 0$

$$(\Delta\varphi)_{melting} = \frac{(\Delta\mu)_{melting}}{(Ze)} \approx -0.2.V \quad (T \rightarrow 0). \quad (3.115)$$

3. Переходная зона максимальной температуры плавления в $ОСР(r)$
 $T^{**} \equiv \max(T_{melt}) \approx (3 \div 10)10^{-5} Ry$ [85], [258], [188], [232]. В этой точке (T^{**}, n^{**}) равновесию кристалл-жидкость соответствуют следующие особые условия [229]:

$$(F^{**})_{Crystal} = (F^{**})_{Fluid} \quad (p^{**})_{Crystal} = (p^{**})_{Fluid} \quad (\mu^{**})_{Crystal} = (\mu^{**})_{Fluid}. \quad (3.116)$$

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

$$(\Delta\varphi^{**})_{melting} = 0. \quad (3.117)$$

Консолидируя все три части потенциала границы плавления вигнеровского кристалла, $\Delta\varphi_{melting}(T)$, можно построить объединенный электростатический "портрет" этой границы плавления, представленный (полуколичественно) на рис. 3.16.

Электростатика межфазных границ в безассоциативных моделях плазмы

В этих вариантах семейства безассоциативных моделей плазмы [68] используется более реалистичное допущение о компенсирующем фоне, как однородном, и вместе с тем сжимаемом флюиде (это обозначается значком "с") с собственным уравнением состояния. Для ОКП ионов в качестве фона используется идеальный ферми-газ электронов. Главное следствие отсутствия комплексообразования в модели - аддитивность итогового уравнения состояния, составленного из уравнений состояния однокомпонентной системы ионов $ОСР(r)$ и электронов. Это позволяет проводить до конца вычисления свойства всех фазовых переходов в системе [68]. Кристаллизация в модели $ОСР(c)$ рассматривалась в [266]. Полная фазовая диаграмма этой модели и всего семейства безассоциативных моделей детально исследовалась в [68], [225], [226], [227], [229].

С точки зрения фазовых переходов однородная сжимаемость компенсирующего фона электронов приводит к двум последствиям: - появлению конечного скачка плотности при плавлении [266] и к дополнительному появлению в пределе малых плотностей обширного фазового перехода 1-го рода флюид-флюид с верхней критической точкой [68]. При этом условия фазового равновесия в модели $ОСР(c)$ имеют стандартный вид, аналогичный общим условиям в любой кулоновской системе (см. выше). В частности, для границы плавления выполняется:

$$[p^{(+)} + p^{(-)}]_{Crystal} = [p^{(+)} + p^{(-)}]_{Fluid} \quad [\mu^{(+)} + Z\mu^{(-)}]_{Crystal} = [\mu^{(+)} + Z\mu^{(-)}]_{Fluid}. \quad (3.118)$$

$$[n^{(+)} + Zn^{(-)}]_{Crystal} = [n^{(+)} + Zn^{(-)}]_{Fluid} = 0.$$

(Символами $X^{(+)}$ и $X^{(-)}$ обозначены вклады подсистемы ионов и компенсирующего фона, соответственно. Возможно и обратная комбинация - используемая в упрощенной

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 $ОСР(c)$ по-прежнему остаются не равны.

$$[\mu^{(+)}]_{Fluid} \neq [\mu^{(+)}]_{Crystal} \quad [\mu^{(-)}]_{Fluid} \neq [\mu^{(-)}]_{Crystal}. \quad (3.119)$$

Вместе с тем значения электрохимических потенциалов как ионов, так и электронов в сосуществующих фазах обязаны согласно (3.99)(3.100) быть равными. Факт наличия скачка потенциала на всех фазовых границах в $ОСР(c)$ исследовался в [225], [226], [227], [229]. Для случая классических зарядов ($Z = +1$) на фоне идеального ферми-газа электронов зависимость $\Delta\varphi(T) = [\mu^{(+)}]_{Phase-I} - [\mu^{(+)}]_{Phase-II}$ вычислена в работе [225] как для плавления, так и для испарения и сублимации. Для модели, являющейся двухкомпонентным аналогом $ОСР(c)$ - суперпозиции двух $ОСР$, ионов и электронов ("Сдвоенная" модель $ОСР$ [68]) величина $\Delta\varphi(T)$ рассчитана в [226]. Обе кривые приведены на рис. 3.17 в зависимости от приведенной температуры. (На вставке - скачок потенциала на границе плавления вигнеровского кристалла в обеих моделях). Примечательно высокое значение предельной величины скачка $\Delta\varphi(T = 0)$ в сравнении с критической температурой перехода газ-жидкость в модели $\{(kT_c)_{ОСР} \cong 0.65eV[68]\}$. Примечательно также, что скачок потенциала в модели $DOСР$, где учтены корреляции как ионов, так и электронов, выше, чем в модели $ОСР(c)$ [226].

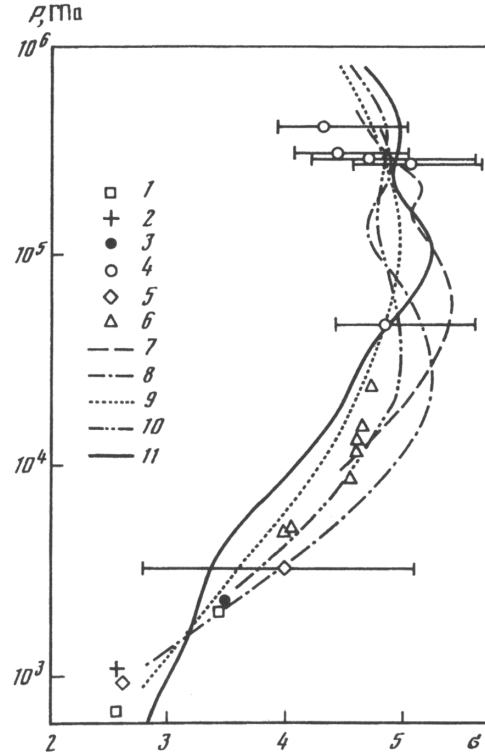


Рис. 3.16: Потенциал межфазной границы плавления вигнеровского кристалла [1 ÷ 4 - $ОСР(r)$, 5, 6 - $ОСР(c)$] [229] 1 - НКС ионов ($\Gamma \equiv (Ze)^2/kTa \approx 178$ [291]), 2 - квант. плавление СВС ионов ($r_s \equiv a/a_0 \approx 100$ [186]), 3 - переходная зона между режимами плавления 1 и 2, 4 - T_{max}^{**} - макс. температура плавления [232], 5 - плавление НКС ионов с $Z = 2$ на компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов, 6 - То же что и 5 в пределе низкой плотности (однородный фон электронов). (1, 5 и 6 - [68], [226], [227], [229], 2 - оценка с использованием [186], 3 - предполагаемое поведение.

$$(a) \quad \frac{e\Delta\varphi(T=0)}{kT_C} \cong 17 \quad \Leftrightarrow \quad (b) \quad \frac{e\Delta\varphi(T=0)}{kT_C} \cong 10.5,$$

В свою очередь скачок потенциала в модели со сжимаемым фоном ($ОСР(c)$ на рис. 3.7) выше, чем в варианте модели с несжимаемым ("замороженным") фоном ($ОСР(r)$ на рис. 3.17).

Помимо температуры потенциал межфазной границы в обсуждаемых безассоциативных моделях плазмы [226] зависит от величины заряда ионов - Z . Величина потенциала $\Delta\varphi(T, Z)$ растет с увеличением Z . При низких значениях Z поведение $\varphi(T, Z)$ подобно случаю ($Z = +1$), представленному на рис. 3.17. Критический индекс зависимости $\Delta\varphi(T, Z)$ при $T \rightarrow T_C$ совпадает с Ван дер Ваальсовским индексом β в зависимости $\Delta\rho(T)$: $\varphi(T, Z) \sim |T - T_C|^{1/2}$. Поведение $\Delta\varphi(T, Z)$ становится аномальным при высоких значениях величины 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(с) приобретает аномальный характер [68], [227] с единым фазовым переходом кристалл-флюид, являющимся непрерывной суперпозицией сублимации и плавления. 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 $\rho(T)$ при $T \rightarrow T_C$, так и в зависимости $\Delta\varphi(T, Z)$, с $\beta = 1/2$ на $\beta = 1/3$ [227]. В качестве иллюстрации на рис. 3.18 приведена рассчитанная в [225] зависимость скачка потенциала $\Delta\varphi(T, Z)$ на межфазной границе перехода кристалл-флюид в модели ОСР(с) для нижней границы аномального коридора значений заряда иона- $Z = Z_1^* \cong 34.4$ [225]. Примечательно чрезвычайно высокая величина 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.

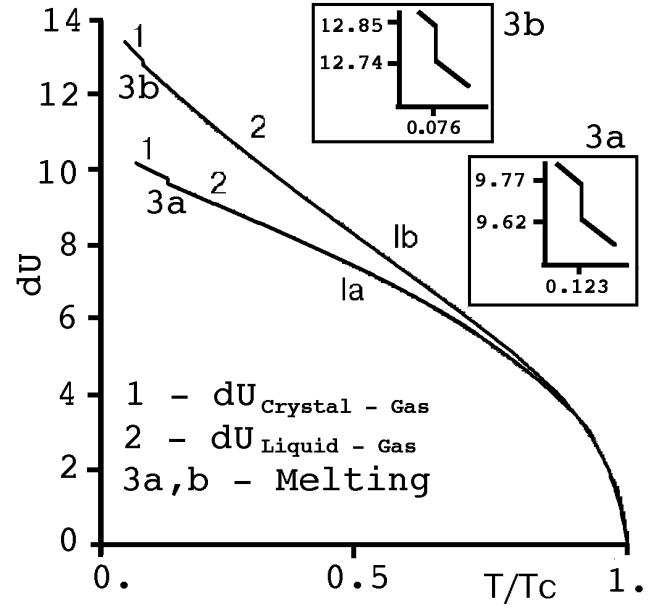


Рис. 3.17: Потенциал межфазной границы ($\Delta\varphi \equiv \varphi_{\text{condens}} - \varphi_{\text{gas}}$) в безассоциативных моделях плазмы [225], [226], [229]: (a) - модель классических ионов ($z = +1$) на фоне идеального ферми-газа электронов ОСР(с), (b) - "Сдвоенная" модель ОСР ("Double ОСР" [68]). Суперпозиция ОСР ионов и электронов. 1 - граница кристалл-газ, 2 - граница газ-жидкость, 3 - граница кристалл-жидкость (на вставках) [226])

Равновесный электрический потенциал металлической частицы в пылевой плазме

Ионизационное равновесие в низкотемпературной и термодинамически равновесной плазме с частицами конденсированной дисперсной фазы ("пылевой плазме" [166] "КДФ-плазме" [49]) существенно зависит от эмиссионных свойств КДФ-частицы. Эти свойства в первую очередь определяются двумя величинами - химическими потенциалами электронов и ионов μ_{ep} и μ_{ip} . В случае, когда КДФ-частица находится в термодинамическом равновесии с собственным паром, она заряжается до вполне определенного потенциала - $\Delta\varphi$, однозначно определяемого условием электронейтральности пара. В общем случае

Металл	<i>Cs</i>	<i>Li</i>	<i>W</i>	<i>U</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
$\Delta\varphi, V$	0.54	1.13	3.89	2.49	0.73	3.27

этот потенциал зависит от размера $-L$, формы $-\{\diamond\}$, концентрации частиц $-n_p$, а также от температуры $-T$. Для достаточно крупных и достаточно удаленных друг от друга частиц потенциал приближается к ограничивающей его сверху предельной величине $\Delta\varphi^*$, зависящей лишь от материала частицы и соответствующей предельному случаю плоской поверхности.

При низких температурах, когда пары идеальны, химические потенциалы $-\mu_{ep}$ и μ_{ip} близки к своим предельным значениям, определяемым термо- и электрохимическими константами вещества, и слабо зависят от температуры. Это позволяет (если в качестве химического потенциала электрона принять величину работы выхода W_e) выразить $\Delta\varphi^*$ через потенциал ионизации атома и энергию сублимации (либо давление насыщенных паров) $\Delta_s H^0, I, W_e$ (3.108)

$$e\varphi\{L, \diamond, n_p, T\} \approx e\Delta\varphi^*(T=0) = \frac{1}{2}[\Delta_s H^0 + I] + W_e. \quad (3.120)$$

Величина $\Delta\varphi^*$ для некоторых металлов приведена в таблице:

Сказанное выше означает, что в отличие от случая равновесия КДФ-частицы с плазмой только по обмену электронами, когда при взаимном удалении друг от друга КДФ-частиц их заряд неограниченно возрастает [49], в случае полного термодинамического равновесия заряд, приобретенный частицей, ограничен сверху по абсолютной величине.

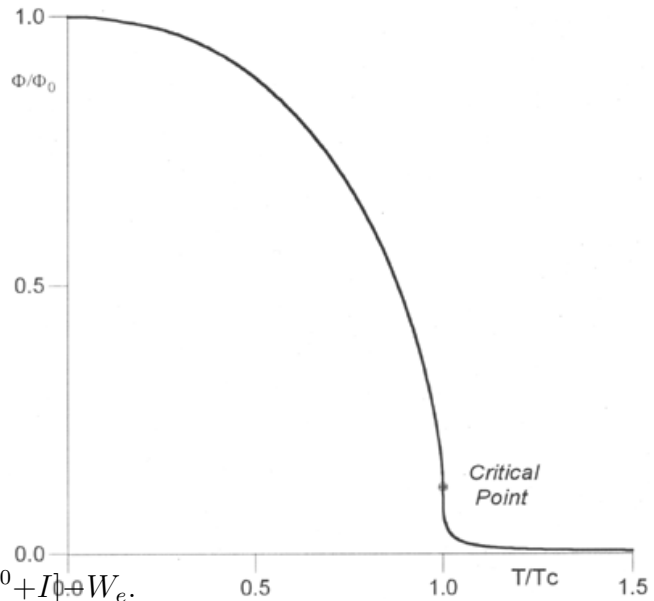


Рис. 3.18: Относительная величина потенциала межфазной границы $\Delta\varphi(T, Z)/\varphi(0, Z)$ для единого перехода кристалл-флюид в модели ОСР(с) для $Z = Z_1^* \simeq 34.6$. (Нижняя граница коридора значений величины заряда иона Z [227], приводящей к аномальной фазовой диаграмме модели (см. текст)). $\{\Delta\varphi(T=0) \approx 1460V, \varphi(T=T_C)/\Delta\varphi(T=0) \approx 0.124$ [226].

$$|\varphi\{L, \diamond, n_p, T\}| \leq |\varphi\{L, \diamond, 0, T\}|. \quad (3.121)$$

Зависимость потенциала φ от температуры, а также от размера, формы и концентрации частиц может быть в принципе успешно вычислена методами функционала плотности. Знание же этой зависимости дает возможность, измеряя величину φ , получать информацию о количестве, размерах и дисперсности частиц в КДФ-плазме.

3.6 Фазовые переходы в кулоновских системах и аномалии равновесного профиля пространственного заряда в неоднородной плазме

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 не только в задачах гидродинамики, но и при описании стационарных пространственных распределений заряженных частиц в окрестности источника неоднородности. Хорошо известными являются задачи о равновесном профиле электронов в атомной ячейке [87], о профиле плазмы вблизи заряженной стенки [175], о профиле свободных зарядов вблизи частицы конденсированной дисперсной фазы ("пылевая плазма") [49], о пространственном распределении электронов и ионов в Z -пинче [115], и другие. Общее для всех этих задач - представление о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР) и, соответственно, локальном уравнении состояния (УРС), связывающем местные температуру, плотность и (локальные) химические потенциалы всех сортов частиц. Во многих случаях используется УРС идеального газа, т.е. системы некоррелирующих частиц, взаимодействующих лишь "в среднем". Хорошо известны два варианта такого безкорреляционного приближения: - приближение Пуассона-Больцмана для невырожденных частиц и приближение Томаса-Ферми для вырожденных [87]. Одна из причин их неточности [87] - использование локальных УРС идеального газа. Известны варианты модернизации приближений Пуассона-Больцмана и Томаса-Ферми путем учета межчастичных корреляций все еще в рамках ЛТР - приближения Пуассона-Больцмана-Дебая и Томаса-Ферми-Дирака. Очевидным логическим завершением этой линии является использование все еще в рамках ЛТР точного локального УРС взаимодействующей (неидеальной) системы электронов, либо системы ионов (например, как неидеальной системы заряженных твердых сфер) [66], [68]. При этом точно учитываются эффекты корреляции, но пренебрегаются эффектами нелокальности. Вообще говоря, такой подход считается некорректным в явно микроскопических объектах - электроны в атомной ячейке, они же на границе проводника [175] и др. ("превышение точности") [87]. Однако, для других объектов, чей масштаб ближе к макроскопическому (много частиц), использование приближения ЛТР более оправдано. Кроме того в контексте данного рассмотрения доминирующим является проблема фазовых переходов в кулоновских системах и все связанные с этим особенности протекания процессов в плазме [68].

Одним из примечательных свойств процедуры использования приближения ЛТР при решении задач термоэлектростатики в низкотемпературной плазме является достаточно неожиданная связь явления, имеющего для макроскопической системы смысл и вид фазового перехода, с возможными аномалиями, которые могут проявиться на микро-уровне в виде разрывов в равновесном профиле пространственного заряда [68]. Такие аномалии в профиле возникают именно в результатах расчетов, использующих какую-либо разновидность статистического приближения ЛТР, начиная с приближений типа Томаса-Ферми-Дирака или Пуассона-Больцмана-Дебая, и кончая использованием "точного" УРС системы электронов или ионов [68].

Как уже указывалось выше (см. §6.1) все задачи термоэлектростатики могут быть сформулированы как задачи на экстремум термодинамического потенциала как функционала от одночастичной плотности зарядов - $n(\mathbf{r})$ - приближении функционала плот-

ности: (см. (1.46)-(1.48)).

$$F[n(\cdot)] = Ze \int \varphi_{ext}(\bar{x}) \cdot n(\bar{x}) d\bar{x} + \frac{Z^2 e^2}{2} \int \frac{n(\bar{x}) \cdot n(\bar{y})}{|\bar{x} - \bar{y}|} d\bar{x} d\bar{y} + F^*[n(\cdot)]. \quad (3.122)$$

В приближении ЛТР для фигурирующей в (3.122) обменно-корреляционно-кинетического члена F^* используется локальная плотность свободной энергии $f(\mathbf{r})$, соответствующая макроскопической системе зарядов (ионов, либо электронов) - $F(N, V, T)$, в том числе и неидеальной.

$$F^*[n(\cdot)] = \int f(\bar{n}) \cdot n(\bar{x}) d\bar{x}, \quad f(n) = \lim_{N \Rightarrow \infty, N/V=n} \left\{ \frac{F(N, V, T)}{N} \right\}. \quad (3.123)$$

Как следствие - все аномалии макроскопического УРС неидеальной системы $F(N, V, T)$ оказываются непосредственно включенными в процедуру поиска экстремума функционала (3.122)-(3.123).

Данная проблема изучалась в работах [66], [68], [69], [225], [226], [227]. Итоги этого анализа можно сформулировать следующим образом:

1. Несмотря на отталкивание одноименных зарядов, учет их индивидуальных корреляций в рамках приближения ЛТР (3.122)-(3.123) равносителен дополнительному притяжению. Соответственно, профили заряда в этом случае становятся более крутыми, чем при расчете в бескорреляционном приближении (Томаса-Ферми либо Пуассона-Больцмана).
2. При достаточно низких температурах ($T < T_{кр}$) этот эффект может быть столь велик (несмотря на малость параметра неидеальности, выраженного через среднюю плотность) что при определенном сочетании параметров может привести уже к качественному перестроению искомого профиля заряда, т.е. к: появлению в нем разрыва.
3. Характеристики этого разрыва носят отчетливые признаки термодинамических объектов (момент появления разрыва и локальные плотности профиля на границах разрыва зависят только от температуры).
4. Факт появления разрыва и параметры, при которых это происходит, получают естественную интерпретацию в терминах фазового перехода в однокомпонентной модели плазмы ОСР(с) [68], уравнение состояния которой приходит на смену УРС идеального газа в локальном функционале плотности (3.122)-(3.121) при ЛТР-учете корреляции зарядов.

Сделанные выше утверждения существенно опираются на следующее обстоятельство: - поскольку в выражении (3.122) усредненное кулоновское взаимодействие зарядов (электронов, либо ионов) вынесено в отдельное (второе) слагаемое, корреляционный (третий) член в правой части (3.122) отвечает свободной энергии однокомпонентной системы зарядов на электростатическом компенсирующем фоне (ОСР). Подчеркнем, что в (3.122)-(3.123) нам требуется УРС модели ОСР именно с однородно сжимаемым фоном, то есть ОСР(с) [68]. Радикальное отличие этой разновидности модели от рассматриваемой обычно, [178] состоит в наличии, помимо кристаллизации, дополнительного чисто кулоновского фазового перехода газ-жидкость с верхней критической точкой [68].

Именно этот фазовый переход 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 ОСП(с).

$$T < T_{кр}^{ОСП} \quad n(r) \geq n(r)_{насыщения}(T). \quad (3.124)$$

Следует подчеркнуть, что это "фазовое расслоение" экранирующего заряда происходит в системе взаимно отталкивающихся частиц и, по-видимому, является одним из примеров ситуации, когда малость оцененного по Томасу-Ферми (либо по Пуассону-Больцману) параметра неидеальности $\Gamma(r)$ никак не гарантирует не только количественной, но и качественной правильности профиля заряда, который дает это приближение. Проиллюстрируем все вышесказанное примерами:

3.6.1 Иллюстрации и приложения

Аномалии профиля электронов в атомной ячейке в приближениях типа Томаса-Ферми-Дирака

В иерархии приближений, используемых для решения этой задачи, широко используется бескорреляционное приближение Томаса - Ферми (TF), дающее гладкий монотонный профиль. Учет корреляций (неидеальности) электронов в ячейке на уровне локальных поправок соответствует приближению Томаса-Ферми-Дирака (TFD) и его модификациям совокупно обозначаемым иногда как - TFC (см.подробнее [27], [87]). Полный учет корреляций электронов в рамках ЛТР - использованию в (3.122)-(3.123) УРС однокомпонентной модели электронного газа (взаимодействующих электронов) на однородном электростатическом компенсирующем фоне (модель "желе"). Согласно утверждениям работ [68], [226] в этой модели имеется фазовый переход 1-го рода типа газ-жидкость с верхней критической точкой с параметрами, приведенными на рис. 3.19 и в Таблице A1:

Is - ОСП ионов ($Z = 1$) на компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов,

Id - "Сдвоенная" модель ОСП (Double-ОСП) - суперпозиция ОСП ионов и электронов,

IIs - Модель квантового электронного газа

IId - Безассоциативная модель электрон-позитронной плазмы

	$Z(Double - OCP)$	1	2	3	10	Electron.gas
I	$T_C(Ry)$	0.100	0.283	0.508	2.69	0.0475
I	Γ_C	5.54	9.43	13.2	39.4	4.54
I	$(rs)_C$	3.58	2.38	1.86	0.87	9.27
I	$(n_e \Lambda_e^3)_C$	7.26	5.22	4.55	3.60	1.29
I	$\{p/(n_i + n_e)kT\}_C$	0.107	0.111	0.115	0.122	0.0655
II	$T_{tr}(Ry)$	0.00767	0.0333	0.0803	1.15	-
II	$(\Delta n/n)_{tr}$	0.012	0.014	0.015	0.018	-

Таблица 3.1: Параметры фазовых переходов в модели квантового электронного газа и "сдвоенной" модели ОКП (Double-ОСП) для нескольких значений величины заряда иона Z : I - параметры критической точки, II - параметры тройной точки. (из работы [226])

$$\Gamma \equiv \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{Z^2 e^2}{kT}\right) \quad \Lambda_e^2 \equiv \frac{2\pi \hbar^2}{m_r kT} \quad r_S^{-3} \equiv \frac{4\pi n_e a_0^3}{3} \quad a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2}.$$

В конкретных вычислениях работы [226] использовалась аналитическая аппроксимация УРС модели электронного газа, предложенная в [224]. Главный результат расчетов [226] состоит в том, что, при достаточно низких температурах и плотностях (3.124) в равновесном профиле заряда появляется разрыв плотности. Примечательно, что момент появления разрыва в точности соответствует критической температуре фазового перехода типа флюид-флюид в модели однородного электронного газа, а локальные плотности на краях этого разрыва - плотностям сосуществующих фаз указанного перехода. Соответственно, величина скачка плотности на разрыве растет с понижением температуры, так что при $T \ll T_{cr}^{OCP}$ все электроны атомной ячейки отчетливо распадаются на конденсированную "каплю", центрированную на ядре $+Z$, и диффузную атмосферу ("корону") на периферии атомной ячейки (рис. 3.21) [68]. Заметим, что при $T = 0$ плотность этой "короны" равна нулю, и этот, последний факт известен, как эффект "конечности размера" атома в приближении Томаса-Ферми-Дирака (см. [27]).

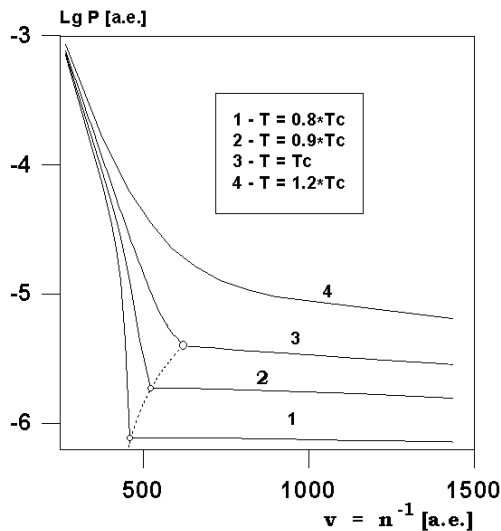


Рис. 3.20: Электронная составляющая полного давления плазмы свинца ($Z = 82$) для ячейечной модели и локальным УРС ОСР для профиля электронов в ячейке (3.122-3.123) 1, 2 - докритические изотермы, 3 - критическая и 4 - за критическую изотермы ($kT_C \approx 0.65 \text{ eV}$), штриховая линия - аномалии уравнения состояния [226]).

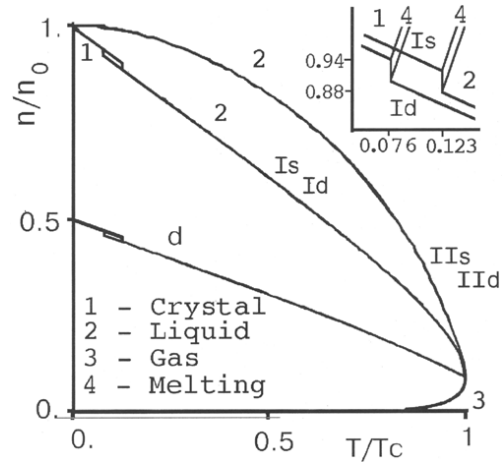


Рис. 3.19: Фазовая $\rho - T$ граница перехода типа газ-жидкость [68] в координатах (ρ/ρ_0) и (T/T_C) (ρ_0 - "нормальная" плотность - $\rho(T = 0)$). На вставке - фазовые границы моделей Is и Id в районе тройной точки [226]) 1 - кристалл, 2 - жидкость, 3 - газ, d - "диаметр" фазовой границы в Is и Id .

В контексте настоящего анализа этот факт, как и родственные ему особенности при $T > 0$, получают естественную интерпретацию в терминах кулоновского фазового перехода в модели ОКП [68].

Итак, обсуждаемые разрывы в профиле электронов атомной ячейки, появляющиеся при низких температурах, обязано этим появлением фазовому переходу в однородной макроскопической кулоновской системе электронов (либо ионов в других приложениях, см. ниже). Примечательно, что в свою очередь, разрывы в электронной плотности своим следствием имеют дальнейшие аномалии в результатах приближенного расчета термодинамики другой макроскопической системы - реального вещества. Как известно, традиционное назначение упомянутых расчетов профиля электронов атомной ячейки - описание вклада электронной составляющей в суммарном уравнении состояния сжатого вещества [27], [87]. При этом использовании

центральную роль играет плотность электронов на границе ячейки - $n_e(R)$. В частности, во всех вариантах использования приближения ЛТР только эта граничная плотность определяет величину электронной составляющей полного давления $\{p_e = f[n_e(R)]\}$.

Вышеупомянутая аномалия в уравнении состояния появляется [68], [226], когда при сжатии атомной ячейки ее граница касается соответствующего разрыва в электронной плотности.

Из-за неидеального характера локального УРС электронов суммарные давление и химический потенциал остаются непрерывными при скачкообразном изменении плотности электронов на границе ячейки. Однако производные этих величин по плотности терпят разрыв. Результирующая аномалия в УРС имеет вид излома, т.е. разрыва второго рода (рис. 3.20).

Примечательно, что в координатах давление - температура для электронной составляющей полного давления соответствующая кривая полностью эквивалентна кривой испарения вышеупомянутого фазового перехода флюид-флюид в модели электронного газа. Дальнейший учет нелокальности электронов сглаживает обсуждаемую аномалию, так что она не означает реального фазового перехода второго рода в веществе, а всего лишь резкое падение сжимаемости вещества, имитирующее наличие "собственного объема" атома (рис. 3.20).

Обсуждаемый распад электронного профиля в приближении ТФС дает более богатый по своим свойствам объект при выходе за рамки приближения одноядерной сферической атомной ячейки и перехода к многоядерной системе. Так в работе [190] использовалось сочетание метода молекулярной динамики для ионов (ядер) в комбинации с приближением ТФС для отдельного расчета на каждом шаге профиля электронов (несферического) окружающего каждый ион (ядро). Из всего вышесказанного вытекает, что при таком использовании приближения ЛТР для электронов профиль последних при низких температурах $T \leq T_{cr}^{OCP}$ (3.124) распадется на локализованные на ядрах капли и диффузную межядерную "атмосферу" свободных электронов. При этом не принципиально, какой вариант корреляционного локального УРС для электронов используется для расчета их профиля. Обсуждаемая аномалия должна проявиться уже в приближении Томаса-Ферми-Дирака [68]. В отличие от случая одноядерной сферической ячейки в многоядерном варианте [190] образующиеся электронные "капли" получают возможность вращений и колебаний, а также взаимной поляризации или даже, что представляется наиболее интересным, слипания капель при сближении ядер вплоть до возможно полного распада системы на две фазы разной плотности [226]. При этом два фазовых перехода макро-уровня оказываются тесно связанными друг с другом через использование варианта приближения ЛТР ("гипотезы квазиоднородности" [87]) для расчета профиля электронной плотности - характерной задачи микроуровня.

Профиль ионов вокруг заряженной КДФ-частицы в "пылевой" плазме

Возможен случай, когда КДФ-частицы заряжаются отрицательно, собирая вокруг себя плотное термически равновесное экранирующее облако из положительных ионов. При некотором сочетании исходных параметров (см. обзор [49]) такая плазма будет сильно неидеальной ($\Gamma \gg 1$). Корректный расчет распределения заряда в этой ситуации требует учета корреляции ионов. Качественно учет указанной корреляции приведет к эффективному дополнительному притяжению ионов и увеличению заряда КДФ-частицы и плотности ионов у ее поверхности по сравнению со стандартным расчетом по уравне-

нию Пуассона - Больцмана [49]. Простейший способ учета этого эффекта - переход от больцмановской (т.е. идеально газовой) зависимости локальной плотности заряда от самосогласованного псевдопотенциала в уравнении Пуассона к неидеальной зависимости, соответствующей локальному уравнению состояния ОКП классических ионов с твердосферным отталкиванием на близких расстояниях. Необходимо отметить, что неизбежным следствием такого шага явится (при $T < T_{кр}^{ОКП}$) разрывное решение для плотности ионов [68], своим появлением обязанное наличию в уравнении состояния ОКП ионов фазового перехода газ-жидкость, обсуждаемого в данной статье. Качественно итоговый профиль ионов, как и в рассмотренном выше случае профиля электронов в атомной ячейке, распадается при $T < T_{кр}^{ОКП}$ на плотную "пленку" (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 ОКП заряженных твердых сфер.

Объемный заряд в макроскопической полости

Модель является упрощенной идеализацией такой, например, реальной системы, как электроны, "запертые" в макроскопической полости внутри жидкого гелия (так называемые "бабблоны" [119]) и др. Равновесный профиль заряда определяется равенством между электростатическим расталкиванием, прижимающим заряды к стенкам полости, и "энтропийным" стремлением занять все доступное пространство. Бескорреляционное приближение дает гладкий профиль, изображенный на рис. 3.22. Переход в приближение (3.122)-(3.123) к неидеальному уравнению состояния приведет (при $T < T_{кр}^{ОКП}$) к аномалиям, вид которых зависит от природы запертых в полости зарядов. Для классических точечных зарядов при любых параметрах минимизация уравнений (3.122)-(3.123) приведет к бесконечно тонкой пленке на поверхности полости. Для системы же электронов или классических заряженных твердых сфер при $T < T_{кр}$ возможно расслоение заряда на плотную приповерхностную пленку сильно вырожденных электронов или плотно упакованных шаров (ионов) теперь уже конечной концентрации и толщины, и диффузную внутреннюю область низкой плотности (рис. 3.22).

Отметим, что рассматриваемые здесь результаты, даваемые локальным приближением (3.122)-(3.123), имеют преимущественно методическую ценность как промежуточные между результатами бескорреляционного приближения и более сложных приближений, где учтены эффекты, приводящие к нелокальности функционала $F^*\{n(\cdot)\}$ (3.122).

О разрывном профиле заряженных КДФ-частиц в неоднородной "пылевой" плазме

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 (3.122)-(3.123). Макроскопичность задачи в большей степени оправдывает использование приближение ЛТР (3.123) с учетом корреляции заряженных КДФ-частиц в рамках локального УРС неидеальной однокомпонентной системы заряженных твердых сфер (ОСР-НС). Как и ранее, при относительно низких температурах, $T < T_C^{(ОСР-НС)}$, в результатах такого расчета возможно появление разрыва в равновесном профиле КДФ-частиц, связанное со своеобразным проявлением фазового перехода газ-жидкость в модели ОСР-НС [68], [226]. В результате при этих условиях можно ожидать распада профиля КДФ-частиц на плотную "пленку" 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 счет экранирования частиц свободными ионами пылевой плазмы (см. в связи с этим главу VII.2 [166]).

Пространственное распределение зарядов в сильноточном релятивистском разряде

Среди обширного комплекса задач, связанных со всей проблемой в целом [115], может быть выделена относительно простая задача о расчете взаимосвязанных профилей ионов и электронов. Это уже двухкомпонентная система. Однако из-за большой средней скорости токнесущих электронов относительно практически неподвижных ионов обе подсистемы можно в хорошем приближении считать не коррелирующими друг с другом (т.е. взаимодействующими лишь "в среднем") [115]. 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 комбинацией двух однокомпонентных систем, как бы "вложенных" друг в друга ("сдвоенная" модель ОКП [68]). При этом вся задача может быть как и во всех приведенных выше примерах сведена к поиску экстремума функционала плотности подобного (3.122)-(3.123), но теперь уже в двухкомпонентном варианте. Вполне реальной согласно [116] 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 (3.122)-(3.123), 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 (3.124) в виде соответствующих этим переходам разрывам в искомом профиле ионов [69].

3.7 Проблема оценки параметров критической точки металлов

Данные о высокотемпературных свойствах уравнения состояния (УРС) металлов, включая критические параметры (КП) перехода газ-жидкость, необходимы для разработки перспективных энергоустройств [59], [33], [168], [62]. Это особенно важно для урана и урано-содержащих компаундов [33], [45], [64], [41], [228]. Кроме того, физический интерес к свойствам металлов в окрестности критической точки обусловлен ожиданием искажения свойств перехода газ-жидкость в металлах под влиянием сильного кулоновского взаимодействия [160], а также возможного проявления в этом диапазоне параметров дополнительного гипотетического "плазменного фазового перехода" (ПФП) (см. напр. [125], [155], [229])

Параметры критической точки для большинства металлов (исключая щелочные металлы и ртуть) труднодоступны для экспериментального измерения (см. раздел I). В связи с этим широко используются различные способы оценки критических параметров на основе экстраполяции известных низкотемпературных свойств металлов в конденсированном состоянии. При этом не является принципиальным, проводится ли такая оценка критических параметров с использованием каких-то полуэмпирических "правил", как

например "правила" корреляции критической температуры и теплоты испарения, или же "правила прямолинейного диаметра" и т.д. [152], или же с использованием какой-либо приближенной алгебраической формы уравнения состояния, начиная от простейших УРС типа Ван дер Ваальса [299], [301], а также модификаций термодинамической теории возмущений (ТТВ) (например [41], [228]) и кончая так называемыми "широкодиапазонными" уравнениями состояния [17], [185], [80], [20], [111]. Принципиальным же является выбор тех низкотемпературных свойств, которые используются далее в рамках полуэмпирических "правил", или же служат основой при "калибровке" параметров приближенного УРС с последующим вычислением параметров критической точки. Описанная процедура существенно неединственна. Среди совокупности вышеупомянутых низкотемпературных свойств можно (условно) выделить три основные группы: - калорические величины (теплота испарения, теплоемкость и др.), термические величины (коэффициент термического расширения, сжимаемость и др.) и энтропийные (химический потенциал жидкости в точке плавления и др.). Доминирующим является подход, использующий для оценок параметров критической точки табличную калорическую величину - теплоту сублимации, $\Delta_S H^0$. Для урана $\Delta_S H^0 \cong 533$ кДж/моль ≈ 5.5 эВ/атом [140]. Это приводит к высоким значениям критических параметров - $T_c(K)/p_c(\text{МПа})$:

$$13040K/850\text{МПа}(Young\&Alder[299]) \div 11630K/611\text{МПа}(\text{Фортовидр.}[152]) \quad (3.125)$$

Альтернативный подход использует характеристику термического УРС - и в первую очередь коэффициент теплового расширения жидкого металла, $\alpha_p \equiv (\partial \ln \rho / \partial T)_p$. Для большинства металлов (и неметаллов) оба подхода дают как правило близкие результаты. Однако есть все основания полагать [74], что именно уран (а также ряд других металлов) являются важным исключением из этого правила (см.рис. 3.23). В частности, в случае урана 2-й подход приводит к оценкам - $T_c(K)/p_c(\text{МПа})$:

$$6620\text{ K}/416\text{ МПа}(D.Young[301]) \div 5000 \div 6500\text{ K}/(\text{Иосилевский}[74]). \quad (3.126)$$

Представленное на рис.3.23 расхождение результатов оценок (3.125) и (3.126) является чрезвычайным и ведет к серьезным последствиям (см.[70], [76] и ниже). Вероятность такой аномалии для урана и других металлов (и неметаллов) тесно связана с величиной безразмерного параметра $\eta^* \equiv kT^*/\Delta_S H^0 \{T^* \equiv T_{melt} + \alpha_{p(T=T_{melt})}^{-1}[\alpha_p \equiv \rho^{-1}(\partial \rho / \partial T)_p]\}$

Помимо урана можно выделить группу металлов, которым соответствует низкая величина параметра η^* . Это иллюстрируется ниже в таблице I для нескольких "плохих" металлов в сравнении с "хорошим" металлом, Cs . Помимо металлов в таблице приведены данные для важного в прикладном отношении соединения - диоксида урана UO_2 [193], [41], [228].

Вещество	U	V	Co	Mo	Ta	W	UO_2	Cs
$\Delta_S H^0, \text{eV}/atom$	5.54	5.33	4.39	6.80	8.10	8.81	6.27	0.809
T^*, K	9500	12000	9800	15000	16000	18000	12650	3610
$\eta^* \equiv kT^*/\Delta_S H^0$.147	.194	.192	.190	.170	.176	.174	.385
$T_C^{(\times)} K$	11600	12500	10500	16100	20600	21000	14500 ^(**)	2060
$kT_C^{(\times)}/\Delta_S H^0$	0.181	0.202	0.205	0.205	0.219	0.205	0.20	0.219
$T_C^{(\times \times)}, kK$	6600	6400	-	8000	9300	-	7000 ^(**)	2020

- (×) Оценка T_C на основе калорического УРС жидкой фазы (Фортов и др. [152])
- (××) Оценка T_C на основе термического УРС жидкой фазы (Young и др. 1977)
- (×*) Оценка T_C на основе калорического УРС (Kopp-Lang rule: $T_c^{KL} \approx 0.2\Delta_s H^0$)
- (**) Эстраполяция "на ноль" плотности жидкой фазы UO_2 ($T_C \approx T_0^{(\rho)}$).

В свете обсуждаемого противоречия оценок T_C , опирающихся на калорические (3.125) и термические (3.126) свойства жидкого металла уран (рис. 3.25) не является исключением. В большей или меньшей мере эта ситуация идентична и для остальных приведенных в таблице металлов с низкой величиной параметра η^* . В качестве примера на рис. 3.25 приведена фазовая диаграмма плотность-температура для другого металла, кобальта, где возникает сходное противоречие между оценками положения критической точки исходя из термических и калорических свойств жидкого кобальта.

На рис.3.24 обозначено: - 1,1* - кривая насыщения урана, рекомендованная ИВТАН-ТЕРМО [140] на основе экспериментальных данных ($T \leq 5000$ K), и ее экстраполяция, 2 - линии равенства критического фактора сжимаемости и отношения критической и нормальной плотностей (эмпирическая закономерность) $\{\rho_C/\rho_0 \approx Z_C \equiv (pV/RT)_C\}$, 3 - универсальная зависимость $p_C(T_C)$ ("плазменная" гипотеза А.Ликальтера [106], см. также Н.Несс-1995), 11 - соответствующая оценка КТ [106], Оценки КТ урана на основе калорических свойств жидкого U, 4 - Hornung, 1975, 8 - 10 - как на рис.1, 5 - реконструкция крит. точки [76] по данным [164], 7 - оценка параметров КТ [301] на основе экспериментальных данных (подчеркнута несовместимость КТ (7) с кривой насыщения урана 1, 1* [140]).

Обсуждаемое расхождение неизбежно ведет к многочисленным противоречиям в результатах устоявшихся полуэмпирических "правил", хорошо выполняющихся для большинства "нормальных" фазовых переходов в металлах и неметаллах. Анализ возможного разрешения указанных противоречий заставляет критически оценить возможность какой-либо из нижеозначенных аномалий в свойствах фазовой диаграммы урана (см. подробнее [76]) в сравнении с диаграммами большинства веществ:

- Аномальная потеря обычной выпуклости $\rho - T$ границы двухфазной области на диаграмме плотность-температура (рис. 3.25) (См.в связи с этим [41], [228] и §6.3.5),
- Аномально низкое значение критического фактора сжимаемости, $Z_C \equiv (pV/RT)_c$
- Аномально высокое отношение "нормальной" и критической плотностей - (ρ_0/ρ_C) ,
- Аномально высокое искривление вверх близкой к квазилинейной (как правило) зависимости давления насыщения от температуры в координатах: $\log p_s - 1/T$ (см.несовместимость оцененной в [301] критической точки (7) с положением линий (1),(1*) на рис. 3.25).

Решение обсуждаемой проблемы, как и вопрос об истинных параметрах КТ урана (и ряда других металлов) в настоящий момент остается открытым. Вместе с тем результаты исследования свойств неконгруэнтного фазового перехода в диоксиде урана [41], [228] и перехода газ-жидкость в модели однокомпонентной плазмы [68], [225], [229] дают ряд серьезных аргументов для решения обсуждаемой проблемы.

3.8 Неконгруэнтное фазовое равновесие в химически активной плазме

Знание уравнения состояния (УРС) продуктов нагрева UO_2 необходимо при анализе возможных последствий крупной ядерной аварии на существующих и разрабатываемых на перспективу типах ядерных реакторов, где диоксид урана является штатным топливом. Согласно существующим сценариям такой аварии реально достижимыми в ее процессе Могут быть температуры в несколько тысяч градусов, что соответствует оцениваемым давлениям паров во многие сотни или даже тысячи атмосфер [193], [228]. Принципиальной особенностью процесса испарения диоксида урана является его неконгруэнтный характер, выражающийся в возможности сосуществования фаз с разной стехиометрией. Следствием этого является возможность резкого кислородного обогащения продуктов испарения диоксида урана, что представляет дополнительную угрозу в ряду гипотетических последствий ядерной аварии.

Неконгруэнтный характер испарения является отличительной чертой фазового равновесия в высокотемпературной химически активной неидеальной плазме [41]. Неконгруэнтность резко усложняет структуру и свойства высокотемпературной части фазовой диаграммы широкого класса веществ, представляющих собою химические соединения. Проблемы, вытекающие из этого обстоятельства, являются особенно актуальными для теплофизики фазового равновесия во многих объектах ядерной энергетики, таких как диоксид урана, UO_2 - для действующих реакторов, в особенности для реакторов-размножителей на быстрых нейтронах [193]. Это также важно и для многих разрабатываемых на перспективу ядерных энергоустройств, и, прежде всего для семейства газофазных ядерных реакторов (т.наз. схемы "В" [59], [33], [62], [168]) в различных вариантах которого в качестве рабочих сред широко представлены смеси урана с различными металлами, водородом и др. веществами [33], [62]. Указанная неконгруэнтность имеет принципиальное значение и для схемы газофазного реактора на гексафториде урана, UF_6 [168], [64]. Согласно принятой практике как эксплуатация и модернизация действующих реакторов, так и разработка реакторов перспективных схем, должна сопровождаться расчетно-теоретическим и экспериментальным исследованием не только штатных режимов, но и возможных последствий гипотетических внештатных ситуаций (аварий), включая и их крайние варианты - т.наз. "запредельные" ядерные аварии.

Ввиду крайней важности проблемы при поддержке ИНТАС [193] была разработана термодинамическая модель высоко нагретого жидкого и газообразного диоксида урана UO_{2+x} . Модель предназначена для описания испарения в уран-кислородной смеси как гипо- так и гипер-стехиометрического состава ($x < 0, x > 0$) [41], [228]. Построенная модель принципиально отличается от всех моделей, развитых ранее для описания термодинамики испарения в высокотемпературном диоксиде урана (см. например [263], [205]). Настоящая модель впервые корректно учитывает указанную выше неконгруэнтность испарения во всем диапазоне температур, и как следствие этого впервые корректно воспроизводит общую структуру всей фазовой границы, включая районы т.наз. ретроградной конденсации, точки экстремального давления и температуры фазовой границы и, наконец, "истинную" критическую точку неконгруэнтного испарения. Новое уравнение состояния системы уран-кислород описывает известные свойства жидкого диоксида урана вблизи его температуры плавления и используется далее для экстраполяции термодинамического описания свойств $UO_{2\pm x}$ в области высоких темпера-

тур, включая параметры перехода газ-жидкость в районе его критической точки. Главной и принципиальной особенностью настоящей модели, отличающей её от предыдущих [263], [205], является то, что самосогласованное термодинамическое описание обеих фаз и соответствующий расчет параметров высокотемпературного равновесия в диоксиде урана строится в рамках единого теоретического подхода ("химическая модель плазмы" см. напр. [33], [42]). Обе сосуществующие фазы описываются как многокомпонентная, сильно взаимодействующая ("неидеальная") смесь химически реагирующих атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов. В непосредственных расчетах равновесной системы уран-кислород использовался следующий набор компонент: $U, U^+, U^{++}, UO, UO_2, UO_3, U_2O_n (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6), O, O^-, O^2, UO^+, UO_2^+, UO_2^-, UO_3^-$.

При расчете химического и ионизационного равновесия используются термохимические константы и статистических суммы возбуждения всех атомно-молекулярных составляющих в соответствии с данными последней версии банка данных ИВТАН-ТЕРМО [44], [41]. В реальных расчетах фазового равновесия указанные выше идеально-газовые характеристики дополнялись комплексом так называемых "поправок на неидеальность", самосогласованно учитывающих эффекты всего спектра интенсивных межчастичных взаимодействий в системе [33]. Примечательно, что наряду с ионно-молекулярным представлением, позволившим решить поставленную задачу [228], для описания термодинамики конденсированной фазы оказалось также возможным использовать и т.наз. "высокоионное представление" [213], в рамках которого жидкий диоксид урана описывается как термодинамически равновесная сильно взаимодействующая смесь ионов урана высокой кратности $\{U^{+3}, U^{+4}, U^{+5}, U^{+6}\}$ и ионов кислорода $\{O^{-2}, O^{-1}\}$. Такой подход соответствует принятому трактованию кристаллического диоксида урана в окрестности его нормального стехиометрического состава (O/U 2.0) как высоко-ионного кристалла составленного преимущественно из ионов U^{+4} и O^{-2} . Возможность одновременно успешно описывать на уровне суммарных термодинамических функций столь непростое явление, как неконгруэнтное испарение в активно реагирующей ионной среде системы уран-кислород, может рассматриваться как своеобразная иллюстрация т.наз. теоремы Стиллингера-Райсса [289] обосновывающей границы термодинамической эквивалентности плотной ионной (кулоновской) системы и эквивалентной ей системы квазинейтральных "молекул" с эффективным короткодействующим потенциалом взаимодействия.

Для эффективного поиска параметров сосуществующих фаз в условиях активно протекающих химических реакций, ионизации и интенсивного межчастичного взаимодействия необходим специальный алгоритм, реализованный в виде универсального кода "SAHA-IV". Базой для его построения послужила модернизация разрабатываемой авторами в течение целого ряда лет методики термодинамического расчета и соответствующего семейства кодов "SAHA-N" [60], [33], предназначенных для расчета многокомпонентной, неидеальной, химически реагирующей плазмы.

Принципиальной особенностью рассматриваемого в данной работе неконгруэнтного фазового равновесия является невозможность поиска параметров сосуществующих фаз при помощи стандартного варианта т.наз. правила "двойной касательной" (либо правила "равных площадей" Максвелла). При равенстве температур и суммарных давлений сосуществующих фаз истинное фазовое равновесие в настоящей работе должно находиться непосредственно из условий равенства химических потенциалов для всех нейтральных компонент обеих фаз (атомов и молекул).

Для заряженных частиц (ионов и электронов) фазовому равновесию соответствовало равенство электрохимических потенциалов (см выше §6.3.2-6.3.3). Реальные выра-

жения для всех указанных химических и электрохимических потенциалов, как и для остальных термодинамических функций обеих фаз, включают соответствующие "поправки на неидеальность", самосогласованно учитывающие влияние всех видов межчастичного взаимодействия, включая интенсивное отталкивание всех частиц на близких расстояниях ("собственный объем"), "остаточное" (внехимическое) короткодействующее притяжение, ответственное за само наличие фазового перехода, а также кулоновское взаимодействия заряженных частиц.

Описание эффектов короткодействующего отталкивания и притяжения в модели опирается на использование варианта термодинамической теории возмущения [169], развитой на основе подхода [177], и модифицированной с учетом особенностей рассматриваемой многокомпонентной химически реагирующей системы [228], [41]. "Кулоновская" неидеальность описывается в рамках специальной модификации развитого для ионных жидкостей "средне-сферического приближения" (Mean Spherical Approximation - MSA), модифицированного на случай многокомпонентной смеси [215].

Параметры взаимодействия различных компонент смеси предварительно оценивались теоретически (А.М.Семенов [193], [41]), а затем "калибровались" [41], [228] по известным свойствам жидкого диоксида урана $UO_{2.0}$ в точке плавления ($T \approx 3120K$). Построенное единое УРС жидкого и газообразного диоксида урана используется далее для расчета параметров равновесия газ-жидкость во всем диапазоне параметров, включая предполагаемый район критической точки ($T \leq 10 - 20 \cdot 10^3 K$, $p \leq 1 - 2 GPa$).

Сравнение результатов расчета равновесного давления паров в диапазоне $T \leq 5500K$ с наиболее надежными экспериментально измеренными данными [181] подтверждает адекватность построенного УРС диоксида урана. Более жестким тестом для теории является сравнение результатов расчета изобарической теплоемкости жидкого диоксида урана с данными измерения этой величины в диапазоне $T \leq 8000K$ [280]. Следует подчеркнуть, что построенное в данной работе уравнение состояния UO_2 оказалось единственным, способным в настоящее время корректно воспроизвести немонотонный характер экспериментально измеренной температурной зависимости $C_p(T)$ [280] (рисунок 3.26).

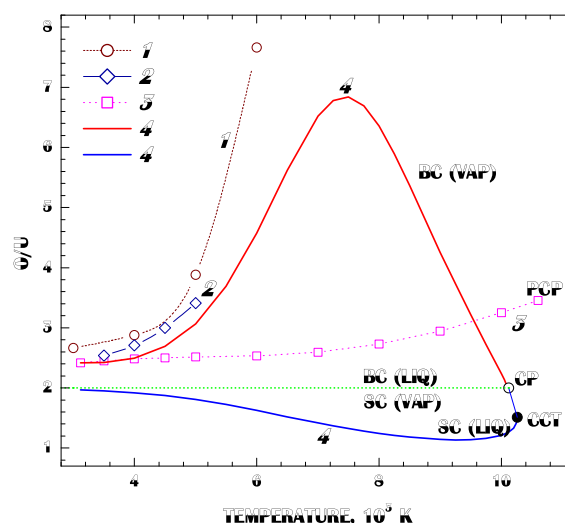


Рис. 3.27: Стехиометрическая диаграмма (отношение O/U) сосуществующих фаз в процессе неконгруэнтного испарения диоксида урана 1 - стехиометрия газовой фазы по модели [210], 2 - то же по результатам расчета равновесного состава в работе [263], 3 - то же согласно расчетам по теории "значимых структур" (SST) с псевдокритической точкой (PCP) [205], 4 - граница двухфазной области неконгруэнтного испарения согласно EOS INTAS-99 [41], [228]. Отмечены: - стехиометрия сосуществующих пара (vap) и жидкости (liq) в режиме кипения (BC) и насыщения (SC), а также истинная критическая точка (CP) и точка максимума температуры на кривой насыщения ("крикондентерм" - CCT)

характер экспериментально измеренной температурной зависимости $C_p(T)$ [280] (рисунок 3.26).

Наиболее важным результатом, полученным в рамках проекта INTAS-93-66, является необычная структура предсказываемой фазовой границы процесса испарения диоксида урана. Результаты расчета демонстрируют принципиальное отличие этой структуры от известных аналогов высокотемпературной фазовой границы в "простых" веществах, например в металлах. Это отличие является прямым следствием указанного выше неконгруэнтного характера испарения в неидеальной химически реагирующей плазме, и в частности, в плазме диоксида урана. Главной отличительной особенностью этого испарения является резкая зависимость его параметров, как давления паров, так и степени их кислородного обогащения, от скорости испарения [180]. На языке термодинамики это эквивалентно расщеплению единой для обычных веществ зависимости давления насыщенных паров от температуры, $p_{St}(T)$, на две различающихся границы: - кривой кипения (boiling curve - BC) и кривой насыщения (saturation curve - SC) (рисунок 3.28).

Первая граница ("BC") соответствует равновесию (химическому, ионизационному и фазовому) жидкого диоксида урана стехиометрического состава, $UO_{2,0}$, с нестехиометрической (обогащенной кислородом) паровой фазой, UO_{2+x} ($x \geq 0$). Динамически это соответствует режиму медленного, полностью термодинамически равновесного испарения $UO_{2,0}$, наиболее близкому к режиму, который действительно может реализоваться в процессе гипотетической аварии на ядерном реакторе. Вторая граница ("SC"), напротив, соответствует равновесию уже паровой фазы стехиометрического состава, $UO_{2,0}$, с нестехиометрическим (кислородо-обедненным) жидким UO_{2+x} ($x \leq 0$). Динамически это соответствует режиму сверхбыстрого принудительно-конгруэнтного режима лишь частично равновесного испарения, при котором стехиометрия пара не успевает измениться при испарении ("Forced Congruent Mode" - FCM) [180].

Непосредственным следствием неконгруэнтного характера испарения в диоксиде урана является примечательно высокий уровень максимального давления паров, теоретически предсказываемого [41] на кривой кипения ($p_{\max} \sim 1 \text{ ГПа}$) (рисунок 3.28).

Другим важным следствием, предсказываемым настоящей теорией [41], [228], является чрезвычайно высокая степень максимального кислородного обогащения паровой фазы, находящейся в равновесии с кипящим диоксидом урана стехиометрического состава, $UO_{2,0} \{ \max(O/U)_{BC} \sim 7 \text{ при } T \sim 8000 \text{ K} \}$ (рис. 3.27).

Еще одним важным следствием, предсказываемым настоящей теорией, является необычная (аномальная) форма фазовой диаграммы неконгруэнтного испарения в координатах энтальпия-температура, существенно отличная от аналогичной $H - T$ диаграммы испарения "обычных" веществ (рис. 3.29). Наиболее яркой особенностью здесь является резко немонотонная зависимость от температуры для аналога теплоты испарения, величины $Q_{\text{vap}} \equiv H(T)_{\text{vap}} - H(T)_{\text{liquid}}$. Все перечисленные выше особенности являются крайне важным для приложений, связанных с проблемой ядерной безопасности [193].

Достоинством теоретического подхода, используемого в работах [193], [41], [228], является возможность единого и самосогласованного описания УРС сильно взаимодействующей системы уран-кислород в окрестности истинной критической точки неконгруэнтного фазового перехода. Свойства этой критической точки, как и весь фазовый переход в целом, принципиально отличаются от свойств критической точки "обычного" фазового перехода газ-жидкость, которой соответствует выполнение стандартных соотношений: $[(\partial p / \partial V)_T = (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0, (\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0]$. В частности, изотермическая сжимаемость системы в критической точке неконгруэнтного фазового перехода не стремится к бесконечности, а оказывается близкой к идеально-газовому значению,

$$(\partial \ln p / \partial \ln V)_T \sim 1 \neq 0.$$

Определяющим же признаком критической точки неконгруэнтного фазового перехода является потеря положительной определенности матрицей $||\partial \mu_i / \partial n_j||$ (μ_i и n_i - химический потенциал и концентрация i -того сорта частиц). Настоящая модель предсказывает следующие параметры этой критической точки:

$$T_{кр} \approx 10120 \text{ K}, \quad p_{кр} \approx 965 \text{ МПа}, \quad \rho_{кр} \approx 2.61 \text{ г/см}^3, \quad S_{кр} \approx 1.84, \quad \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad c_p \approx 1.8 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\beta_T \equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \approx 10^{-4} [1/\text{bar}], \quad \alpha_p \equiv \rho^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \approx 5.1 \cdot 10^{-4} [1/\text{K}], \quad \Gamma \approx 1.$$

Таким образом, на основе единого теоретического представления ("химической модели плазмы") возможно построение модели неконгруэнтного фазового равновесия (испарения) в высокотемпературных продуктах нагрева диоксида урана, как в многокомпонентной, частично ионизованной, сильно взаимодействующей смеси атомов, молекул и атомных и молекулярных ионов. На основе теоретической модели создан эффективный численный алгоритм, реализованный в рамках универсального машинного кода "SANA-IV", позволяющий находить параметры смеси в условиях одновременного химического, ионизационного и фазового равновесия. Расчет существенно опирается на результаты В.С. Юнгмана, Л.Н. Горохова и других сотрудников отдела термодинамики ИТЭС ИВТАН, критически переработавших в рамках ИНТАС-проекта совокупность термодинамических констант и идеально-газовых свойств (т.наз. "индивидуальных" термодинамических функций [44]) для всего набора атомов, молекул и ионов рассматриваемой системы уран-кислород [193].

Выбранный подход позволил впервые корректно воспроизвести общую структуру фазовой границы в продуктах нагрева диоксида урана, по многим признакам радикально отличающуюся от аналогичной структуры фазовой границы испарения "обычных" веществ. Полученные результаты помимо общефизического интереса имеют важное прикладное значение в свете проблемы безопасности ядерной энергетики.

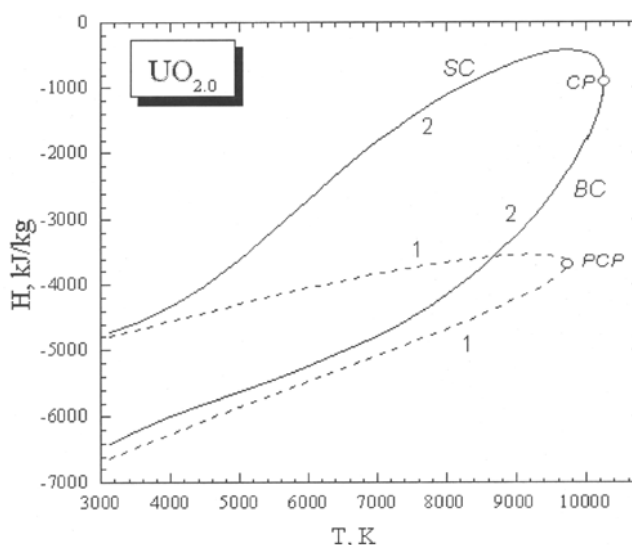


Рис. 3.29: Фазовая диаграмма энтальпия - температура для неконгруэнтного испарения диоксида урана ($UO_{2.0}$) 1 - граница двухфазной области диоксида урана, описываемого в представлении мономолекулярной системы взаимодействующих молекул UO_2 (стандартный тип фазовой диаграммы с псевдо-критической точкой (PCP)), 2 - истинная граница двухфазной области неконгруэнтного испарения с кривой кипения (BC), кривой насыщения (SC) и истинной критической точкой (CP) по результатам настоящей работы [193], [41], [228].

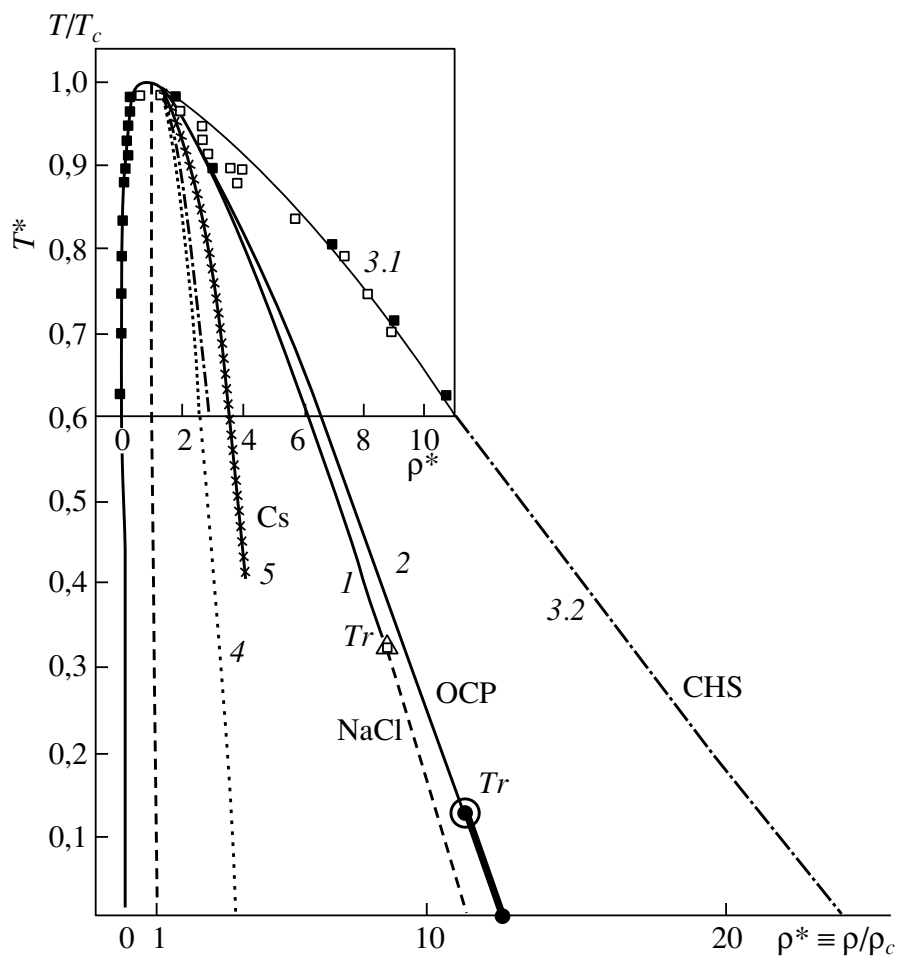


Рис. 3.7: Сводная диаграмма границы двухфазной области "нормального" фазового перехода fluid-fluid в относительных координатах (плотность - температура) в различных кулоновских системах [75]. Обозначения: 1 - ионная плазма ($Na^+ + Cl^-$). (По результатам МК-моделирования [216]), 2 - модель однокомпонентной плазмы классических ионов на однородно-сжимаемом компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов (ОСР(с)) [68] [225], Tr - тройная точка газ-жидкость-кристалл в модели ОСР(с) [226], 3 - модель заряженных твердых шаров (ЗТШ) равного радиуса ("примитивная модель электролита"); 3.1 - МК-моделирование [271], [189], 3.2 - низкотемпературная экстраполяция [208], 4 - граница перехода газ-жидкость в диэлектрических жидкостях (для сравнения), 5 - граница перехода газ-жидкость в цезии (по результатам эксперимента - [233], [99])

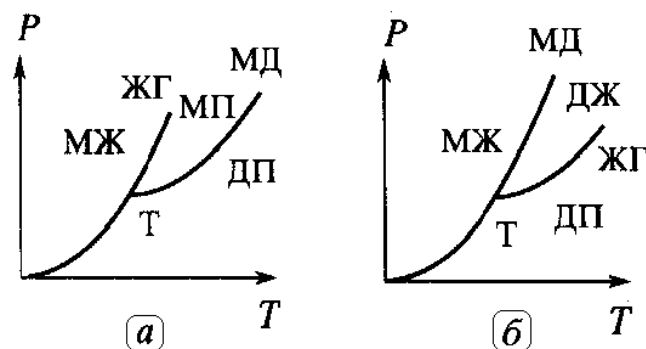


Рис. 3.8: Первый и второй тип гипотетической ФД-ПФП

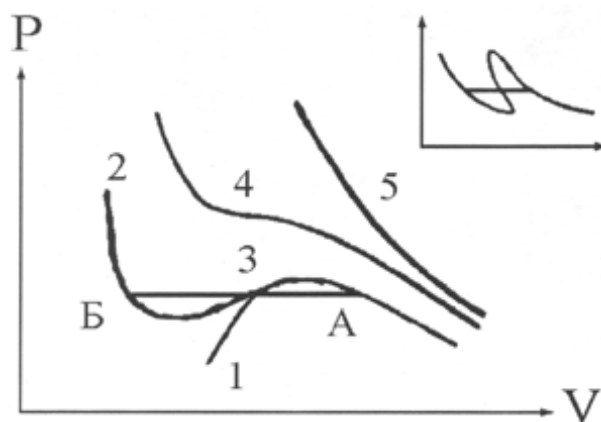


Рис. 3.9: Схематический вид изотерм реальной плазмы согласно [125], [127]. 1 - кривая, следующая из классического рассмотрения (правая часть кривой соответствует дебаевскому приближению, левая - квазикристаллическому), 2, 3 и 4 - возможный вид кривых при учете квантовых эффектов, 5 - зависимость для идеального газа атомов, электронов и ионов. На вставке - возможный вид изотерм 2 и 3 при низких температурах.) [125]

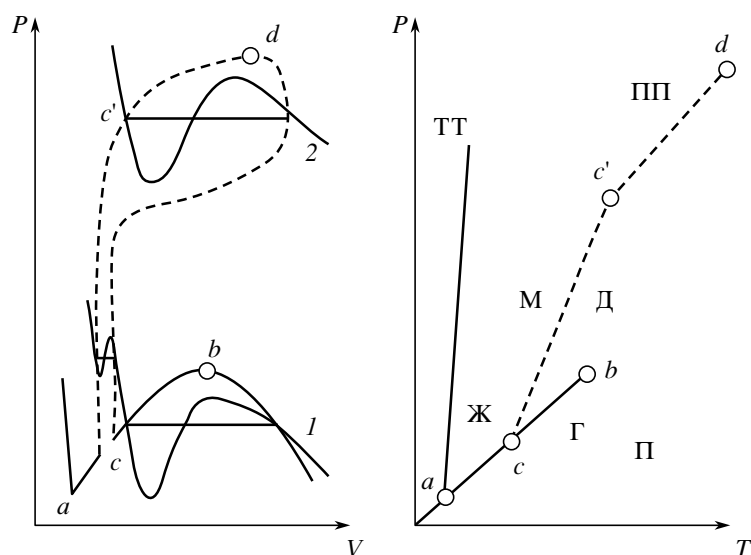


Рис. 3.11: Схема изотерм и границ двухфазной области гипотетического плазменного фазового перехода [120]

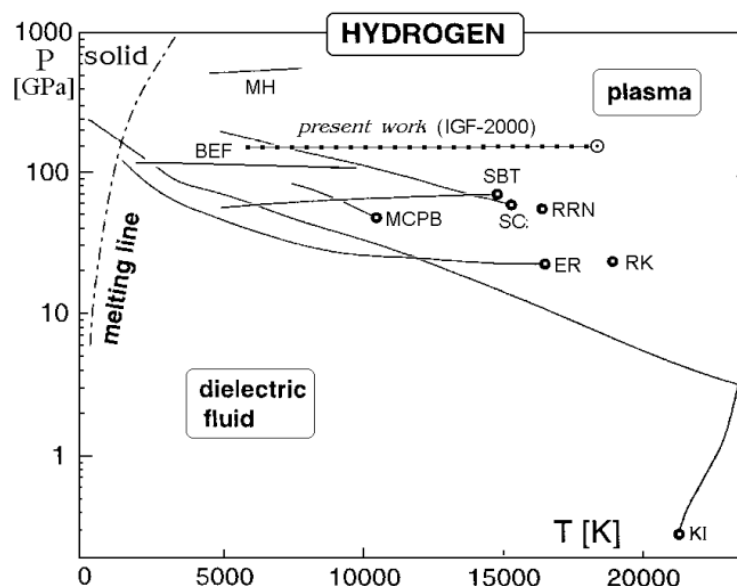


Рис. 3.12: Сводная фазовая $p - T$ диаграмма водорода с различными вариантами теоретически предсказанных "плазменных фазовых переходов" (ПФП). (Рисунок из работы [179]) дополненный результатами [77]). Обозначения: - RK - Robnick & Kundt (1983), ER - Ebeling & Richert (1985), MH - Marley & Hubbard (1988), SC - Saumon & Chabrier (1989), SBT - Schlages & Bonitz (1995), RRN - Reinholz, Redmer & Nagel (1995), MCPB - Magro, Ceprley, Pierleoni & Bernu (1996), KI - Kitamura & Ichimaru (1998), BEF - Beule, Ebeling & Foerster (1999), IGF - Iosilevski, Gryaznov & Fortov (PNP, Greifswald-2000)

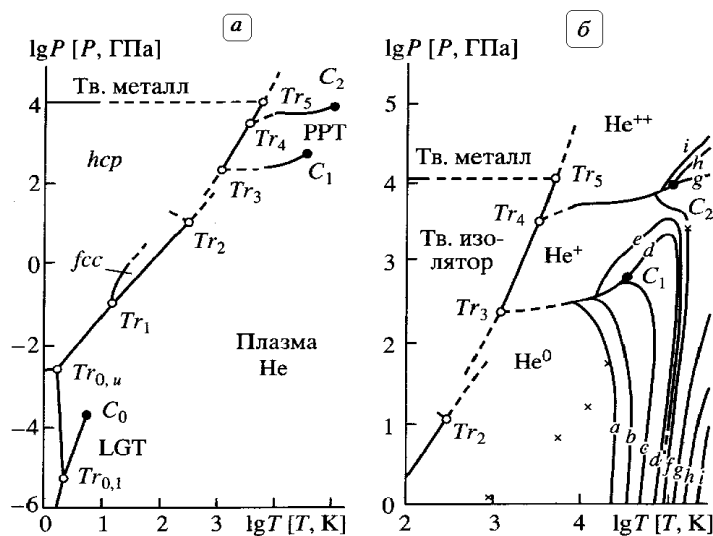
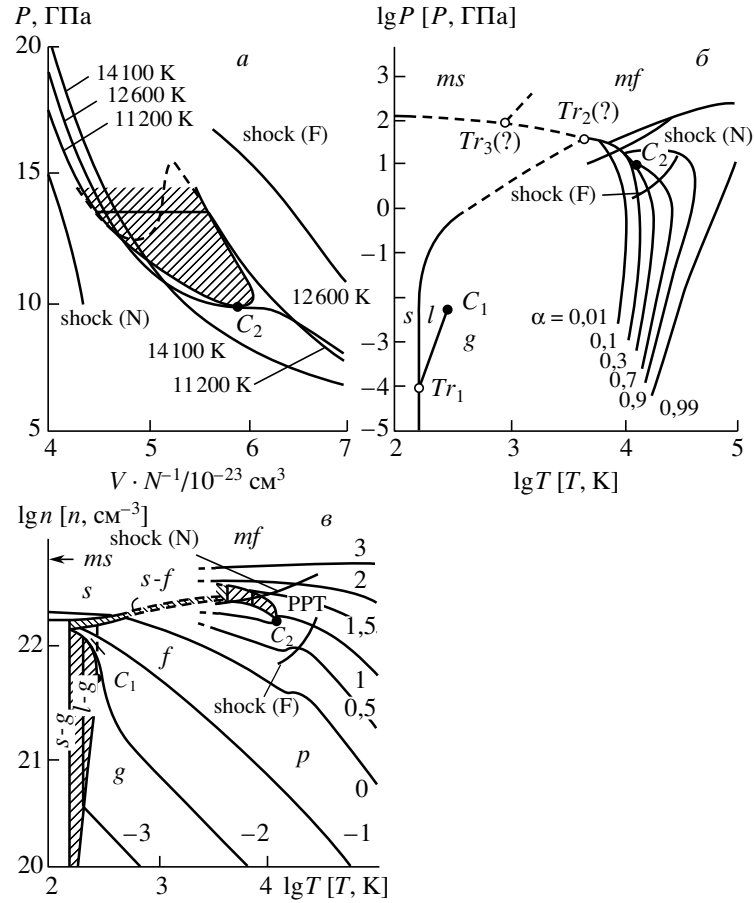


Рис. 3.13: Предполагаемая p – T диаграмма гелия в области двух гипотетических плазменных фазовых переходов (Рис. из [203]). Отмечены: Граница нормального испарения ($Tr_{0,1} - C_0$), Граница нормального плавления ($Tr_{0,1} - Tr_{0,u} - Tr_1$), Границы гипотетического равновесия в 1-м и 2-м ПФП (линии $Tr_3 - C_1$ и $Tr_4 - C_2$), Линии постоянной степени ионизации (среднего заряда иона) а - 0.01, b - 0.1, c - 0.5, d - 0.9, e - 1.0, f - 1.1, g - 1.5, h - 1.9, i - 1.99.



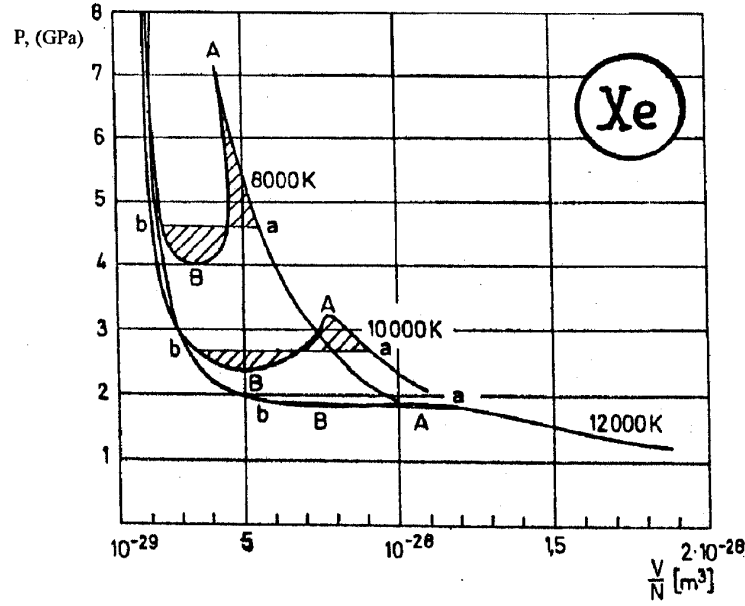


Рис. 3.15: Гипотетический плазменный фазовый переход в плазме ксенона [198]. Аномальные изотермы - при $T < 8000\text{K}$, а, b - границы сосуществующих фаз ПФП (бинодали), А, В - спинодали ПФП ($\partial P/\partial V)_T = 0$)

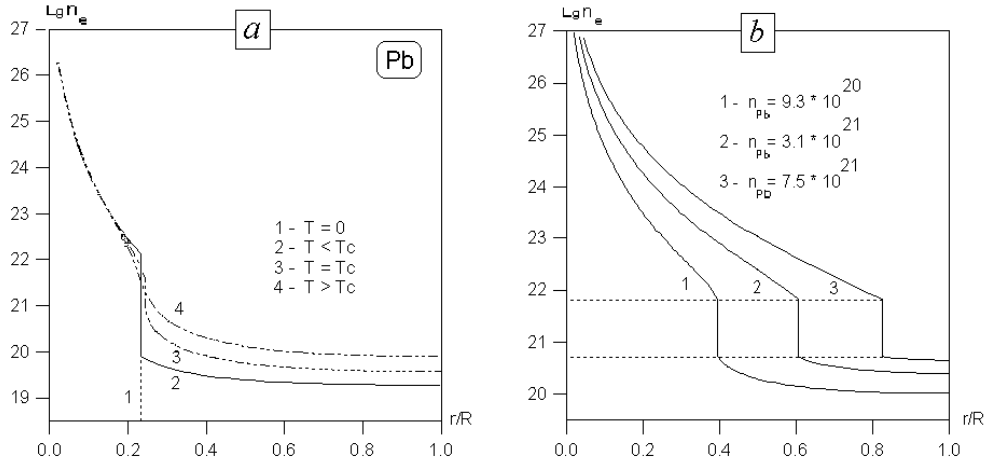


Рис. 3.21: Профиль электронной плотности в атомной ячейке Pb ($Z = 82$) радиуса $R = (3/4\pi n)^{1/3}$, рассчитанный минимизацией функционала (3.122) с использованием локального уравнения состояния (3.123) модели квантового электронного газа (IIs) [226]), (a) - $n = \text{const} = 2_{10} + 20[\text{см}^{-3}]$, 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 - $n = 9.3_{10} + 20$, 2 - $n = 3.1_{10} + 21$, 3 - $n = 7.5_{10} + 21$, T_c - критическая температура перехода флюид-флюид в модели электронного газа [68] - $kT_c \simeq 0.65\text{eV}$.

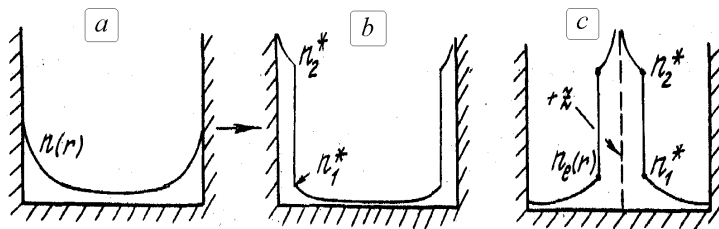


Рис. 3.22: Гипотетический вид профиля зарядов в макроскопической полости (a,b) и в атомной ячейке (c). (a) - безкорреляционное приближение, (b,c) - приближение ЛТР (квазиоднородности) в сочетании с локальным УРС неидеальной ОКП зарядов. При $T < T_C^{(OCP)}$ [69].

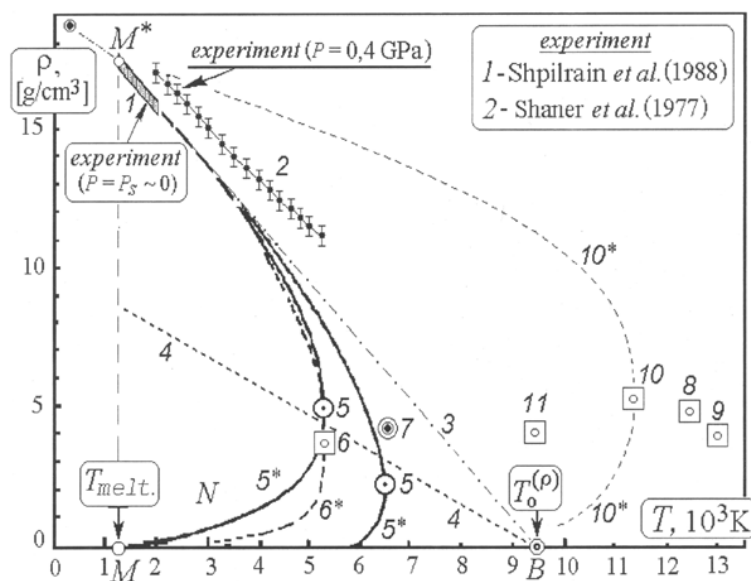


Рис. 3.23: Сравнение вариантов предполагаемой границы равновесия газ-жидкость урана и существующих оценок параметров его критической точки. Данные эксперимента: (термическое уравнение состояния): 1 - [164], 2 - [287], Теоретические оценки: 3, 4 - экстраполяция "на ноль" экспериментальной плотности жидкого урана [164] и "диаметра" пограничной кривой (4) к характерной температуре T^* (точка В), 5, 5* - варианты реконструкции фазовой границы и крит.точки [76] по данным эксперимента [164], 6, 6*- реконструкция фазовой границы [76] в предположении термодинамического подобия экспериментально известной границе Cs, 7 - оценка параметров критической точки урана на основе экспериментальных данных (2) [287] (D.Young [301]), Оценки КТ урана на основе калорических свойств жидкого урана: 8 - Grosse (1961), Gathers et al., (1974), 9 - [299], 10 - [155], 10* - гипотетическая фазовая граница (схематично) совместимая с КТ 10, 11 - оценка КТ на основе "плазменной гипотезы" [106] (Илл. из [76])

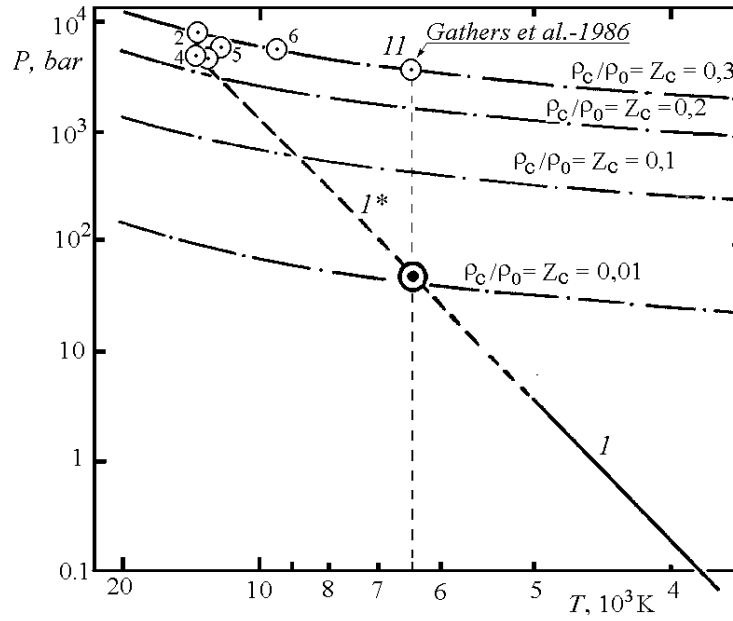
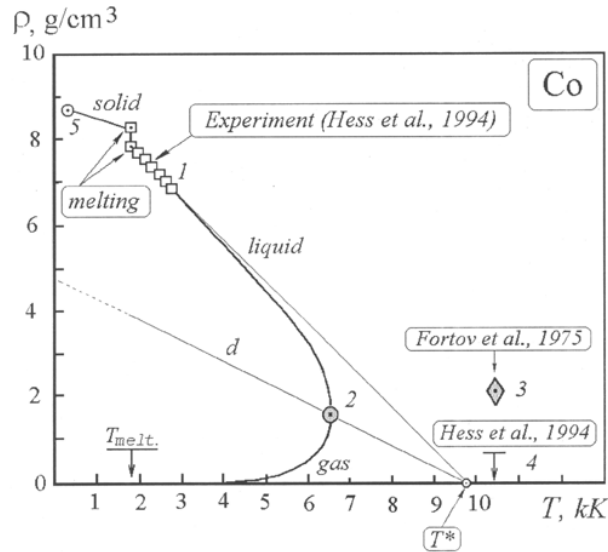
Рис. 3.24: Сводная $p - T$ диаграмма испарения урана [76].

Рис. 3.25: Сравнение параметров критической точки кобальта и границы равновесия газ-жидкость. 1 - Данные эксперименты [219]), T_m - температура плавления кобальта ($T_m \simeq 1768 K$), T^* - линейная экстраполяция зависимости плотности жидкого кобальта от температуры $\{T^* \equiv T_m + \alpha^{-1}(T_m), \alpha(T)$ - коэффициент термического расширения}, d - "диаметр" пограничной кривой $\rho(T)\{d \equiv (\rho_{liq} + \rho_{gas})/2\}$, 2 - реконструкция пограничной кривой кобальта и его критической точки на основе данных [219] 3 - оценка критической точки [155] по теплоте испарения, 4 - оценка критической температуры [219] из гипотезы корреляции T_C с потенциалом ионизации [106]), 5 - плотность твердого кобальта при нормальных условиях [136][76].

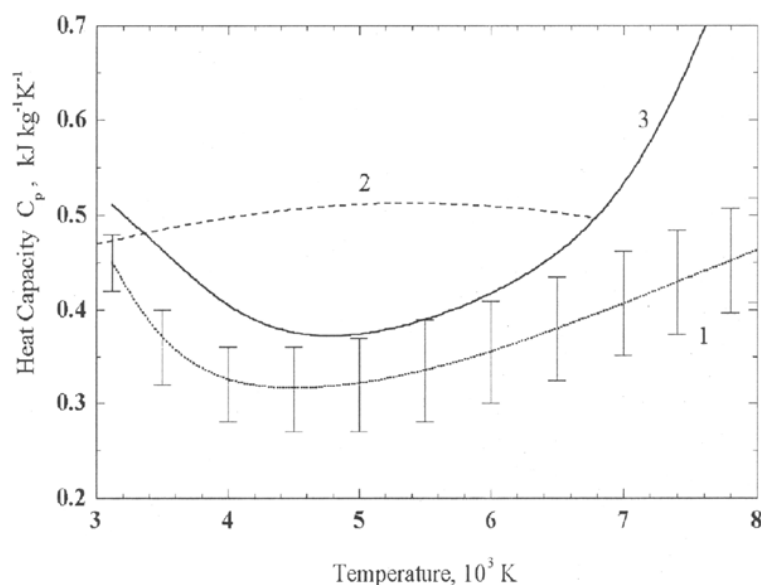


Рис. 3.26: Изобарическая теплоемкость жидкого диоксида урана ($UO_{2.0}$). Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными, 1 - данные измерений Ronchi et al. [280], 2 - результаты расчета по модели [205] (E.Fischer-1989), 3 - результаты расчета настоящей работы (EOS INTAS-99) [41], [228].

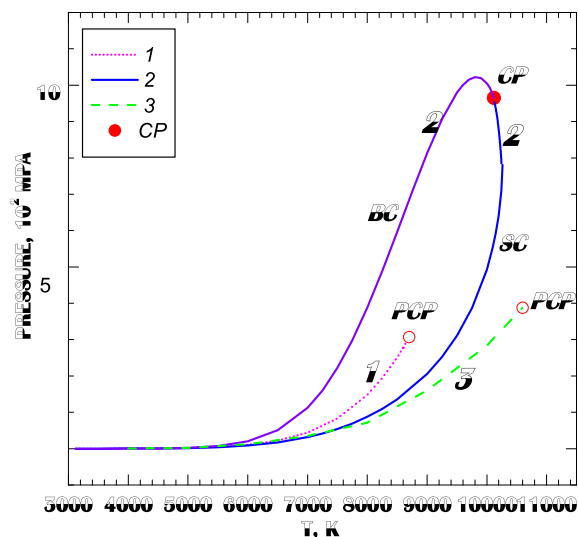


Рис. 3.28: Фазовая $p - T$ диаграмма испарения диоксида урана ($UO_{2.0}$) 1 - кривая насыщения, построенная по стандартному правилу "двойной касательной" ($BC = SC$), с псевдо-критической точкой (PCP), 2 - истинная граница двухфазной области неконгруэнтного испарения с кривой кипения (BC), насыщения (SC) и истинной критической точкой (CP) по результатам настоящей работы, 3 - полное давление пара на кривой кипения и псевдо-критическая точка (PCP) по данным расчета [205] (расчет по теории "значимых структур")

Литература

- [1] Альтшулер Л.В., УФН, 140(2), 177, (1983)
- [2] Андропов Л.И. Теоретическая Электрохимия. М.: Высшая школа, 1969.
- [3] Ашкрофт Н., Мермин Н., Физика Твердого Тела, М., МИР, 1979
- [4] Адамсон А. Физическая химия поверхностей (пер.с англ.) М.: МИР, 1979
- [5] Аврорин Е.Н., Водолага Б.К. и др., Письма ЖЭТФ, 43(5), 241 (1986).
- [6] Альтшулер Л.В., Бушман А.В. и др. ЖЭТФ 78(2) 741 (1980)
- [7] Альтшулер Л.В., Брусникин С.Е., Марченко А.И. ТВТ, 27(4), 636, (1989).
- [8] Аврорин Е.Н., Водолага Б.Н., Симоненко В.А., Фортов В.Е., УФН, 163(5), 1, (1993).
- [9] Базаров И.П., ЖЭТФ, 32, 1065, (1957)
- [10] Базаров И П, Термодинамика, М. Высшая школа, 1976.
- [11] Базылев Б.Н., Боровик Ф.Н., Романов Г.С., Вергунова Г.А., Квантовая электроника, 13(10), 1981, (1986).
- [12] Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю. и др., Химическое равновесие в неидеальных системах (Под. ред. Юнгмана В.С.) М.: ИВТАН, 1986.
- [13] Беспалов В.Е., Грязнов В.К., и др. ЖЭТФ, 69, 2059 (1975).
- [14] Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике, М., Гостехиздат, (1946)
- [15] Бушман А.В., Фортов В.Е. УФН, 140, 177 (1983).
- [16] Бушман А.В., Ломакин Б.Н., Сеченов В.А. и др., ЖЭТФ, 69, 1524, (1975).
- [17] Бушман А.В., Фортов В.Е., УФН, 140(2), 177,(1983).
- [18] Веденов А.А., Ларкин А.И., ЖЭТФ, 36, 1133, (1959).
- [19] Воронцов - Вельяминов П.Н., Часовских В.П. ТВТ, 18, 1153, (1975).
- [20] Воробьев В.С. ТВТ, 33(4), 557, (1995).
- [21] Владимиров А.С., Волошин Н.П., и др., ЖЭТФ, 39(2), 69 (1984).
- [22] Волф Дж. Термодинамика экситонов в полупроводниках, сб. "Физика за рубежом" 125 (1983)

- [23] Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г., УФН, 100, 193, (1970).
- [24] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам веществ, 1972.
- [25] Гиршфельдер Дж., Кертис К., Берд Р., Молекулярная теория жидкостей и газов, М., ИИЛ, 1961.
- [26] Глауберман А.Е., Юхновский И.Р., ЖЭТФ, 22, 562, (1952).
- [27] Гомбаш П. Статистическая теория атома. М.: ИИЛ, 1951.
- [28] Григорьев Ф.В. Кормер С.Б. и др. Письма ЖЭТФ 16 286 (1972), ЖЭТФ 75 1683 (1978),
- [29] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Численные методы механики сплошной среды, 4, 166, (1973).
- [30] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. Фортов В.Е., ПМТФ, N3, 70, (1973).
- [31] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., в сб. Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы, Ред. В.М.Иевлев, Наука, М., 1976, с.25.
- [32] Грязнов В. К., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е. ЖЭТФ, 78, 573 (1980).
- [33] Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Красников Ю. Г., Кузнецова Н.И., Кучеренко В.И., Лаппо Г.Б., Ломакин Б.Н., Павлов Г.А., Сон Э.Е., Фортов В.Е. Теплофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора (Под ред. Иевлева В.М.) (М.: Атомиздат, 1980).
- [34] Грязнов В.К., Термодинамические свойства сильносжатых высокотемпературных сред, Диссертация, ИХФ АН СССР, Черногловка, 1981.
- [35] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е., Письма ЖТФ, 1982, т.22, N8, с.1376.
- [36] Грязнов В.К., Фортов В.Е., ТВТ, 25(6), 1208, (1987).
- [37] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е. сб. "Физика и техника плазмы", Минск, БГУ, с.1, (1994).
- [38] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е., в сб. "Уравнения состояния вещества", ред.Фортов В.Е., М.:..., 1995, с. 38.
- [39] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е., в сб."Физика низкотемпературной плазмы", Петрозаводск, с.105, (1995)
- [40] Грязнов В.К., Жерноклетов М.В. Иосилевский И.Л. и др., ЖЭТФ, 108, 70, (1998).
- [41] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л. и др. Уравнение состояния диоксида урана, Известия РАН, Серия физ. 63(11), с. 2258 (1999); Final Reports INTAS-93-66 (1997, 1999), European Commission, JRC-ITU, Karlsruhe, Germany.
- [42] Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортов В.Е., Термодинамика ударно-сжатой плазмы в представлениях химической модели ("Ударные волны и экстремальные состояния вещества" Ред. В.Е.Фортов, Л.В.Альтшулер, Р.Ф.Трунин, А.И.Фунтиков, М.: Наука, 2000, с.342.)

- [43] Гугенхейм Е., Современная термодинамика изложенная по методу У.Гиббса, ГХИ, Москва, 1941.
- [44] Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник, М.: Наука, 1982); L.V.Gurvich, V.S.Iorish et al. IVTANTHERMO - Thermodynamic Database, CRC Press, Inc. 1993.
- [45] Гурвич Л.В., Юнгман В.С. и др. Термодинамические свойства системы U-F, Препринт ИВТАН № 1-0018, 1977.
- [46] Дайсон Ф. Устойчивость вещества, в кн."Устойчивость и фазовые переходы" (М.: Мир, 1973) с.15
- [47] Дихтер И.Я., Зейгарник В.А., ТВТ, 15(3), 471, (1977).
- [48] Дубовицкий В.А., Красников Ю.Г., Павлов Г.А., Математическое моделирование 5(11) 53 (1993).
- [49] Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Химия плазмы, Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоиздат, 1984. Вып. II. с.130.
- [50] Займан Дж., Вычисление блоховских функций, М.: МИР, 1977.
- [51] Зеленер Б.В., ТВТ, 15, 893, (1977).
- [52] Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С., ТВТ, 11, 922, (1973), 12, 20, (1974), 13, 712, (1975), 13, 913, (1975)
- [53] Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филинов В.С., ТВТ, 10(6), 1160, (1972).
- [54] Зельдович Я.Б., ЖФХ, 11(5), 685 (1938).
- [55] Зельдович Я.Б., ЖЭТФ, 32, 1577, (1957).
- [56] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П., Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М.:Наука, (1968); Альтшулер Л.В., УФН, 85, 197, (1965).
- [57] Зубарев В.Н., Подурец М.А. и др. в сб.:Детонация, Черноголовка, 1978, с.61.
- [58] Иванова А.Н., Грязнов В.К. Расчет атомов по методу Хартри-Фока, Отчет Института Химической Физики АН СССР, Черноголовка, 1975, 54с.
- [59] Иевлев В.М. Известия АН СССР, Серия Энергетика и транспорт. 6(6), 24 (1977).
- [60] Иосилевский И.Л., Грязнов В.К. Методика Термодинамического Расчета Неидеальной Плазмы: ГОНТИ-8, НТО НИИТП № 2851 (1971); № 6929 (1974); Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы. Ред. В.М.Иевлев, М., Наука, (1976) 25.
- [61] Иосилевский И.Л. Термодинамические свойства неидеальной плазмы, НТО НИИТП № 27405, ГОНТИ-8, Москва, 1972
- [62] Иосилевский И.Л., Кузнецова Н.И., Сборник "Ракетная и космическая техника", серия IV (вып. 25-26), ГОНТИ-8, 341 (1975).

- [63] Иосилевский И.Л., Термодинамические свойства неидеальной плазмы, НТО НИИТП № 06659, ГОНТИ-8, Москва, 1977.
- [64] Иосилевский И.Л., Термодинамические свойства продуктов нагрева гексафторида урана. НТП НИИИТП № 9165, ГОНТИ-8, Москва, 1979.
- [65] Иосилевский И.Л., ТВТ, 18(3), 355, (1980).
- [66] Иосилевский И.Л., Фазовые переходы в кулоновских моделях, (сб. "Уравнение состояния в экстремальных условиях", Новосибирск, 1981, с.20).
- [67] Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., ТВТ, 19(6), 1121, (1981).
- [68] Иосилевский И.Л. ТВТ, 23(6), 1041, (1985).
- [69] Иосилевский И.Л. сб. "Исследования вещества в экстремальных условиях", Ред. В.Е.Фортов, Москва, Изд-во ИВТАН, 1990, 10.
- [70] Иосилевский И.Л. сб. "Исследования вещества в экстремальных условиях", Ред. В.Е.Фортов, Москва, Изд-во ИВТАН, 1991, 106.
- [71] Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю., сб. "Уравнение Состояния", /ред. В.Е.Фортов/, 1995, Москва, 26.
- [72] Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю., сб."Плазма, XX век" Изд. ПГУ, 1998, с.474.
- [73] Иосилевский И.Л. Сессия РАН по неидеальной плазме, Москва, 1999.
- [74] Иосилевский И.Л., Общая характеристика термодинамического описания низкотемпературной плазмы, Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы, т.I, Под ред. В.Е.Фортова, НАУКА, (2000) с.275.
- [75] Иосилевский И.Л. Старостин А.Н., Проблема термодинамической устойчивости в низкотемпературной плазме, "Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы", т.I, Под ред.В.Е.Фортова, НАУКА, 2000, с.327.
- [76] Иосилевский И.Л. сб."Вещество в экстремальных условиях", Ред. В.Е.Фортов, ИВТАН, М., 106 (1991); Труды конференции ФНТП-2001, Петрозаводск (2001), 117; Int. Conf. "Physics of Nonideal Plasmas", Greifswald, 2000.
- [77] Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Фортов В.Е. сб. "Физика экстремального состояния вещества-2001" ИХПФ, Черногловка, 2001 с.114; Int. Conference "Physics of Nonideal Plasmas", Greifswald, 2000.
- [78] Иосилевский И.Л. сб. "Физика экстремального состояния вещества-2001" ИХПФ, Черногловка, (2001) 116; Int. Conference "Physics of Nonideal Plasmas", Greifswald, 2000.
- [79] Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973.
- [80] Калгатин С.Н., Хачатурьянц А.В. ТВТ, 20, (3), 447, (1982)
- [81] Калиткин Н.Н.Ритус И.В., Миронов А.М., Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов, Препринт N 46 ИПМ АН СССР, М.,1983.

- [82] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Модели неидеальности плазмы, Препринт ИПМ АН СССР N 16, М., 1989, 38с. 67.
- [83] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Квантово-статистические уравнения состояния и ударные адиабаты, Препринт ИПМ АН СССР N14, М., 1976.
- [84] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В., Ритус И.В., Квазизонная интерполяция термодинамических Функций, Препринт N 30, ИПМ АН, М., 1988.
- [85] Киржниц Д.А. ЖЭТФ, 38, 503, (1960).
- [86] Кац М. Уленбек Дж. Хеммер П. Теория Ван-дер-Ваальса равновесия газ-жидкость (в кн. М.Кац "Вероятность и смежные вопросы в физике" (пер.с англ.)) М., МИР, 1965, с.271.
- [87] Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. УФН, 117(1), 3, (1975).
- [88] Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В. Усовершенствованная статистическая модель Томаса-Ферми, Препр. ФИАН № 33 (1998).]
- [89] Копышев В.П., ЖЭТФ, 55, 1215,(1968).
- [90] Копышев В.П., О термодинамике ядер одноатомного вещества, Препринт N59 ИПМ АН СССР, М., 1978; Численные методы механики сплошной среды, 8(6), 54, (1977).
- [91] Копышев В.П., ПМТФ, № 1, 119, (1971).
- [92] Копышев В.П., Хрусталеv В.В. ПМТФ № 1 122 (1980)
- [93] Копышев В.П., Урлин В.Д. Уравнение состояния водорода до давления 1 ТПа, "Ударные волны и экстремальные состояния вещества" (Ред. В.Е.Фортов, Л.В.Альтшулер, Р.Ф.Трунин, А.И.Фунтиков) (М.: Наука, 2000) с.297.
- [94] Красников Ю.Г., ЖЭТФ, 53, 2223,(1967).
- [95] Красников Ю.Г., ЖЭТФ, 73, 516, (1977)
- [96] Крокстон К. Физика жидкого состояния (пер. с англ.) М.: МИР, 1978.
- [97] Кубо Р., Термодинамика, М. МИР, 1970.
- [98] Кудрин Л.П., Статистическая физика плазмы (М. Атомиздат, 1974)
- [99] Кожевников В.Ф., ЖЭТФ, 97(2), 541, (1990).
- [100] Ландау Л.Д., Зельдович Я.Б. ЖЭТФ, 14, 32, (1944).
- [101] Ландау Л Д, Лифшиц ЕМ Статистическая физика, М.: Наука, 1964.
- [102] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Электродинамика Спл. Сред, Наука, 1982.
- [103] Ларкин А.Н. ЖЭТФ, 38, 1896, (1968).
- [104] Ликальтер А.А. ЖЭТФ, 56, 240, (1969)
- [105] Ликальтер А. А. УФН, 162, 119, (1992).

- [106] Ликальтер А.А. ДАН СССР, 269, 96, (1981); УФН, 170, 831, (2000).
- [107] Ликальтер А.А. УФН, 162, 120 (1992); ЖЭТФ, 113, 1094, (1998).
- [108] Ломакин Б.Н., Фортов В.Е. ЖЭТФ, 63, 92 (1972).
- [109] Ломакин Б.Н., Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., НТО НИИТП № 7117, ГОНТИ-8, Москва, 1974.
- [110] Ломоносов И.В., Докторская диссертация, ОИХФ, Черноголовка, 2000.
- [111] Ломоносов И.В., Левашов П.Р., Фортов В.Е., Хищенко К.В. сб. "Физика экстремального состояния вещества-2001", ред. В.Е.Фортов, ИПХФ РАН, Черноголовка, с.92 (2001)
- [112] Максимов Е.Г., Шилов Ю.И. УФН, 169, 1223, (1999).
- [113] Мартынов Г А, Саркисов Г Н. ДАН СССР 260 1348 (1981); ДАН СССР 358 329 (1998)
- [114] Медведев А.Б., В сб.; Вопросы атомной науки и техники. Теоретическая и прикладная физика, 1990, N1, с.23.
- [115] Мейерович Б.Э. ЖЭТФ 68(6) 1983 (1975); УФН 149(2), 221, (1986); "Канал сильного тока", М: ФИМА, 1999.
- [116] Мейерович Б.Э. Конференция "Уравнение состояния вещества" Эльбрус, 1986.
- [117] Мейсон Э., Сперлинг Т., Вириальное уравнение состояния, "Мир", 1972.
- [118] Минцев В.Б. Фортов В.Е., Письма ЖЭТФ, 30, 401, (1979)
- [119] Монарха Ю.П., Шикин В.Б. Физ. Низких Темп. 8(6), 563, (1982).
- [120] Норман Г.Э. ЖЭТФ 60(5), 1686, (1971).
- [121] Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б., в сб.; ВАНТ. Методы и программы математической физики, 1979, N4, с.16.
- [122] Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Квантово-статистические модели низкотемпературной плазмы Физ-Мат Лит. Москва (2000)
- [123] Новиков В.Г., ТВТ, 25(1), 1, (1987).
- [124] Новиков В.Г., Ударное сжатие лития алюминия и железа по модели МХФС. Препринт ИПМ АН СССР N133, М., 1985.
- [125] Норман Г.Э., Старостин А.Н. Журнал прикладной спектроскопии XIII 1, 149 (1970).
- [126] Норман Г.Э., Замалин В.М., Филинов В.С., Метод Монто-Карло в статистической термодинамике, М.: Наука, 1977.
- [127] Норман Г.Э., Старостин А.Н. ТВТ, 8, 413 (1970).
- [128] Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты, М. МИР, 1971.

- [129] Савукинас А.Ю., Чижунас А.З., Литовский физ. сборник, 14, 73, (1974).
- [130] Семенов А.М., Шпильрайн Э.Э., в сб. Уравнение состояния газов и жидкостей, М.: Наука, 1975.
- [131] Симоненко В.А., Волошин Н.П., и др., ЖЭТФ, 88(4), 1452, (1985).
- [132] Синько Г.В, Числ. Методы Мех. Спл. Среды, 10, 124, (1978); ТВТ, 21(6), 1041, (1983).
- [133] Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах, /Ред. Р.Трунин, ВНИИЭФ, Саров, 1992
- [134] Сенченков А.П. Исследование свойств металлического пара и плотной плазмы при высоких температурах и давлениях, Докторская дисс. Москва, ИАЭ, 1976
- [135] Скрипов В.П., Сеницын П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии (М.: Атомиздат, 1980)
- [136] Справочник физических величин, под ред. И.К.Кикоина, Москва, Атомиздат, 1976
- [137] Стишов С.М. Письма в ЖЭТФ, 67(1), 82, (1998)
- [138] Теория простых жидкостей, Ред. Д.Рашбрук, М.:МИР, 1971.
- [139] Теория неоднородного электронного газа, Ред. С.Лундквист и Н.Марч, М.: МИР, 1987.
- [140] Юнгман В.С., Горохов Л.Н., Final Report INTAS-93-66, JRC-ITU, Karlsruhe, (1997); Термодинамические свойства веществ т.IV, ред. В.П. Глушко, М., Наука, 1982;
- [141] Тиходеев С.Г. Электрон-дырочная жидкость в полупроводниках УФН, 145, 3, (1985).
- [142] Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. и др., ЖЭТФ, 96(3), 1024, (1989).
- [143] Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. и др., ЖЭТФ, 76, 1090, (1993).
- [144] Трунин Р.Ф., Симаков Г.В. Панов Н.В. ТВТ, 39(3), 430, (2001).
- [145] Ударные волны и экстремальные состояния вещества, Ред. В.Е.Фортов, Л.В.Альтшулер, Р.Ф.Трунин, А.И.Фунтиков, М.: Наука, (2000).
- [146] Фейнман Р., Статистическая механика (М. МИР, 1975) (пер. с англ)
- [147] Физика простых жидкостей, Ред. Г.Темперли, Дж.Роулинсон, Дж.Рашбрук, т.1,2, М.:Мир, 1973.
- [148] Физическая Энциклопедия, Москва, Изд.Энциклопедия, 1990
- [149] Фортов В.Е., Красников Ю.Г. ЖЭТФ 59(11), 1646, (1970)
- [150] Фортов В.Е., Ломакин Б.Н., Красников Ю.Г., ТВТ, 9(5), 869, (1971).
- [151] Фортов В.Е., Дремин А.Н. Физика горения и взрыва №5 743 (1973)
- [152] Фортов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А., ТВТ, 13(5), 1072, (1975).

- [153] Фортов В.Е., А.А.Леонтьев, А.Н.Дремин, В.К.Грязнов, ЖЭТФ, 71, 225, (1976).
- [154] Фортов В.Е., Якубов И.Т., Физика Неидеальной Плазмы, ОИХФ, Черноголовка, 1982.
- [155] Фортов В.Е. , Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы, М.: Атомэнергоиздат, 1994.
- [156] Фортов В.Е., Терновой В.Я. и др. Письма в ЖЭТФ, 69(12), 874, (1999).
- [157] Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИИЛ, 1960.
- [158] Хилл Т., Статистическая механика, ИИЛ, М., 1960.
- [159] Хуанг К. Статистическая механика, М: Мир, 1966.
- [160] Храпак А.Г., Якубов И.Т., ЖЭТФ, 19(3), 946, (1970)
- [161] Шапиро С., Тьюколски С. Чёрные дыры, белые карлики и нейтронные звёзды, М.: МИР (1985) 256.
- [162] Шикин В.Б. Монарха Ю.П. Двумерные заряженные системы в гелии, М.: Наука, 1989.
- [163] Шпатаковская Г.В., "Оболочечные эффекты в уравнении состояния холодного сильносжатого вещества", Препринт ИПМ АН СССР N 54, М., 1975.; ТВТ, 27, 677 (1989).
- [164] Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. ТВТ, 26(5), 892, (1986).
- [165] Эбелинг В., Крефт В., Кремп Д. Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле (М.: Мир, 1979).
- [166] Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы, т.І, Под ред.В.Е.Фортова, НАУКА, 2000.
- [167] Плазма с конденсированной фазой (Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Ред. В.Е.Фортов, НАУКА, 2000. т. III. с. 138.
- [168] Ядерные двигатели и энергоустановки, Под ред. А.С.Коротеева, М.:Машиностроение, (2001) 450с.
- [169] Якуб Е.С. Журнал Физической Химии. 60, 2184, (1986); Molecular Physics 77, 845, (1992); ТВТ, 14, 893, (1976).
- [170] Якуб Е.С. ТВТ, 28, 664 (1990); Физ.Низких Темп., 19, 377 (1993); Low Temp. Phys. 20, 579 (1994); Physica B, 265, 31, (1999).
- [171] Abe R. Progr. Theor. Phys. 22, 213, (1959).
- [172] Alastuey A., et al., in Physics of Strongly Coupled Plasmas, /ed. H.M.Van Horn & S.Ichimarū/, University of Rochester Press, 1993, 91.
- [173] Alder B.J., Wainright T.E., J.Chem.Phys. 265, 1439, (1960).
- [174] Ashcroft N.W., J. Leckner, Phys.Rev., 145, 83, (1966).

- [175] Ballone P., Senatore G., Tosi M., Nuovo Cim. 65, 293, (1981).
- [176] Barker J.A, Henderson D.H, Reviews in Modern Physics, 48, 588 (1976).
- [177] Barker J., Henderson D., J. Chem. Phys. 47, 4714, (1967); L.Verlet, J.Weiss, Molec. Phys. 26, 1013, (1976).
- [178] Baus M., Hansen J.P. Phys. Report, 59(1), 1, (1980).
- [179] Beule B., Ebeling W., Foerster A. et al. Phys.Rev. B, 59, 14177 (1999);
- [180] Bober M., Breitung W., et al. Journal of Nuclear Materials. 60, 20, (1976).
- [181] Bober M., Singer J., Nuclear Science and Engineering. 97, 344, (1987).
- [182] Breitung W. and Reil K.O., Report KfK 3939 (Karlsruhe, Germany, 1985); Nucl.Sci.Eng. 101 26 (1989)
- [183] Brush S., Sahlin H. and Teller E., J. Chem. Phys., 45, 2102, (1966).
- [184] Brydges D., Martin Ph., J. Stat. Phys. 96 (5/6) 1163 (1999).
- [185] Bushman A., Fortov V., Sov. Tech. Rev. B. Therm. Phys., v.1, 219, (1987).
- [186] Ceperley D., Alder B., Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980); Jones M. Ceperley D. Phys.Rev.Lett. 76, 4572, (1996).
- [187] Cauble R., Perry T, et al. Prys. Rev. Lett. 80 1250 (1998)
- [188] Chabrier G., Ap. J. 414, 695, (1993).
- [189] Caillol J. J.Chem.Phys. 99, 8953, (1993)
- [190] Clerouin J., Zerah G. in "Strongly Coupled Plasma Physics" ,/Ed. by H.M.Van Horn and S.Ichimarui/, Univ. of Rochester Press, 1993, p.455.
- [191] Collins L. Kwon I. et al. Phys.Rev E, 52, 6202, (1995); Phys.Rev B 55, 907, (1997).
- [192] Collins G., Cellers P. et al. Phys.Rev.Let. 87 165504 (2001)
- [193] Construction of the EOS of Uranium Dioxide up to the Critical Point, Final Reports INTAS-93-66 (1997, 1999), European Commission, JRC-ITU, Karlsruhe, Germany.
- [194] Da Silva L.B. Phys. Rev. Let. 78 483 (1997)
- [195] DeDominis C., J.Math.Phys. 3, 983, (1962); J.Math.Phys. 4, 955, (1963);
- [196] Deutch C., Furutani Y., Gombert M.M., Phys. Report, 69(2), 85, (1981).
- [197] Deutch C., Fromy P., Maynard G., Europhys. Lett. 19(5), 375, (1992).
- [198] Dienemann H, Clemens G, Kraeft W D Annalen der Physik 37(6), 444 (1980).
- [199] Ebeling W. , Physica, 43, 293, (1969).
- [200] Ebeling W., Ann.Phys. 19, 104, (1967)
- [201] Ebeling W., Physica. 73, 573, (1974).

- [202] Ebeling W., Foerster A., Reichert W., Physica A, 150, 159, (1988).
- [203] Ebeling W., Foerster A., Fortov V., Gryaznov V., Polishuk A. Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas (Teubner, 1991); Ebeling W. Physica, 43, 293 (1969).
- [204] Ferrel R A, Phys.Rev.Lett. 1, 443, (1958)
- [205] Fischer E.A. Reports KfK №№ 4084 (1987), 4889 (1992), Karlsruhe; Journal of Nuclear Science and Engineering. 101, 97, (1989).
- [206] Fortov V.E., Gryaznov V.K., Iosilevski I.L., in "Strongly Coupled Plasma", Plenum Press, N-Y, 1997 p.297.
- [207] Gell-Mann M, Bruckner K A, Phys.Rev. 106, 364, (1957).
- [208] Gillan M., Mol.Phys. 49, 421, (1983).
- [209] Graboske H.C., Harwood D.J., Rogers. F.J., Phys.Rev. 1986, 210, (1969).
- [210] Green D. and Leibovitz L.J., Journal of Nuclear Materials. 105, 184, (1982).
- [211] Gruber Ch., Lebovitz J., Martin Ph., J. Chem. Phys. 75(2), 944, (1981).
- [212] Gryaznov V.K., Iosilevski I.L., Fortov V.E., in "Physics of Strongly Coupled Plasmas", ed.W.D.Kraeft, M.Schlages, World Scientific, 1996, p.277.
- [213] Gryaznov V.K., Iosilevski I.L. et al. in "Physics of Strongly Coupled Coulomb Systems", /Eds. G.J. Kalman, K.B. Blagoev, J.M. Rommel/, Plenum Press, (1998), 147.
- [214] Gryaznov V.K., Iosilevskii I.L., Fortov V.E., Contrib. Plasma. Phys., 39, 89 (1999).
- [215] Gryaznov V.K., Iosilevski I.L. et al. in, Journal de Physique IV, 10 Pr5, 363, (2000).
- [216] Guissani Y., Guilliot B. J.Chem.Phys. 101(1), 490, (1994).
- [217] Hansen J.P., Phys. Rev. 8A, 3096, (1973); Baus M. and Hansen J.P., Phys. Rep. 59, 1, (1980).
- [218] Harris C. M., Trulio J., Roberts J., Phys.Rev., 119, 1832, (1960).
- [219] Hess H., Kaschnitz E., Pottlacher G., High Pressure Research, 12, 29, (1994).
- [220] Hoover W.G., Stell G. et al., J.Chem.Phys. 63, 5434, (1975).
- [221] Hubbard W.B. Plasma thermodynamics and the evolution of brown dwarfs and planets (in "Strongly Coupled Plasma Physics", S.Ichimarui ed. Elsevier, 1990) p.21.
- [222] Ichimarui S. Rev. Mod. Phys. 54(4), 1017, (1982).
- [223] Ichimarui S. Rev Mod. Phys. 65, 255 (1993).
- [224] Ichimarui S., Yyetomi H., Tanaka S. Phys. Reports, 149, 91, (1987).
- [225] Iosilevski I., Chigvintsev A., in "Physics of Nonideal Plasmas" Eds. W.Ebeling, A. Foerster, R.Radtke, Teubner (1992) p.87.
- [226] Iosilevski I., Chigvintsev A., in "Physics of Strongly Coupled Plasmas", Eds W.Kraeft and M.Schlages, World Scientific, (1996) 145.

- [227] Iosilevski I.L., Chigvintsev A.Yu., in "Physics of Strongly Coupled Coulomb Systems" , /ed. G.J.Kalman, K.B.Blaogev, J.M.Rommel /, Plenum Press, (1998) 135.
- [228] Iosilevski I.L., Hyland G.J. et al. Trans. Amer. Nucl. Soc., 81, 122, (1999); Int. Journ. Thermophys, 22, 1253, (2001).
- [229] Iosilevski I. and Chigvintsev A., Journal de Physique IV France, 10, Pr5-451, (2000).
- [230] Iosilevski I.L. Thermodynamic Properties of Gaseous Pasma in Zero-Temperature Limit (Conference "Physics of Nonideal Plasmas" , Greifswald, 2000).
- [231] Isihara A, J.Phys. A 1, 539, (1968).
- [232] Jones M. and Ceperley D., Phys. Rev. Lett. 76, 4572 (1996).
- [233] Jungst S, Knuth B, Hensel F, Phys.Rev.Lett. 55, 2160, (1985).
- [234] Kalbaum T., Foerster A., Fluid Phase Equilibria, 76, 71, (1992)
- [235] Kelbg G., Ann.Phys. 12, 4, (1963).
- [236] Kleban P., Puff R.D. Phys. Lett. 31A, 340, (1970).
- [237] Kerley G.I., Los Alamos National Laboratory, Report LA - 4776, 1972; // J. Chem. Phys. 73, 460, (1980).
- [238] Knaup M., Reinhard P., Topffer C. Contrib.Plasma Phys. 39, 57, (1999).
- [239] Knudson M., Hanson D. et al. Phys. Rev. Lett. 87(22) 225501 (2001)
- [240] Kohn W, Density Functional Theory in 1997, "Strongly Coupled Coulomb Systems" /ed.by.Kalman G.J., Rommel J.M., Blaogev K., NY-London, Plenum Press, 1998)
- [241] Kopyshev V.P., Sov.Tech.Review, B, 4, 39, (1992).
- [242] Letter R., Phys.Rev., 99, 1854, (1955).
- [243] Lebowitz J.L. and Lieb E.H., Phys. Rev. Lett. 22(13), 631, (1969).
- [244] Lebowitz J.L. and Lieb E.H., Advances in Math. 9, 317, (1972).
- [245] Lenosky Th. J., Kress J.D., Collins L.A., Kwon J., Phys. Rev. E, 54, 2844, (1996); JQSRT 58(4-6), 743, (1997); Phys. Rev. B 55, 18, 907, (1997); Phys. Rev. B56, 5164, (1997).
- [246] Larsen B. J.Chem.Phys. 65(9), 3431, (1976).
- [247] Levesque D, Weiss J and Realto L. Phys.Rev.Lett. 54, 451, (1985)]]
- [248] Levin Y., Fisher M.E. Physica A 225, 164, (1996); Fisher M.E. J. Stat. Phys., 75, 1, (1994).
- [249] Mansoori C.F., Carnahan V., Starling K.E., Leland T.W., J.Chem.Phys., 54, 1523, (1971).
- [250] Margo W.R., Ceperley D.M., Pierleoni C., Bernu B., Phys. Rev. Lett. 76, 1240, (1996).

- [251] Martin Ph., Yalchin T. J. Stat. Phys. 22, (4), 435, (1980).
- [252] Martin Ph., Rev. Mod. Phys. 60, (4), 1075, (1988).
- [253] Mazo R.M. J.Math.Phys. 8, 1546, (1967).
- [254] Meeron E. J.Chem.Phys. 28, 630, (1958).
- [255] Morita T. Progr.Theor.Phys., 22(6) 757, (1959).
- [256] McQuarrie D.A. J. Phys. Chem. 66, 1508, (1962).
- [257] Militzer B., Ceperley D. PhysRev.Lett. 85, 1980, (2000).
- [258] Mochkovitch R. and Hansen J.P., Phys. Let. 73A, 35, (1979).
- [259] Morita T., Progr.Theor.Phys. 20, 920, (1958).
- [260] Mostovich A.N., Chan Y. et al. Phys. Rev. Lett. 85 3870 (2000)
- [261] Nellis W J, Van Thiel, Mitchel A C, Phys.Rev.Let. 48, 816, (1982).
- [262] Nellis W J, Weir S T, Mitchel A C, Phys.Rev.Let. 76, 1860, (1986).
- [263] Ohse R.W., Babelot J-F. et al., Journal of Nuclear Materials. 130, 165, (1985).
- [264] Okubo S, Isihara A, Physica 57, 421, (1972).
- [265] Plank M, Ann.der Phys. 75, 673, (1924).
- [266] Pollock E.L. and Hansen J.P. Phys. Rev. A8, 3110, (1973).
- [267] Physics of Strongly Coupled Plasmas, /ed.W.D.Kraeft, M.Schlanges, World Scientific, 1996.
- [268] Physics of Nonideal Plasmas, /ed. W.Ebeling, A. Foerster, R.Radtke/, Teubner, 1992.
- [269] Physics of Strongly Coupled Plasmas, /ed. H.M.Van Horn & S.Ichimarui/, University of Rochester Press, 1993
- [270] Pierleoni C., Magro W., Ceperley D., Bernu B., in "Physics of Strongly Coupled Plasmas", /ed.W.D.Kraeft & M.Schlanges, World Scientific, 1996, p.11; Phys.Rev.Let., 76, 1240, (1996).
- [271] Panagiotopoulos A.Z., Fluid Phase Equil. 76, 97, (1992).
- [272] Pierleoni C., Ceperley D. et al. Phys.Rev.Lett. 73, 2145, (1974).
- [273] Ross M., J.Chem.Phys. 75, 1567, (1979).
- [274] Ross M., Phys. Rev. B 58, 669, (1998)
- [275] Ree F., Ross M., Young D. J.Chem.Phys. 79, 1487, (1983).
- [276] Reinholz H., Redmer R., Nagel S., Phys. Rev. Lett. E 52, 5368, (1995).
- [277] Rogers F.J., Phys.Rev. A 24, 1531, (1981).

- [278] Rogers F.J., Equation of state and opacity of dense plasmas, in "Strongly Coupled Plasma Physics", /ed. by S.Ichimaru/, Tokyo, 1990.
- [279] Rogers F.J. in "Strongly Coupled Coulomb Systems", G.Kalman, M.Rommel, K.Blagoev Eds. (Plenum Press, NY-London, 1999) p.15.
- [280] Ronchi C., Hiernaut J-P. et al., Nuclear Science & Engineering. 113, 1, (1993).
- [281] Rosenfeld Y., Ashcroft N. Phys.Rev. A 20, 1208 (1979).
- [282] Rosenfeld Y. Phys.Rev. A 42, 5978 (1990).
- [283] Rosenfeld Y., in "Physics of Strongly Coupled Plasmas", /ed.W.D.Kraeft & M.Schlangles/, World Scientific, 1996, p.27-36.
- [284] Rosenfeld Y, Kahl G.J. Phys.Condens.Matter. 9, L89, (1997).
- [285] Roznyai B.F. Phys.Rev.A, 5(3), 1137, (1972).
- [286] Saumon D., Chabrier G., Van Horn H.M., Astrophys. J. Supp 99, 713, (1995).
- [287] Shaner J. UCRL-52352, LLNL, (1977), IV Int. High Press.Conference (1977)
- [288] Stillinger F., Lowett R., J.Chem.Phys., 49(5), 1991, (1968).
- [289] Stillinger F.H., Kirkwood J.G., and Woitowicz P.J., J. Chem. Phys. 32, 1837, (1960).
- [290] Stell G., Penrose P. Phys. Rev. A 4, 1567, (1971).
- [291] Stringfellow G.S., DeWitt H.E. and Slattery W.L., Phys. Rev A41, 1105, (1990).
- [292] "Strongly Coupled Coulomb Systems", G.Kalman, M.Rommel, K.Blagoev Eds. (Plenum Press, NY-London, 1999)
- [293] "Strongly Coupled Coulomb Systems", C.Deutsch and M.Gomber Eds. Journal de Physique IV France, 10 (2000) Pr5.
- [294] Theimer O., Deering W., Phys.Rev.A A287, 134, (1964).
- [295] Theimer O., Kepple R., Phys.Rev., 165(1), 168, (1968); Phys.Rev. A, 1(3), 957, (1970).
- [296] Gryaznov V.K., Iosilevski I.L. et al. Journal de Physique IV, 10 Pr5, 363 (2000).
- [297] Van Horn H. Phase transitions in dense astrophysical plasmas (in "Strongly Coupled Plasma Physics", S.Ichimaru ed. Elsevier, 1990) p.3.
- [298] Wright T.P.,Theimer O., Phys.Fluids, 13(4), 895, (1970).
- [299] Young D. Alder B., Phys.Rev. A 3, 364 (1971).
- [300] Young D.A., Wolford J.K. Rogers F.J., Holian K.S., Phys.Lett., 108A, N3, 157, (1985).
- [301] Young D. et al. UCRL-52352, LLNL, Univ.California (1977); Rep.Progr.Phys. 49, 341, (1986).
- [302] Zinn J.V., Phys.Rev. 176, 279, (1968).