

ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ МЕТАЛЛОВ© 2023 г. Е. М. Апфельбаум^{а,*}^а Институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: apfel_e@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 31.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Впервые изучено поведение линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плотной плазмы металлов. Ее форма является универсальной на плоскости плотность–температура для многих однокомпонентных газов и жидкостей при низких температурах, а также для жидких металлов. С помощью вириальных разложений и расчетов в рамках химической модели показано, что это подобие нарушается при переходе в область низкотемпературной плазмы металлов. Тем не менее, в этой области при сравнительно низких плотностях для этой линии возможно более слабое подобие, выражаемое степенным законом.

Ключевые слова: низкотемпературная плотная плазма, металлы, давление, фактор сжимаемости, законы подобия

DOI: 10.31857/S0367292123600449, EDN: GSRZFO

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование законов подобия является одной из составных частей статистической физики и термодинамики [1]. Законы (или соотношения) подобия представляют собой общие закономерности, связывающие различные термодинамические величины и выполняющиеся для широкого класса веществ, которые описываются очень разными потенциалами взаимодействия. Хорошо известными примерами соотношений подобия являются принцип соответственных состояний или закон прямолинейного диаметра бинадали [1, 2], которые были открыты одновременно со знаменитым уравнением Ван дер Ваальса (ВдВ) еще в 19-м веке. Есть еще целый ряд аналогичных соотношений подобия [2], которые, однако, обладают ограниченной областью применимости и могут быть строго обоснованы либо для того же уравнения ВдВ [1], либо в рамках скейлинга потенциала межчастичного взаимодействия [2]. Это тоже делает их применимыми лишь для отдельных групп веществ, обладающих одинаковой функциональной формой межчастичного взаимодействия. Уравнение ВдВ позволило получить еще целый класс соотношений подобия, которые, как оказалось впоследствии, обладают значительно большей областью применимости. Все они связаны с линией единичного фактора сжимаемости [3–9]. Последняя представляет собой контур на фазовой плоскости,

вдоль которого давление изучаемой системы совпадает с давлением идеального газа, т.е. вдоль этого контура для любой однокомпонентной системы фактор сжимаемости равен $Z = 1$ (как обычно $Z = P/(nT)$, где P – давление, n – концентрация частиц, T – температура в единицах энергии). Такой контур может быть рассмотрен в различных координатах: $n - P$, $n - T$, $T - P$, но, именно в координатах $n - T$ линия $Z = 1$ может быть прямой при всех значениях плотности от нуля до линии плавления. Такая универсальная форма была получена из уравнения ВдВ, по-видимому, Бачинским [3], хотя и до него она рассматривалась другими исследователями (см. обзор в [4]). И изначально это свойство (прямолинейность) рассматривалось лишь как следствие уравнения ВдВ, поэтому о нем “забыли” на несколько десятилетий. Но позже оказалось, что она сохраняется и для веществ, которые описываются совсем иными уравнениями состояния (УРС) [5–9]. Так сейчас в базе данных NIST [10] на основе данных экспериментов построены УРС для ~150 веществ. И лишь у десятка из них линия $Z = 1$ не является прямой [8]. Такая универсальность позволила найти новые соотношения подобия для целого ряда газов и жидкостей, а также для металлов в жидкой фазе [6–9]. Заметим еще, что подобные идеальные линии можно построить и для других физических величин, например, энтальпии или внутренней энергии, и для уравнения ВдВ они то-

же оказываются прямыми [6, 7]. Кроме этого, как оказалось, положение линии $Z = 1$ на плоскости T – P коррелирует с положением еще ряда линий, — так называемых характеристических кривых Брауна [11, 12]. И это свойство служит критерием проверки при построении УРС разных веществ [13]. В результате, такое обилие свойств линии $Z = 1$ привело к тому, что в англоязычной литературе этот контур получил даже свое собственное имя: Zeno line (от “**Z** equals to **one**” [4]).

Все выше сказанное относилось к системам, не содержащим заряженных компонент, за исключением жидких металлов. Но и для последних до сих пор при построении линии $Z = 1$ рассматривались лишь сравнительно низкие температуры и высокие плотности, соответствующие области жидкости. В этой области для расчета термодинамических величин допустимо рассматривать жидкий металл как модельную однокомпонентную систему с эффективным многочастичным потенциалом взаимодействия [14–16]. И там линия $Z = 1$ остается также прямой [17, 18]. Но при повышении температуры и понижении плотности металл переходит в состояние низкотемпературной плазмы, которую уже нельзя рассматривать как жидкий металл. Поэтому представляет интерес посмотреть на поведение контура $Z = 1$ именно для этой области. Ранее для этой области, как нами, так и другими авторами был разработан ряд химических моделей, надежно описывающих их термодинамику в диапазоне 5–100 кК и плотностей ниже критической (см. [19–21] и ссылки там). В настоящем исследовании мы применили разработанные ранее химические модели для построения контура $Z = 1$ в указанной области для ряда металлов. Было обнаружено, что здесь форма контура теряет свою универсальность, но есть некоторые общие закономерности для кулоновской компоненты, следующие из разложений по параметру неидеальности [22, 23].

Далее статья будет построена следующим образом. Мы рассмотрим контур $Z = 1$ для однокомпонентных нейтральных систем, затем рассмотрим его поведение для жидких металлов, а затем перейдем в область низкотемпературной плазмы металлов.

2. ЛИНИЯ $Z = 1$

ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Начнем с уравнения ВдВ [1]:

$$P = \frac{nT}{1 - bn} - an^2 = nT + an^2 \frac{(bT/a) + bn - 1}{1 - bn} \quad (1)$$

В (1) a и b — материальные константы. Как можно видеть в (1) равенство $P = nT$ (или $Z = 1$) достигается, помимо очевидного случая $n = 0$, когда

$$T/T_B + n/n_B = 1, \quad T_B = a/b, \quad n_B = 1/b, \quad (2)$$

что и дает уравнение обсуждаемой прямой линии. В случае же произвольной однокомпонентной системы при $n \rightarrow 0$ можно воспользоваться вириальным разложением (ВР) [1, 5], которое с точностью до 3-го вириального коэффициента (ВК) имеет вид:

$$Z \equiv P/(nT) = 1 + B(T)n + C(T)n^2 + \dots \quad (3)$$

Оставляя в (3) только слагаемое с $B(T)$ (2-й ВК), получаем, что $Z = 1$ при $B(T) = 0$, т.е. в точке Бойля (Boyle) [1], которая и определяется уравнением $B(T_B) = 0$. Добавляя $C(T)$ (3-й ВК) и разлагая $B(T)$ и $C(T)$ в окрестности $T = T_B$, снова получим уравнение прямой линии [5, 9]:

$$\begin{aligned} T/T_B + n/n_B &= 1, & B(T_B) &= 0, \\ n_B &= T_B (dB/dT)_{T=T_B} / C(T_B) \end{aligned} \quad (4)$$

Параметры T_B , n_B называются также Бойлевскими параметрами [8]. Заметим, что процедура ВР для ВдВ дает те же T_B , n_B , как и в (2). Радиус сходимости ВР остается дискуссионным вопросом, но точно можно утверждать, что ограничивать ряд (4) слагаемым порядка n^2 корректно при сравнительно низких плотностях. Поэтому следовало бы ожидать, что в отличие от системы ВдВ, для реальных веществ линейная форма, даваемая (4), тоже будет сохраняться только при $n \rightarrow 0$. Однако, как уже говорилось во введении, линейная зависимость сохраняется вплоть до линии плавления.

Для иллюстрации этого факта на рис. 1 представлена фазовая диаграмма для фреона R143a (химическая формула $C_2H_3F_3$), построенная по данным из [10]. Точки на линии $Z = 1$ представлены закрашенными квадратами (линия 2). Пунктирная линия (линия 3) — это результат обработки этих точек методом наименьших квадратов. Отличие между линиями 2 и 3 составляет менее 1% для всех точек. Массовая плотность $\rho = mn$, где m — масса соответствующей молекулы (для фреона R143a $m = 84$ г/моль).

R143a не описывается уравнением ВдВ. Тем не менее, линия $Z = 1$ является прямой вплоть до тройной точки (звездочка на рис. 1), где ВР, ограниченное квадратичным членом, точно не работает. Аналогичное линейное поведение наблюдается и для других веществ из [10], о чем говорилось во введении. Заметим еще, что Бойлевские параметры удобно использовать в качестве обезразмеривающих множителей для плотности и температуры. Очевидно, что в таких безразмерных переменных линия $Z = 1$ совпадает для всех веществ, у которых она прямая.

3. ЛИНИЯ $Z = 1$ ДЛЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Посмотрим теперь, как выглядит контур $Z = 1$ для металлов. Данных измерений для металлов,

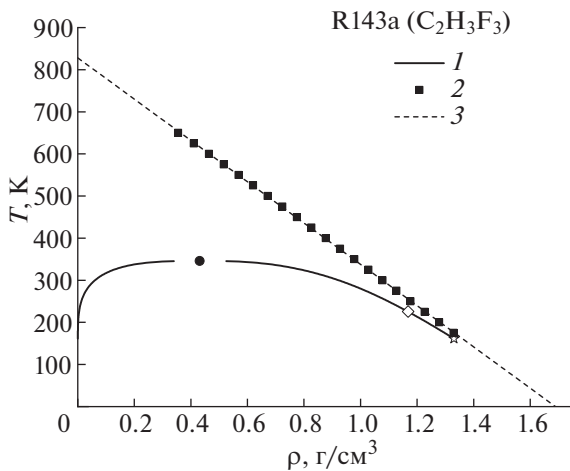


Рис. 1. Фазовая диаграмма фреона R143a (химическая формула $C_2H_3F_3$). 1 – бинодаль жидкость–газ; 2 – линия $Z = 1$; 3 – подгонка линии $Z = 1$ методом наименьших квадратов. Черный кружок – критическая точка, ромб – точка кипения при давлении $P = 1$ атм, звездочка – тройная точка. Все линии и точки, кроме 3, построены по данным [10].

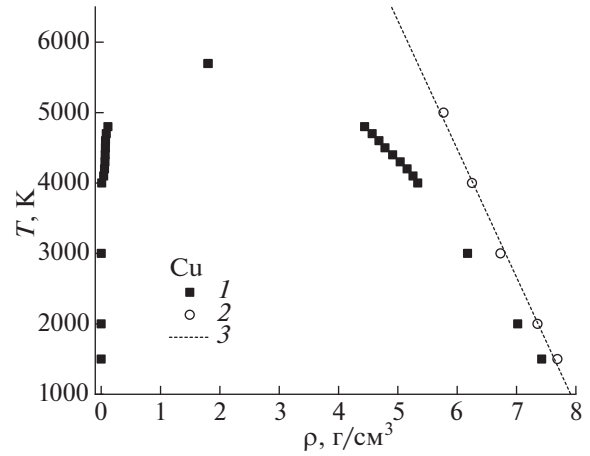


Рис. 2. Фазовая диаграмма меди Cu. 1 – бинодаль жидкость–газ [15], 2 – линия $Z = 1$ [17] (обе построены с потенциалом [14]), 3 – подгонка линии $Z = 1$ методом наименьших квадратов.

чтобы построить по ним конур $Z = 1$, как правило, недостаточно даже при низких температурах. Исключение составляют лишь 2 металла, о которых будет сказано ниже. Однако для остальных жидких металлов существует метод погруженного атома (МПА) [16], который позволяет численно рассчитать положение этой линии при соответствующих T и ρ . В рамках этого метода металл тоже рассматривается как некая однокомпонентная модель, но с эффективным многочастичным потенциалом. Это позволяет использовать методы численного моделирования для расчета как давления, так и других величин. Такой расчет для жидких металлов был проделан, например, в [17, 18]. И линия $Z = 1$ оказалась прямой и в этом случае. Как пример приведем фазовую диаграмму меди (Cu), рассчитанную МПА. Бинодаль и критическая точка для Cu были получены в [15], а линия $Z = 1$ в [17]. В обоих случаях использовался один и тот же потенциал погруженного атома [14], применение которого ограничено $T < T_{up} \sim 5$ кК. Пунктирная линия на рис. 2 – подгонка методом наименьших квадратов. Ее отклонение от соответствующих точек не превышает 2%. Таким образом, как и говорилось выше, для жидких металлов линия $Z = 1$ тоже является прямой, но не выше определенных значений температур, описываемых данным потенциалом. В лучшем случае при $T < T_c$, где “с” отмечает значение температуры в критической точке, а на самом деле еще при более низких T . Отметим также, что в газовой области потенциал [14] не применим (как и практически все такие потенциалы [16]). Поэтому газовую ветвь бинодали на рис. 2 следует рас-

смаивать как экстраполяцию. Что приводит к вопросу: на сколько эта экстраполяция возможна и для линии $Z = 1$?

Между тем, есть 2 металла, – цезий (Cs) и ртуть (Hg), у которых критическая точка расположена достаточно низко [8], и есть соответствующие измерения как положения самой бинодали, так и давления при $T > T_c$ [24–27]. Поэтому для Cs и Hg возможно построить линию $Z = 1$ в области жидкости уже по экспериментальным данным. А для Hg оказалось возможным рассмотреть и более высокие температуры. Соответствующий анализ для Hg был проведен в [28]. И оказалось, что в жидкой области (при $T < T_c$) эта линия остается прямой, а вот при более высоких температурах – нет. Соответствующая фазовая диаграмма представлена на рис. 3. В [28] использовались, в частности, экспериментальные данные [26, 27]. По ним возможно построить линию $Z = 1$. Данные [26] – кружки на рис. 3 – позволяют это сделать до значений температуры $T \sim 1000$ К, и линия $Z = 1$ является прямой с точностью 1%. Данные же [27] – звездочки на рис. 3 – позволяют построить линию $Z = 1$ и при больших температурах. Вплоть до $T \sim 2200$ К $> T_c = 1751$ К она тоже прямая. Но дальше она загибается и даже меняет наклон. При этом плотность становится меньше $\rho_c = 5.1$ г/см³ и убывает практически до нуля, т.е. вещество переходит в область низкотемпературной плазмы. Таким образом, в этой области прямолинейность линии $Z = 1$ нарушается. В чем же дело?

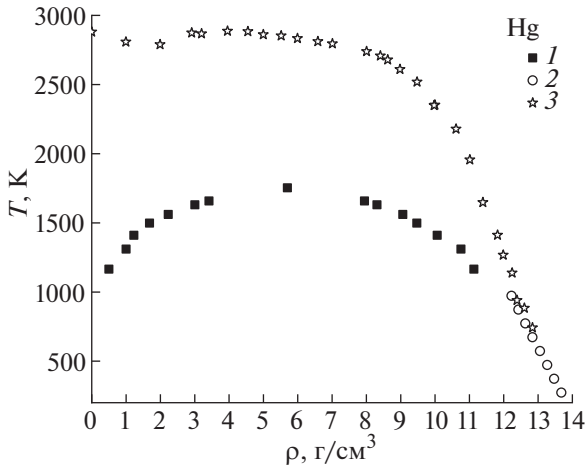


Рис. 3. Фазовая диаграмма ртути Hg. 1 – бинадаль жидкость–газ [26], 2 – линия $Z = 1$ по данным [26], 3 – линия $Z = 1$ по данным [27].

4. ЛИНИЯ $Z = 1$ ДЛЯ СИСТЕМ С ЗАРЯЖЕННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Для ответа на вопрос предыдущего параграфа нужно вспомнить, что низкотемпературная плазма содержит уже несколько компонент, включая и заряженные частицы. И несмотря на то, что концентрация любой из заряженных компонент может быть существенно меньше, чем концентрация нейтралов, этот факт так или иначе должен быть учтен. Особенностью кулоновских систем является то, что для них разложение по степеням плотности является неаналитическим [1, 22, 23]. Поэтому даже при $\rho \rightarrow 0$ в такой системе получатся совсем другие результаты. Рассмотрим двухкомпонентную электрон-ионную ($e-i$) систему с равными по модулю, но противоположными по знаку единичными зарядами $Z_i = Z_e = |e|$ (здесь e – отрицательный заряд электрона). Для ее свободной энергии F можно записать [22, 23] разложение, аналогичное вириальному:

$$F/(NT) = F_{ideal}/(NT) + a\gamma^{3/2}(1 - b\lambda\kappa) + \dots \quad (5)$$

Здесь N – число частиц, V – объем, a, b – численные коэффициенты, $N = N_e + N_i$, $n = N/V$, F_{ideal} – свободная энергия в отсутствии взаимодействия. Кроме этого

$$\gamma_e = \frac{|e|^2 n_e^{1/3}}{(4\pi\epsilon_0)k_B T}, \quad \gamma = \frac{|e|^2 n^{1/3}}{(4\pi\epsilon_0)k_B T} = \text{const} \frac{n^{1/3}}{T},$$

$$n = n_e + n_i = \frac{N_e + N_i}{V} \Rightarrow \gamma^{3/2} = \text{const}_1 \frac{n^{1/2}}{T^{3/2}} \quad (6)$$

$$\kappa = R_{Debye}^{-1} = \sqrt{\frac{n|e|^2}{\epsilon_0 k_B T}} = \text{const}_2 \left(\frac{n}{T}\right)^{1/2},$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3k_B T m_e}} = \text{const}_3 * T^{-1/2} \Rightarrow \kappa\lambda = \text{const}_4 \frac{n^{1/2}}{T}$$

В (5) также фигурируют фундаментальные физические константы: заряд электрона e , масса электрона m_e , постоянная Планка h , постоянная Больцмана k_B и электрическая постоянная ϵ_0 . Они, впрочем, как и другие численные коэффициенты не меняют искомой функциональной зависимости. В (5), (6) также фигурируют и электронный и суммарный параметры неидеальности γ_e, γ . Из (6) для давления следует, что

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,V} = P_{ideal} + 0.5a_1 T^{1/2} n^{3/2} (T - 2b_1 n^{1/2}) + \dots = P_{ideal} + \Delta P + \dots \quad (7)$$

$$P_{ideal} = nT$$

В (7) a_1 и b_1 тоже численные коэффициенты, зависящие только от фундаментальных физических констант. Если ограничиться только слагаемыми, представленными в (7), то

$$\Delta P = 0 \Rightarrow T = a_2 n^{1/2}, \quad a_2 = 2b_1 = \text{const} \quad (8)$$

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

$$T = a_3 \rho^{1/2}, \quad a_3 = a_2(1 + Z_i)^{1/2}/m_i^{1/2} \quad (9)$$

Если теперь добавить нейтральную компоненту, атомы (a), то для вкладов атом–атом ($a-a$), атом–ион ($a-i$), атом–электрон ($a-e$) уже можно использовать и обычное вириальное разложение. Тогда (7) переписывается в виде:

$$F = F_{ideal} + \Delta F \Rightarrow (P - P_{ideal})/T = 0.5a_1 T^{-1/2} (n_e + n_i)^{3/2} (T - 2b_1 (n_e + n_i)^{1/2}) + (n_a^2 B_{aa} + 2n_i^2 B_{ia} + 2n_e^2 B_{ae}) + \dots \quad (10)$$

В (10) B_{ij} – 2-й вириальный коэффициент для взаимодействия между сортами частиц i и j . Очевидно, для дальнейшего анализа требуется явный вид коэффициентов B_{ij} . Тем не менее, некоторые общие выводы можно сделать и не конкретизируя B_{ij} . Введем концентрацию ядер n_n , степень ионизации (относительную долю электронов) α_e , и относительную долю атомов α_a и средний заряд иона Z_i , т.е.

$$n_n = \rho/m_a, \quad \alpha_e = n_e/n_n, \quad n_e = Z_i n_i, \quad \alpha_a = n_a/n_n = 1 - \alpha_e - \alpha_e/Z_i \quad (11)$$

Тогда (11) можно переписать в виде

$$\frac{P - P_{ideal}}{n_n T} = \underbrace{A(\alpha_e, Z_i) T^{-1/2} \rho^{1/2} (T - D(\alpha_e, Z_i) \rho^{1/2})}_{P_{Coulomb}} + \underbrace{\rho C(\alpha_e, Z_i)}_{P_{virial}} + \dots$$

$$A(\alpha_e, Z_i) \sim \alpha_e^{3/2}, \quad D(\alpha_e, Z_i) \sim \alpha_e^{1/2}, \quad (\alpha_e \rightarrow 0) \quad (12)$$

$$C(\alpha_e, Z_i) = ((1 - \alpha_e(1/Z_i + 1))^2 B_{aa}(T) + 2(\alpha_e/Z_i)^2 B_{ia}(T)/Z_i + 2\alpha_e^2 B_{ae}(T)) \rightarrow B_{aa}(T),$$

$$(\alpha_e \rightarrow 0)$$

Так как α_e тоже зависит от T и ρ , то общий вид функций A, C, D тоже неизвестен. Но если все они одного порядка, то получается, та же зависимость, что и в (9):

$$A(\alpha_e, Z_i) \sim D(\alpha_e, Z_i) \sim C(\alpha_e, Z_i) \Rightarrow T \sim \rho^{1/2} \quad (13)$$

В общем случае функции A, C, D не обязательно одного порядка, но можно предположить, что добавление P_{virial} в (12) все же сохранит степенную зависимость $T(\rho)$, но с другим показателем степени, т.е. будет

$$T \sim \rho^k, \quad k = k(\alpha_e) = O(1/2) \quad (14)$$

Чтобы проверить предположение (14) и построить контур $Z = 1$ для низкотемпературной плазмы металлов можно воспользоваться более точными методами. Таковыми являются различные химические модели [29–32], которые как раз хорошо работают именно при сравнительно низких плотностях. В их рамках вещество (металл) представляется как раз как смесь атомов, электронов и положительных ионов различной кратности. Различные модели отличаются, в частности, способом учета межчастичного взаимодействия. Но при низких плотностях все корректные приближения для описания взаимодействия приводят к одним и тем же значениям термодинамических величин [31].

Ранее нами была развита одна такая химическая модель, которая успешно применялась к целому ряду металлов и полупроводников (см. ссылки в [19–21]), где также представлено ее подробное описание. Здесь же мы приведем только необходимые детали. Итак, свободная энергия F указанной выше смеси частиц записывается в аддитивном виде, аналогично формулам (10)–(12). Вириальный вклад учитывается, как и в (10), в приближении 2-го вириального коэффициента, а для кулоновской составляющей используются более точные выражения, выведенные в [32]. Далее это выражение минимизируется по числам частиц отдельных компонент, что приводит к закону действующих масс для реакции ионизации соответствующего иона или атома, выражен-

ных через химические потенциалы μ_s , для компонент s . Например, для системы, включающей 6 ионов, соответствующие выражения записываются как [19]:

$$F(N_a, N_1, \dots, N_6, N_e, V, T) = F_{ideal} + F_{int} =$$

$$= F_{id} + F_{Coulomb} + F_{virial}$$

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} \Rightarrow \mu_{i+1} + \mu_e = \mu_i \quad i = 0, 1, 2, \dots, 5; \quad (15)$$

$$\mu_s \equiv \mu_s(n_a, n_1, \dots, n_6, n_e, T)$$

Если расписать закон действующих масс явно, добавить к нему закон сохранения массы и закон сохранения заряда, то получится система уравнений, типа Саха, с учетом взаимодействия (см., например, систему уравнений (2) в [20]). Ее решение позволяет получить химический (ионный) состав плазмы, т.е. концентрации n_s . Их подстановка в выражение для F и последующее дифференцирование по V , дает давление, как функцию плотности и температуры, что и позволяет построить линию $Z = 1$. Заметим, что область корректного применения химических моделей при сравнительно низких температурах ограничена по плотности сверху (см. рис. 1 в [20]). Тем не менее, плотности, при которых применимы приведенные выше вириальные и кулоновские разложения, находятся ниже этой границы.

Результаты расчета по химической модели представлены на рис. 4. В отличие от однокомпонентных систем здесь нет таких бойлевских параметров как в (4). И линии $Z = 1$ для различных металлов в этой области не сливаются в одну. Поэтому, чтобы нанести их на один график мы использовали в качестве обезразмеривающих величин справочные данные, – температуру в точке плавления T_m , и плотность при нормальных условиях ρ_n для каждого рассмотренного металла. Кроме этого, для проверки соотношения (14) на рис. 4 был использован логарифмический масштаб и выбран диапазон достаточно низких плотностей, в котором заведомо корректно применение как использованных моделей, так и вириальных разложений. Каждая из линий $Z = 1$ действительно удовлетворяет (14) со своим показателем степени k . Наибольшие отклонения от зависимости (14) наблюдаются у галлия и могут достигать в отдельных точках 3.5%. По всем другим металлам показатель степени k находится в пределах $k = 0.2 \pm 0.04$. Чтобы проиллюстрировать это на рис. 4 ниже и выше всех линий $Z = 1$ пунктиром нанесена зависимость $T \sim \rho^{0.2}$. Таким образом, хотя никакой прямой линии в этой области и нет, некоторое подобие, в пределах указанной точности, все же наблюдается.

Так как область применения химической модели растет с увеличением температуры, то исследуемая линия была построена при больших плот-

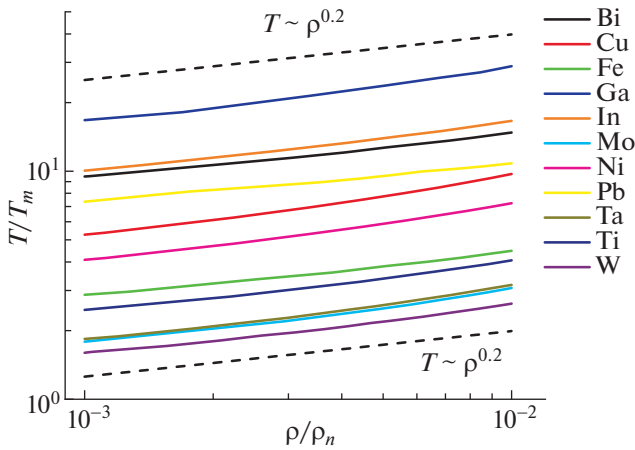


Рис. 4. Линии $Z = 1$ в области низкотемпературной плазмы ряда металлов, рассчитанные в настоящей работе в координатах, приведенных к температуре плавления и нормальной плотности.

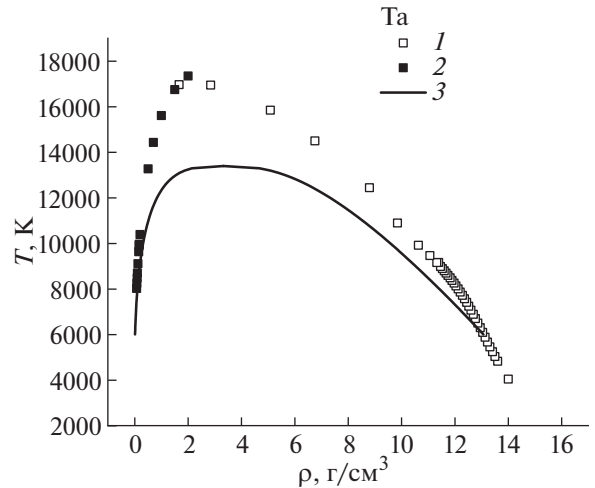


Рис. 5. Фазовая диаграмма тантала Ta. 1 – линия $Z = 1$, рассчитанная в химической модели; 2 – линия $Z = 1$ по данным первопринципных расчетов [33]; 3 – бинадаль тантала [34].

ностях. Никакого подобия при увеличении плотности уже обнаружено не было, но для рассмотренных металлов их линии $Z = 1$ начали менять наклон, как это происходило у ртути на рис. 3. Проследить этот процесс до конца в рамках лишь химической модели не представляется возможным, так как эта модель при рассматриваемых температурах имеет уже упомянутую ранее верхнюю границу применимости $\sim (0.1-0.2) \rho_n$. При больших значениях ρ требуется использовать результаты более точных моделей, работающих при этих плотностях. Для одного элемента, а именно тантала (Ta), есть необходимые расчеты из первых принципов [33], в которых рассматривались плотности от $\rho_n = 16.67 \text{ г/см}^3$ до 2 г/см^3 , что соответствует верхней границе применимости химической модели. Они позволяют построить линию $Z = 1$ в оставшемся диапазоне плотностей. Эта линия вместе с нашим расчетом при меньших плотностях представлена на рис. 5. Видно, что в окрестности $\rho \sim 2 \text{ г/см}^3$ обе линии смыкаются, демонстрируя поведение подобное ртути на рис. 3. Чтобы подчеркнуть это сходство мы представили на рис. 5 и бинадаль тантала (Ta), рассчитанную в [34], исходя из некоторых законов подобия. Поэтому расположение этой бинадали тоже следует рассматривать как оценку. Тем не менее, с ее помощью сходство в поведении линий $Z = 1$ у Ta и Hg становится еще более явным, что указывает на общий характер такого поведения.

Кроме этого, в рамках химического подхода можно посмотреть, как ведет себя вдоль этой линии состав плазмы, характеризуемый относительными долями частиц (11), а также электронный параметр неидеальности γ_e (6). Эти величины на примере плазмы тантала представлены на

рис. 6. T и ρ такие же, как и на рис. 5. При столь низких значениях T и ρ , как и следовало ожидать, в плазме доминируют атомы: $\alpha_a \sim 1$, $\alpha_e \sim 0$. Поэтому для определения T_B здесь достаточно использовать только V_{aa} , как это было сделано, например, для Hg [35]. Далее с ростом T и ρ происходит ионизация и рост α_e . Это в свою очередь приводит к росту γ_e . В результате при $\rho \sim 1-2 \text{ г/см}^3$, т.е. на границе применимости химической модели, упомянутой в предыдущем параграфе, $\gamma_e > 1$, т.е. плазма становится неидеальной.

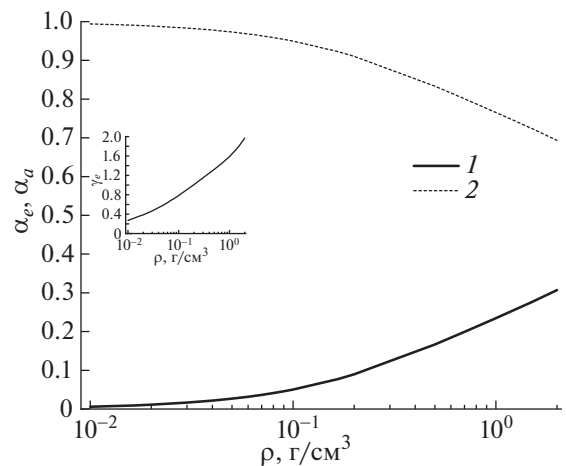


Рис. 6. Параметры плазмы на линии $Z = 1$ для тантала. 1 – степень ионизации α_e , 2 – относительная доля атомов α_a , формула (11). На вставке – значения электронного параметра неидеальности γ_e , формула (6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовалось поведение линии единичного фактора сжимаемости в области низкотемпературной плазмы металлов. Для многих однокомпонентных газов и жидкостей эта линия является прямой на всей фазовой плоскости плотность–температура от близких к нулю плотностей до линии плавления, и это доказано экспериментально. Такое подобие наблюдается и для металлов, но лишь в области жидкости при сравнительно больших плотностях. При этом жидкий металл тоже может рассматриваться в рамках однокомпонентной модели. При понижении же плотности и повышении температуры металл переходит в область низкотемпературной плазмы, которая уже не может рассматриваться как однокомпонентная среда. Более того, в этом состоянии важен учет присутствия заряженных компонент, даже в случае, когда их концентрация существенно меньше нейтралов. В настоящей работе было показано, что это обстоятельство приводит к нарушению линейной формы для линии $Z = 1$. Тем не менее, с помощью вириальных разложений и моделирования в рамках химической модели было показано, что при сравнительно низких плотностях для этой линии существует более слабое подобие, выражаемое простым степенным законом. При увеличении плотности происходит переход к обычной для однокомпонентных систем форме линии $Z = 1$, и в области перехода результаты химической модели хорошо согласуются с данными расчетов из первых принципов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит участников 50-й Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Смирнов Б.М.* // УФН 2001. Т. 171. С. 1291. <https://doi.org/10.3367/10.3367/UFNr.0171.200112b.1291>
3. *Batschinski A.* // Ann. der. Phys. 1906. V. 324. P. 307. <https://doi.org/10.1002/andp.19063240205>
4. *Ben-Amotz D., Herschbach D.R.* // Isr. J. Chem. 1990. V. 30. P. 59. <https://doi.org/10.1002/ijch.199000007>
5. *Kutney M.C., Reagan M.T., Smith K.A., Tester J.W., Herschbach D.R.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 9513. <https://doi.org/10.1021/jp001344e>
6. *Nedostup V.I.* // High Temp. 2013. V. 51. P. 72. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13010112>
7. *Недоступ В.И.* Идеальные кривые, термодинамика, геометрия, использование. Одесса: “Издательский центр”, 2021.
8. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // Int J Thermophys. 2020. V. 41: 8. <https://doi.org/10.1007/s10765-019-2581-6>
9. *Apfelbaum E.M.* // J. Phys Chem B. 2022. V. 126. P. 2912. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01247>
10. *Lemmon E.W., Bell I.H., Huber M.L., McLinden M.O.* NIST standard reference database 23: Reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 10.0 National Institute of Standards and Technology, 2018.
11. *Deiters U.K., Neumaier A.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 2720. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00133>
12. *Rößler J., Antolovič I., Stephan S., Vrabec J.* // Fluid Phase Eq. 2022. V. 556. P. 113401. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113401>
13. *Span R., Wagner W.* // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1415. <https://doi.org/10.1007/BF02575343>
14. *Luo S.N., Ahrens T.J., Cagin T.A., Strachan W.A., Goddard W.A., Swift D.C.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. 134206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.134206>
15. *Alexandrov T., Desgranges C., Delhommelle J.* // Fluid Phase Equil. 2010. V. 287. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.09.009>
16. *Белащенко Д.К.* // УФН. 2020. Т. 190. С. 1233. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038761>
17. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // J Phys. Chem. B 2016. V. 120. P. 4828. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03561>
18. *Desgranges C., Widhalm L., Delhommelle J.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 5255. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04121>
19. *Apfelbaum E.M.* // Phys. Plasmas. 2020. V. 27. 042706. <https://doi.org/10.1063/5.0004791>
20. *Apfelbaum E.M.* // Физика плазмы. 2022. Т. 48. С. 937. <https://doi.org/10.31857/S0367292122600352>
21. *Apfelbaum E.M.* // Phys. Plasmas. 2023. V. 30. 042709. <https://doi.org/10.1063/5.0144465>
22. *Веденов А.А., Ларкин А.И.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1133.
23. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* // ТВТ. 1968. Т. 6. С. 410.
24. *Jüngst S., Knuth B., Hensel F.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2160. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2160>
25. *Vargatik N.B., Gelman E.B., Kozhevnikov V.F., Naursakov S.P.* // Int. J. Thermophys. 1990. V. 11. P. 467. <https://doi.org/10.1007/BF00500839>
26. *Кикоин И.К., Сенченков А.П.* // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 24. С. 843.

27. *Göttsloff W.* Zustandsgleichung und elektrischer Transport am kritischen Punkt der fluiden Quecksilbers. Dissertation. Marburg, 1988. 150 s.
28. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* // ТВТ. 2013. Т. 51. С. 520. <https://doi.org/10.7868/S0040364413040091>
29. *Ebeling W., Förster A., Fortov V., Gryaznov V., Polishchuk A.* Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas. Teubner, Leipzig, Stuttgart, 1991.
30. *Калиткин Н.Н., Павлов А.С.* // Мат. моделирование. 2004. Т. 16. С. 61.
31. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* // ЖЭТФ. 2023. Вып. 4. С. 609. <https://doi.org/10.318857/S0044451023040181>
32. *Potekhin A.Y., Chabrier G., Rogers F.J.* // Phys. Rev. E 2009. V. 79. 016411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.016411>
33. *Miljacic L., Demers S., Hong Qi-Jun, van de Walle A.* // CALPHAD. 2015. V. 51. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.08.005>
34. *Leitner M., Schröer W., Pottlacher G.* // Int. J. Thermophys. 2018. V. 39: 124. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2439-3>
35. *Pahl E., Figgen D., Thierfelder C., Kirk A., Peterson K.A., Calvo F., Schwerdtfeger P.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 114301. <https://doi.org/10.1063/1.3354976>