

УДК 536.715

## О СДВИГЕ ГРАНИЦ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ АСИММЕТРИЧНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА НЕЛИНЕЙНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ

© 2021 г. И. А. Мартынова<sup>1, 2, \*</sup>, И. Л. Иосилевский<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Россия

\*E-mail: martina1204@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

В данной работе рассмотрена двухкомпонентная электронейтральная равновесная система макроионов конечных размеров с зарядом  $Z \gg 1$  и точечных противоположно заряженных микроионов с единичным зарядом. На фазовой диаграмме комплексной плазмы в переменных  $\kappa$ – $\Gamma$  ( $\kappa$  – безразмерный структурный параметр,  $\Gamma$  – параметр кулоновской неидеальности) выявлены области отрицательной сжимаемости и отрицательного давления для широкого диапазона зарядов макроионов. С учетом эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами в приближении Пуассона–Больцмана получена автомоделная зависимость эффективного заряда макроиона  $Z^*$  от исходного заряда  $Z$ , температуры системы и размеров макроионов для фиксированных параметров упаковки. В работе проведена оценка возможности достижения границы термодинамической неустойчивости с учетом полученной автомоделной зависимости. Показано, что граница термодинамической устойчивости по одному из уравнений состояния может оказаться недостижимой при характерных параметрах комплексной плазмы.

DOI: 10.31857/S0040364421060132

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена проблеме термодинамической устойчивости и фазовых переходов в неидеальной асимметричной комплексной плазме. Эта проблема занимает одно из центральных мест в творчестве В.Е. Фортова, что отражено, в частности, в целом ряде монографий ([1, 2] и др.) и подытожено в известной Энциклопедии низкотемпературной плазмы под его редакцией [3]. В своих работах В.Е. Фортов неоднократно обращался к проблеме влияния кулоновской неидеальности на макроскопические свойства низкотемпературной плазмы, и прежде всего, на возможность специфических фазовых переходов в такой плазме. Еще в одной из ранних работ [4] рассмотрена проблема гидродинамических аномалий, обязанных своим происхождением эффектам кулоновской неидеальности. В работе [5] сделана одна из первых попыток единым образом оценить параметры экспериментально труднодостижимых критических точек перехода газ–жидкость в плазме большого числа металлов, рассматриваемых именно как сильно-неидеальная система заряженных частиц. Теоретический подход, ставящий во главу угла именно “кулоновость” межчастичного взаимодействия плазмы металлов в окрестности их кри-

стических точек, успешно развивался впоследствии в работах А.А. Ликальтера [6–8] и др.

Специфика фазовых переходов в резко асимметричной ( $Z \gg 1$ ) классической плазме изучалась во многих работах [1, 3, 9–23] и др. Так, в [24, 25] на примере модифицированной модели однокомпонентной плазмы (ОСР) на однородно-сжимаемом компенсирующем фоне (ОСР(–)) было показано существование в зоне сильной неидеальности обширных зон термодинамической неустойчивости, приводящей к фазовым переходам первого рода, включая энтальпийный (ван-дер-ваальсов) переход типа газ–жидкость со значительным межфазным скачком плотности. В этих и других работах подчеркивалось (см., например, обзоры [14, 26, 27] и ссылки в них), что суммарный эффект межчастичного притяжения в разнозарядных асимметричных кулоновских системах реализуется в виде двух конкурирующих между собой механизмов: образования конечных ассоциаций (связанных комплексов) и фазовых переходов. В модели ОСР(–) [24], как и в других вариантах семейства “безассоциативных” моделей плазмы [26], связанные комплексы отсутствуют по определению. Соответственно, весь эффект межчастичного притяжения реализуется в виде обширного

фазового перехода типа газ–жидкость с верхней критической точкой. Учет же локализации микроионов в виде плотного приповерхностного корреляционного слоя вокруг макроиона, например, описываемой приближением Пуассона–Больцмана [15, 28], должен по теории [26, 27] заметно сократить масштабы возможного фазового расслоения, вплоть до полного исчезновения “плазменного” фазового перехода типа газ–жидкость в специальной высоко асимметричной модели плазмы с так называемым “гладким” потенциалом Глаубермана, имеющим положительный фурье-образ и конечным при  $r \rightarrow 0$  (см. [26, 27, 29] и ссылки в них)

$$\varphi_{\alpha,\beta}(r) = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r} \left( 1 - \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \right).$$

Здесь  $Z_\alpha = +Z$ ,  $Z_\beta = -z$ ,  $Z \gg z$ ,  $\lambda$  – длина экранирования. Указанной выше проблеме об изменениях границ термодинамической неустойчивости в асимметричной комплексной плазме посвящена настоящая работа.

Понятие “комплексная плазма” традиционно используется для обозначения целого семейства объектов и включает в себя несколько различных видов асимметричной по заряду плазмы. Среди них есть коллоидная плазма [11, 16], термически равновесная плазма с конденсированной дисперсной фазой (КДФ-плазма) [30], газоразрядная пылевая плазма [1, 2, 17, 31, 32], пылевая плазма серебристых облаков [33] и другие. В данной работе все эти виды плазмы будут рассматриваться как электронейтральные системы классических высокозаряженных макроионов конечных размеров (коллоидов, пылинок и пр.) и точечных микроионов, причем заряд макроионов будет во много раз превосходить заряд микроиона. Характерные значения рассматриваемых видов комплексной плазмы: для коллоидной плазмы концентрация макроионов  $n_Z \sim 10^5 - 10^9 \text{ см}^{-3}$ , абсолютное значение зарядового числа (далее – заряд) макроиона  $Z \sim 10^2 - 10^4$ , радиус макроиона  $R_Z \sim 0.01 - 1 \text{ мкм}$ , наиболее характерная температура системы – комнатная, система обычно находится в воде [16]. Для газоразрядной пылевой плазмы:  $n_Z \sim 10^3 - 10^9 \text{ см}^{-3}$ ,  $Z \sim 10^3 - 10^4$ ,  $R_Z \sim 1 - 100 \text{ мкм}$ , температура макроионов  $kT_Z \approx 1 - 2 \text{ эВ}$ , температура положительно заряженных микроионов  $kT_i \approx 0.03 \text{ эВ}$ , температура электронов (отрицательно заряженных микроионов)  $kT_e \approx 1 - 7 \text{ эВ}$  [1, 2, 17]. Для КДФ-плазмы:  $n_Z \sim 10^8 - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $Z \sim 10^3 - 10^4$ , температура и макроионов, и микроионов  $kT \approx 2000 - 3000 \text{ К}$ ,  $R_Z \sim 0.01 - 100 \text{ мкм}$  [30]; для пылевой плазмы серебристых облаков максимальное значение заряда  $Z \sim 10^2$ ,  $kT = kT_Z = kT_i = kT_e \approx 0.03 \text{ эВ}$ ,  $n_Z \sim 10^0 - 10^4 \text{ см}^{-3}$ ,  $R_Z \sim 1 \text{ мкм}$  [33]. Коллоидную плазму, КДФ-плазму и пылевую плазму серебристых облаков можно считать полностью равновесными, в то время как

газоразрядная пылевая плазма является в значительной мере неравновесной системой, в которой заряд макроиона переменный и зависит от параметров системы. Тем не менее, по аналогии с работами других авторов, в данной работе представлена полностью равновесная идеализированная модель, где заряд макроиона считается постоянным.

Здесь рассматриваются преимущественно резко асимметричные системы ( $Z \gg 1$ ). Однако некоторое время назад очень активно изучались модели электролитов, где соотношение зарядов макроионов и микроионов обычно не превышало 3 : 1 (см., например, [34, 35] и др.). В работе [34] для симметричных (соотношение зарядов макроиона и микроиона – 1 : 1) и асимметричных (2 : 1 и 3 : 1) систем на основе предположения о составе низкотемпературной плазмы при температурах, близких к критическим, предложены параметры фазового перехода газ–жидкость. В [35] для определения поведения системы в области параметров, близких к критическим, применялся метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле для систем с асимметрией зарядов (соотношение заряда макроиона к заряду микроиона – 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1) и асимметрией радиусов макроиона и микроиона.

Многие авторы рассчитывали фазовые переходы для различных систем, описывающих комплексную плазму. Одной из таких работ является статья Хамагучи и др. [10], где фазовая диаграмма была промоделирована методом Монте-Карло для однокомпонентной системы с дебаевским потенциалом

$$\varphi_D(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \quad (1)$$

В качестве прототипа для своей системы авторы рассматривали пылевую и коллоидную плазму. На фазовой диаграмме [10] представлено три фазовых состояния: флюид, кристалл с объемноцентрированной решеткой (ОЦК) и кристалл с гранецентрированной решеткой (ГЦК). Фазовая диаграмма построена в переменных  $\kappa - \Gamma$  ( $\kappa$  – безразмерный структурный параметр,  $\Gamma$  – параметр кулоновской неидеальности):

$$\kappa = \left( \frac{3}{4\pi n_Z} \right)^{1/3} \frac{1}{r_D}, \quad \Gamma = \frac{(Ze)^2}{kT} \left( \frac{4\pi n_Z}{3} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $r_D$  – дебаевский радиус. Для описания термодинамики в [10] рассматривалась двухкомпонентная система, и для этого случая дебаевский радиус имеет вид

$$r_D = \left( \frac{4\pi e^2 n_i}{kT} \right)^{-1/2},$$

где  $n_i$  – концентрация микроионов (из условия электронейтральности  $n_i = Zn_Z$ ).

Аппроксимация для кривой плавления фазовой диаграммы [10] была получена в работе [20]. Чис-

ленно кривая плавления рассчитывалась также в других статьях, например в [21–23].

В контексте фазовых переходов в системе Юкавы следует упомянуть и работу [18], где приведена теоретическая оценка границы стеклования переохлажденной жидкой фазы системы Юкавы, которая не является фазовым переходом в строгом смысле, но в то же время представляется важным структурным переходом в рассматриваемой системе.

Принято считать, что в системе с отталкивательным потенциалом и отсутствием притяжения между макроионами невозможен фазовый переход типа газ–жидкость. Но, например, в работе [11] методом Монте-Карло моделируется однокомпонентная система с дебаевским потенциалом. Прямым моделированием в этой системе при достаточно высоких зарядах макроионов зафиксировано фазовое расслоение типа флюид–флюид на две фазы существенно разной плотности, условно называемой авторами [11] газом и жидкостью. Таким образом, в обеих работах [10, 11] моделировались однокомпонентные системы с дебаевским потенциалом, однако термодинамика в [10] рассчитывалась для многокомпонентной системы с одним сортом макроионов и одним или двумя сортами микроионов, а в [11] для однокомпонентной системы с дебаевским радиусом, зависящим от одной компоненты фона (в выражении для внутренней энергии в [10] есть слагаемые с притяжением, а в выражении [11] их нет). По уравнению состояния [10] давление в системе может получиться отрицательным, а по уравнению состояния [11] давление принимает только положительные значения. В работе [10] при моделировании приравнивались плотности макроионов и свободные энергии Гельмгольца, а в работе [11] на границе двух фаз при постоянной температуре системы приравнивались давления и свободные энергии Гиббса, что является более корректным, так как в обеих работах рассматриваются фазовые переходы первого рода, где должен наблюдаться скачок плотности. При этом на фазовой диаграмме [10] есть три фазовых состояния (флюид, ОЦК и ГЦК), а в статье [11] – более плотное (жидкость) и менее плотное (газ) состояния флюида. Более того, в [11] утверждается, что в некотором диапазоне зарядов макроионов может формироваться кристаллическая фаза, но она является неустойчивой в отличие от фазы флюида (более или менее плотного), так как свободная энергия кристаллической фазы по абсолютному значению меньше свободных энергий фаз жидкости и газа.

Еще более важной является работа [12], где моделируется непосредственно уже двухкомпонентная модель – прототип дебаевской модели [11]. Модель состоит из классических макроионов конечных размеров и противоположно заряженных точечных микроионов, где заряд макроиона  $Z$  боль-

ше и/или много больше заряда микроиона. В [12] в рамках прямого численного моделирования с помощью метода Монте-Карло рассчитываются все три стандартных фазовых перехода – плавление (кристалл–жидкость), испарение (жидкость–газ) и сублимация (кристалл–газ), и видно фазовое расслоение флюида на газ и жидкость. При этом скачок плотности на границе плавления достигает аномально высоких значений (~30%).

Другим важным примером теоретического предсказания возможности фазового перехода флюид–флюид (в принципе отсутствующего на диаграмме [10]) с большой величиной межфазного скачка плотности в асимметричной системе зарядов является работа [13], где в рамках строгого метода функционала плотности зафиксирован даже не один, а два типа таких переходов. В [13] рассматривалась система конечных по размеру положительно заряженных макроионов с зарядом  $Z$  в сочетании с микроионами двух сортов, отличающихся знаком заряда. Для упрощенной системы с одним сортом микроионов был зафиксирован фазовый переход типа газ–жидкость с верхней критической точкой, а для более сложной системы с двумя сортами микроионов в некотором интервале значений заряда макроионов был зафиксирован фазовый переход с двумя (!) критическими точками.

В [15] подчеркивалось, что при использовании уравнений состояния [19, 36] на фазовой диаграмме [10] присутствуют обширные области отрицательного давления и отрицательной сжимаемости. В равновесной системе подобная ситуация должна вести к фазовому расслоению на фазы разной плотности [37].

Фазовые переходы в неравновесной пылевой плазме также рассматривались в ряде работ, например в [17, 32].

В данной работе термодинамическая устойчивость в классической равновесной трехмерной двухкомпонентной электронейтральной асимметричной комплексной плазме анализируется с помощью автомодельных зависимостей эффективного заряда макроиона от исходного заряда макроиона, температуры системы, размеров и концентрации макроионов [38, 39]. В ходе расчета автомодельных зависимостей в двухкомпонентной равновесной системе макроионов конечных размеров с зарядом  $Z \gg 1$  и противоположно заряженных точечных микроионов с единичным зарядом учитывалось нелинейное экранирование макроионов микроионами в рамках приближения Пуассона–Больцмана (ПБ) в средней сферически-симметричной электронейтральной ячейке Вигнера–Зейтца (ВЗ). Рассматривается одна ячейка, однако сама модель ячеек ВЗ позволяет учитывать корреляции между макроионами различных ячеек вне зависимости от силы взаимодействия между макроионами. Приближение ПБ поз-

волит корректно учитывать сильные корреляции между микроионами и макроионом одной ячейки.

### ЗОНЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ СЖИМАЕМОСТИ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ [10] С УЧЕТОМ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ [19, 36]

Рассматривается однотемпературная электронейтральная система классических макроионов с зарядом  $Z$  и микроионов фона с единичным зарядом. В такой системе параметры  $\kappa$  и  $\Gamma$  уже не являются независимыми. С учетом условия электронейтральности  $Zn_Z = n_i$  и уравнения (1) получаем

$$\Gamma = \frac{Z}{3} \kappa^2.$$

Таким образом, при фиксированном значении  $Z$  все двумерное пространство значений температуры системы  $kT$  и концентрации макроионов  $n_Z$  в координатах  $\kappa$  и  $\Gamma$  редуцируются на единую одномерную кривую – параболу.

В данной работе для расчета областей отрицательного давления и отрицательной сжимаемости использовалось два уравнения состояния [19, 36]. В [19, 36] приведены зависимости безразмерной поправки на неидеальность для давления  $p_{\text{ex}} = P_{\text{ex}}/(n_Z kT)$  как функции параметра  $\Gamma$  при фиксированных значениях параметра  $\kappa$  ( $P_{\text{ex}}$  – поправка на неидеальность для давления). Примечательно, что на обоих графиках  $p_{\text{ex}}(\Gamma)$  принимает отрицательные значения. Более того, с ростом параметра  $\Gamma$  абсолютное значение безразмерной поправки на неидеальность для давления монотонно возрастает.

Анализ работ [19, 36] показывает, что существует неоднозначность в точном определении термодинамической роли фона микроионов, что является принципиальным в процедуре вычисления давления в плазме. Неоднозначность в определении термодинамической роли фона подтверждается тем, что кривые  $p_{\text{ex}}(\Gamma)$  работ [19, 36] при фиксированных значениях  $\kappa$  не только не совпадают друг с другом, но также и с аппроксимацией для однокомпонентной плазмы ( $\kappa = 0$ ), рассчитанной с использованием результатов [40] (см. подробнее [15]). Более того, наклон кривых при фиксированных  $\kappa$  [2, 12] при увеличении параметра  $\kappa$  меняется в разные стороны. Это происходит потому, что в работе [36] при выводе зависимости параметра  $\kappa$  от концентрации макроионов  $n_Z$  фон считается сжимаемым, поскольку вследствие условия электронейтральности дебаевский радиус (2) зависит от  $n_Z$ . Это дает право дифференцировать дебаевский радиус по  $n_Z$  и приводит к условию  $(\partial\kappa/\partial n_Z)_T = \kappa/6n_Z$ . Авторы [19] приводят аргументы в пользу того, что указанную выше зависимость параметра  $\kappa$  от  $n_Z$  не следует учитывать

при дифференцировании. Это приводит к условию  $(\partial\kappa/\partial n_Z)_T = -\kappa/3n_Z$ .

Безразмерное давление в электронейтральной системе макроионов и микроионов  $p = P/(n_Z kT)$  можно записать как

$$p(\kappa, \Gamma) = 1 + Z + p_{\text{ex}}(\kappa, \Gamma).$$

Здесь первые два члена соответствуют идеальногазовому вкладу макроионов и микроионов. Обратную сжимаемость можно записать как

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial P}{\partial n_Z} \right)_T = 1 + Z + p_{\text{ex}} + n_Z \left( \frac{\partial p_{\text{ex}}}{\partial n_Z} \right)_T.$$

Для расчета границ отрицательного давления и сжимаемости с помощью уравнения состояния [36] из этой работы была взята зависимость  $p_{\text{ex}}(\kappa, \Gamma)$ .

Второе уравнение состояния было получено в статье [19]. Обсуждаемая асимметричная плазма макроионов и микроионов рассматривается в этой работе как чисто кулоновская система, подчиняющаяся уравнению Пуассона. По этой причине и ввиду указанной выше неопределенности с учетом сжимаемости фона и необходимости дифференцирования по  $n_Z$  при вычислении давления и при вычислении границ термодинамической неустойчивости в настоящей работе используется известная связь кулоновских поправок на неидеальность к давлению  $p_{\text{ex}}$  и энергии  $u_{\text{ex}}$ , справедливая для кулоновских систем:

$$p_{\text{ex}}(\kappa, \Gamma) = u_{\text{ex}}(\kappa, \Gamma)/3, \quad (3)$$

с результатами непосредственного расчета поправки к энергии для  $u_{\text{ex}}(\kappa, \Gamma)$  из [19]. В [19] фон микроионов считался несжимаемым. Здесь полагается, что учет сжимаемости фона является более корректным. Это позволяет, например, учитывать эффект исключенного объема, что было сделано в работе [28].

На рис. 1 на фазовую диаграмму [10] (сплошные линии без нумерации – границы фазовых переходов) нанесены параболы (штриховые линии), соответствующие определенным значениям заряда макроиона  $Z$ . Справа от линий  $1a$  и  $2a$  находятся области отрицательной сжимаемости, а справа от линий  $1b$  и  $2b$  – области отрицательного давления. При расчете линий  $1a$  и  $1b$  опирались на уравнение состояния [36], при расчете линий  $2a$  и  $2b$  на уравнение состояния [19]. Фон микроионов в обоих случаях считался сжимаемым.

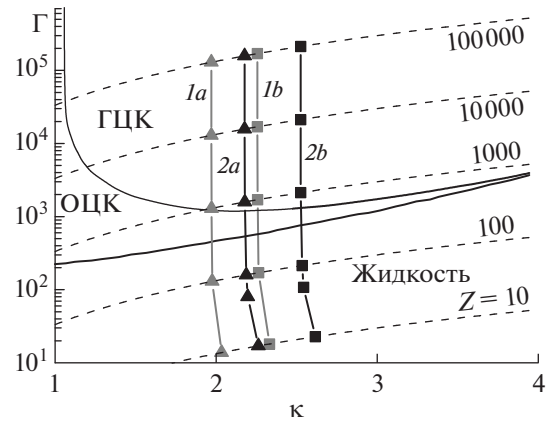
Рис. 1 можно трактовать следующим образом: при движении слева направо вдоль параболы  $\Gamma \sim \kappa^2$ , соответствующей некоторому значению заряда макроиона  $Z$ , система изохорически охлаждается (или изотермически сжимается), и в некоторый момент ее сжимаемость становится отрицательной. В этом случае некоторые области на фазовой диаграмме становятся недостижимыми. Следует

подчеркнуть, что таким образом нельзя достичь, например, тройной точки на исходной фазовой диаграмме для двухкомпонентной равновесной трехмерной системы.

**АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА МАКРОИОНА ОТ ЕГО ИСХОДНОГО ЗАРЯДА, ТЕМПЕРАТУРЫ СИСТЕМЫ И РАЗМЕРОВ МАКРОИОНОВ**

Известно, что эффект нелинейности в экранировании заряда проявляется прежде всего при учете вклада интенсивного притяжения макроиона и микроионов в области максимума притяжения вблизи поверхности макроиона, где нарушается условие линеаризации  $|(e\varphi(r))/(kT)| \ll 1$  ( $\varphi(r)$  – средний электростатический потенциал, создаваемый макроионом и окружающими его микроионами). Хорошо известным следствием обсуждаемого эффекта (см., например, [30]) является резкий рост в этой зоне концентрации микроионов, локализованных вблизи поверхности макроиона, создающих своеобразную плотную “пленку” и образующих вместе с экранированным макроионом квазичастицу с эффективным (“видимым”) зарядом  $Z^*$ , который может быть заметно меньше исходного заряда макроиона  $Z$ . Такая локализация части микроионов вблизи поверхности макроиона делает обоснованным выделение этой части экранирующего облака микроионов в отдельный сорт связанных микроионов [16] с оставлением в разряде свободных микроионов в зоне, где выполняется упомянутое условие линеаризации.

Поскольку в рамках бескорреляционного приближения ПБ такое разделение микроионов на свободные и связанные является условным, в литературе обсуждаются различные способы этого разделения. Один из них [16] относится к свободным микроионам, расположенным вдали от макроиона – в области, где выполняется условие линеаризации и где параметры экранирования могут описываться линеаризованным дебаевским приближением. Другой способ выделения свободных ионов и определения эффективного заряда  $Z^*$  рассмотрен в [41]. Согласно этой процедуре к разряду свободных относят все микроионы с положительной полной энергией (т.е. суммой кинетической и потенциальной энергий), а все микроионы с отрицательной полной энергией – к связанным. Более простой вариант определения эффективного заряда с ориентацией на использование модели средней сферической ячейки ВЗ использован в [42]. В рамках этой процедуры свободными считаются микроионы с концентрацией, равной концентрации микроионов на границе ячейки ВЗ (с радиусом  $R$ )  $n_{i0}$ , однородно заполняющие все пространство ячейки, а связанными – все микроионы с концентрацией выше  $n_{i0}$ :



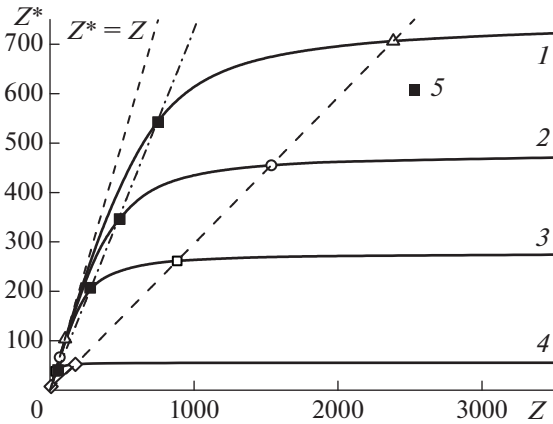
**Рис. 1.** Области отрицательной сжимаемости (справа от линий  $1a$  и  $1b$ ) и отрицательного давления (справа от линий  $2a$  и  $2b$ ) двухкомпонентной электронейтральной однотемпературной системы макроионов и противоположно заряженных микроионов, рассчитанные по уравнениям состояния [19, 36] на фазовой диаграмме [10]; сплошные линии – границы фазовых переходов диаграммы [10], штриховые линии – параболы  $\Gamma = \kappa^2 Z / 3$ ;  $1a, 1b$  рассчитаны с помощью уравнения состояния [36];  $2a, 2b$  – [19]; фон микроионов сжимаемый.

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

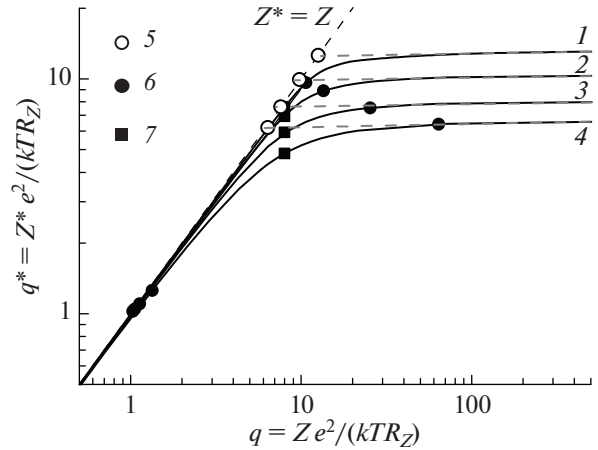
Этот упрощенный вариант был использован в [43] для учета эффекта нелинейного экранирования и соответствующей “перенормировки” заряда макроиона  $Z \Rightarrow Z^*$  и последующей оценки предполагаемого сдвига фазового состояния системы на фазовой диаграмме [10] комплексной плазмы.

Как и в [43], в расчетах настоящей работы рассматривается электронейтральная сферически-симметричная ячейка ВЗ с центральным макроионом с зарядом  $Z$  и радиусом  $R_Z$ . Остальной объем ячейки заполнен противоположно заряженными точечными микроионами с единичным зарядом. Радиус ячейки равен  $R$ . Результаты расчета профиля микроионов в приближении ПБ приведены на рис. 2, где изображена зависимость перенормированного (эффективного) заряда  $Z^*$  от исходного  $Z$  в вариации последнего при фиксированных значениях температуры системы и концентрации макроионов (так называемый процесс “зарядки”).

Главный результат расчетов, демонстрируемый на рис. 1, состоит в отчетливом распаде всей зависимости  $Z^*(Z)$  на два режима изменения эффективного заряда  $Z^*$  – слабого экранирования, когда  $Z^* \approx Z$ , и режима сильного экранирования (насыщения), когда  $Z^* \approx \text{const}$ , с плавным, но отчетливым переходом между ветвями. Характерно, что условия этого перехода между двумя режимами экранирования точно соответствуют этапу нарушения условия линеаризации. На рис. 2 нанесены границы интервала выхода из этого



**Рис. 2.** Эффективный заряд макроиона как функция исходного заряда макроиона для различных температур в приближении Пуассона–Больцмана при  $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $R = 13.34 \text{ мкм}$ ,  $R_Z = 1 \text{ мкм}$ ; 1 –  $kT = 0.135 \text{ эВ}$ , 2 – 0.087, 3 – 0.05, 4 – 0.01; левые и правые полые маркеры –  $\Phi(R_Z) = 1$  и  $\Phi(R_Z) = 10$  соответственно; 5 – условие  $Ze^2/(R_Z kT) = 8$ .



**Рис. 3.** Автомодельные зависимости  $Z^*(Z, kT, R_Z)$  в приближении Пуассона–Больцмана при фиксированных параметрах упаковки: штриховые линии – касательные к кривым 1–4, 1 –  $\phi = 4.2 \times 10^{-6}$  ( $n_Z = 10^6 \text{ см}^{-3}$ ,  $R_Z = 1 \text{ мкм}$ ), точка пересечения двух касательных  $q^* = 6.2$ ; 2 –  $4.2 \times 10^{-5}$  ( $n_Z = 10^7 \text{ см}^{-3}$ ,  $R_Z = 1 \text{ мкм}$ ), 7.6; 3 –  $4.2 \times 10^{-4}$  ( $n_Z = 10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $R_Z = 1 \text{ мкм}$ ), 9.9; 4 –  $4.2 \times 10^{-3}$  ( $n_Z = 10^9 \text{ см}^{-3}$ ,  $R_Z = 1 \text{ мкм}$ ), 12.6; 5, 6 – точки пересечения двух касательных к каждой из кривых 1–4; 7 – условие  $Ze^2/(R_Z kT) = 8$ .

условия:  $\Phi(R_Z) \equiv e\phi(R_Z)/(kT) = 1$  и  $\Phi(R_Z) = 10$ , где  $\phi(r)$  – средний электростатический потенциал, создаваемый макроионом и окружающими его микроионами. В дальнейшем в качестве простой условной границы обсуждаемой смены режима экранирования в приближении ПБ можно взять приближенное положение середины участка перехода – точку максимального перегиба, также отмеченную на рис. 3, с простым условием  $Ze^2/(R_Z kT) = 8$ .

Еще одно замечательное свойство ПБ-экранирования, которое следует из рис. 2, это своеобразная автомодельность зависимости  $Z^*(Z, kT, R_Z)$ . Следует уточнить, что данная автомодельность означает возможность простым и физически понятным масштабированием совместить воедино все зависимости  $Z^*(Z)$ , отвечающие различным температурам макроионов. Это иллюстрируется на рис. 3, где обе величины как исходного заряда  $Z$ , так и рассчитанного в приближении ПБ эффективного заряда  $Z^*$  отнесены к величине температуры плазмы для различных фиксированных параметров упаковки  $\phi \equiv 4\pi n_Z R_Z^3 / 3$ . Для простоты дальнейшего использования введены более краткие обозначения безразмерных комбинаций параметров по горизонтальной и вертикальной осям соответственно

$$q = \frac{Ze^2}{R_Z kT}, \quad q^* = \frac{Z^* e^2}{R_Z kT}. \quad (4)$$

Для каждой из автомодельных кривых рис. 3 проведено две касательных – к участкам, отвечающим за линейное ( $Z^* \approx Z$ ) и нелинейное ( $Z^* \approx \text{const}$ )

насыщение. Точки пересечения обозначены незаполненными кружками. Именно эти точки используются в качестве условной границы между двумя режимами экранирования для соответствующей фиксированной концентрации макроионов.

В данной работе понятие эффективного заряда макроиона используется для демонстрации автомодельности зависимости этого заряда от различных параметров плазмы и оценки достижимости границы термодинамической устойчивости на основе полученной автомодельной зависимости. Расчет же термодинамических потенциалов с использованием эффективного заряда макроиона в данной работе не проводится.

### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДОСТИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Как известно, реальное фазовое состояние системы зависит от эффективного межчастичного взаимодействия макроионов на средних расстояниях между ними. Предполагается [43], что это определяется эффективным зарядом макроиона  $Z^*$ , экранируемым только свободными микроионами с концентрацией  $n_0(r)$ , а не исходным зарядом макроиона  $Z$  и концентрацией всех микроионов  $n_i$ . При этом структура фазовой диаграммы [10] приближенно сохраняется для асимметричной системы-прототипа, состоящей из макроионов ко-



нечных размеров и точечных микроионов, но уже в переменных  $\kappa^* - \Gamma^*$ :

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

Поскольку  $Z^* < Z$  и  $n_{i0} < n_i$ , то при учете эффекта нелинейного экранирования реальное положение фазового состояния указанной системы-прототипа на исходной фазовой диаграмме смещается в сторону меньших  $\Gamma$  и  $\kappa$ . Вывод, который можно сделать о положении фазовых состояний электронной системы макроионов конечных размеров и точечных микроионов с учетом эффекта нелинейного экранирования, позволяет предположить, что учет нелинейного экранирования в подходе [11] может привести к существенному смещению границ фазовых состояний такой же системы-прототипа относительно их положений для рассматриваемой однокомпонентной системы макроионов на сжимаемом фоне микроионов [11]. Более того, границы отрицательного давления и отрицательной сжимаемости, полученные в настоящей работе, также сохраняются, но не в переменных  $\kappa - \Gamma$ , а в переменных  $\kappa^* - \Gamma^*$ .

Выражая  $n_{i0}$  из уравнения (3) и подставляя туда радиус ячейки  $R = (3/4\pi n_Z)^{1/3}$ , находим

$$n_{i0} = \frac{Z^* n_Z}{(1 - \phi)}. \quad (5)$$

Подставим это выражение в уравнения для  $\kappa^*$  и  $\Gamma^*$  (4) и получим соотношение между этими параметрами в двухкомпонентной системе

$$\Gamma^* = \kappa^{*2} \frac{Z^*}{3(1 - \phi)}.$$

Так как параметр упаковки в комплексной плазме обычно принимает значения примерно от  $10^{-3}$  до  $10^{-8}$  [39], то выражение (5) приобретает вид

$$\Gamma^* \approx \kappa^{*2} Z^*/3.$$

В таком случае безразмерный параметр  $q^*$  можно выразить и через  $\Gamma^*$ , и через  $\kappa^*$ . Запишем первый вариант

$$q^* = \frac{\Gamma^*}{Z^*} \frac{1}{\phi^{1/3}}.$$

На рис. 4 проведены вертикальные оценочные кривые, примерно соответствующие границам отрицательного давления и отрицательной сжимаемости [19] рис. 1. Последние две кривые, как утверждалось в данном разделе выше, с учетом эффекта нелинейного экранирования должны сохраняться в переменных  $\kappa^* - \Gamma^*$ . Штрихпунктир на рис. 4 соответствуют параметрам упаковки кривых 1–4 рис. 3. Линии 1–4 на рис. 4 соответствуют значениям  $q^*$  в точках пересечения двух касатель-

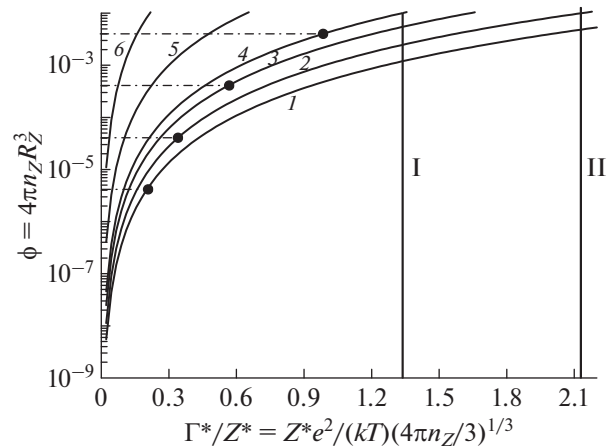


Рис. 4. Оценка достижимости термодинамической неустойчивости по уравнению состояния [19]: I – граница отрицательной (справа от линии) сжимаемости, II – граница отрицательного (справа) давления по уравнению состояния [19]; штрихпунктирные линии –  $\phi = \text{const}$  (снизу вверх:  $\phi = 4.2 \times 10^{-6}, 4.2 \times 10^{-5}, 4.2 \times 10^{-4}, 4.2 \times 10^{-3}$  в соответствии с линиями 1–4); 1 –  $q^* = 12.6, 2 - 9.9, 3 - 7.6, 4 - 6.2, 5 - 3, 6 - 1$ .

ных к кривым 1–4 на рис. 3 соответственно. Для каждой автомодельной кривой на рис. 3 при росте параметра  $q$  значение параметра  $q^*$  в режиме насыщения практически остается постоянным, поэтому можно считать, что значение  $q^*$  точки пересечения касательных является практически максимальным для соответствующего параметра упаковки. Следовательно, при перемещении вдоль любой штрихпунктирной кривой рис. 4 слева направо значение  $q^*$  повышается до некоторого максимального значения, которое отмечено черным кружком в точке пересечения кривых  $\phi = \text{const}$  и  $q^* = \text{const}$ . Все четыре точки находятся сравнительно далеко от границ отрицательного давления и отрицательной сжимаемости по уравнению состояния [19]. Исходя из этого, можно предположить, что граница термодинамической неустойчивости по уравнению состояния [19] не достигается.

В работе [16] также показано, что учет нелинейного экранирования в двухкомпонентной коллоидной плазме и результирующая перенормировка исходного заряда макроиона ведут к тому, что фазовый переход типа газ–жидкость отсутствует в такой системе. Без учета данного эффекта наблюдается фазовое расслоение. Отличие указанного результата [16] от настоящей работы заключается в использовании другого определения эффективного заряда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены границы областей отрицательного давления и отрицательной сжимаемости, задаваемых уравнениями состояния [19, 36] на

фазовой диаграмме асимметричной комплексной плазмы [10]. Значительная часть фазовой диаграммы занята областью отрицательных значений давления и сжимаемости.

С учетом эффекта нелинейного экранирования макроионов микроионами в приближении Пуассона–Больцмана в средней сферической ячейке Вигнера–Зейтца была получена автомодельная зависимость эффективного заряда макроиона  $Z^*$  от исходного заряда  $Z$ , температуры системы  $kT$  и радиуса макроиона  $R_Z$  при фиксированном параметре упаковки.

Проведенная на основе полученной автомодельной зависимости  $Z^*(Z, kT, R_Z)$  оценка возможности достижения границы термодинамической устойчивости по уравнению состояния [19] дает основание полагать, что указанная граница может оказаться недостижимой. В работе получены границы отрицательного давления и отрицательной сжимаемости по уравнениям состояния [19, 36] на фазовой диаграмме [10] комплексной плазмы. Показано, что большая часть данной фазовой диаграммы также лежит в области отрицательных значений давлений и сжимаемости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы. Учеб. пособ. М.: Физматлит, 2004. 528 с.
2. *Фортов В.Е., Морфилл Г.Е.* Комплексная и пылевая плазма: из лаборатории в космос / Под ред. Фортова В.Е., Морфилла Г.Е. Пер. с англ. под ред. Храпака А.Г. М.: Физматлит, 2012. 444 с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. прилож. III-1 / Под ред. Фортова В.Е. М.: Физматлит, 2004. 535 с.
4. *Фортов В.Е.* Гидродинамические эффекты в неидеальной плазме // ТВТ. 1972. Т. 10. № 1. С. 168.
5. *Фортов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Простые и единые оценки параметров критических точек многих веществ // ТВТ. 1975. Т. 13. № 5. С. 1072.
6. *Ликальтер А.А.* Газообразные металлы // УФН. 1992. Т. 162. С. 119.
7. *Ликальтер А.А.* О критических параметрах металлов // ТВТ. 1985. Т. 23. № 3. С. 465.
8. *Ликальтер А.А.* Плазма металлов и полупроводников в окрестности критической точки конденсации // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. прилож. III-1 / Под ред. Старостина А.Н., Иосилевского И.Л. Под общ. ред. Фортова В.Е. М.: Физматлит, 2004. С. 349.
9. *Иосилевский И.Л.* Фазовые переходы в кулоновских системах. В сб.: Уравнение состояния в экстремальных условиях / Под ред. Гадияка Г.В. Новосибирск: Изд-во СОАН СССР, 1981. С. 20.
10. *Hamaguchi S., Farouki R., Dubin D.* Phase Diagram of Yukawa Systems near the One-component-plasma Limit Revisited // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 17. P. 7641.
11. *Dijkstra M., van Roij R.* Vapour-liquid Coexistence for Purely Repulsive Point-Yukawa Fluids // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. № 6. P. 1219.
12. *Hynninen A.-P., Panagiotopoulos A. Z.* Disappearance of the Gas-liquid Phase Transition for Highly Charged Colloids // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. № 19. P. 198301.
13. *Warren P.B.* Phase Separation, Interface Properties, and Charge Density Waves in a Simplified Model for a Macroion Suspension // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 1. P. 011411.
14. *Иосилевский И.Л., Старостин А.Н.* Проблема термодинамической устойчивости и фазовых переходов в низкотемпературной плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. прилож. III-1 / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С. 327.
15. *Martynova I., Iosilevskiy I.* Features of Phase Transitions in Models of Complex Plasma // Contrib. Plasma Phys. 2016. V. 56. № 5. P. 432.
16. *Diehl A., Barbosa M., Levin Y.* Charge Renormalization and Phase Separation in Colloidal Suspensions // EPL. 2001. V. 53. № 1. P. 86.
17. *Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф.* Пылевая плазма // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495.
18. *Yazdi A., Ivlev A., Khrapak S., Thomas H., Morfill G.E., Löwen H., Wysocki A., Sperl M.* Glass-transition Properties from Hard Spheres to Charged Point Particles // Phys. Rev. E. 2014. V. 89. P. 063105.
19. *Khrapak S., Khrapak A., Ivlev A., Morfill G.* Simple Estimation of Thermodynamic Properties of Yukawa Systems // Phys. Rev. E. 2014. V. 89. № 2. P. 023102.
20. *Vaulina O., Khrapak A.* Scaling Law for the Fluid-solid Phase Transition in Yukawa Systems (Dusty Plasmas) // JETP. 2000. V. 90. № 2. P. 289.
21. *Vaulina O.S., Koss X.G.* Solid–Liquid Phase Transitions in 3D Systems with the Inverse-power and Yukawa Potentials // Phys. Lett. A. 2016. V. 380. № 13. P. 1290.
22. *Meijer E.J., Frenkel D.* Melting Line of Yukawa System by Computer Simulation // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2269.
23. *Kremer K., Robbins M.O., Grest G.S.* Phase Diagram of Yukawa Systems: Model for Charge-stabilized Colloids // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. № 21. P. 2694.
24. *Иосилевский И.Л.* Фазовый переход в простейшей модели плазмы // ТВТ. 1985. Т. 23. № 6. С. 1041.
25. *Iosilevski I., Chigvintsev A.* Phase Transition in Simplest Plasma Models. In: Physics of Non-ideal Plasmas / Eds. Ebeling W., Forster A., Radtke R. Stuttgart–Leipzig: Teubner, 1992. P. 87.
26. *Иосилевский И.Л.* Эффекты неидеальности в низкотемпературной плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. прилож. III-1 / Под ред. Старостина А.Н., Иосилевского И.Л. Под общ. ред. Фортова В.Е. М.: Физматлит, 2004. С. 349.
27. *Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Сон Э.Е., Фортов В.Е.* Термодинамика и транспорт в неидеальной плазме. М.: Изд-во МФТИ, 2000. 476 с.
28. *Martynova I., Iosilevskiy I., Shagayda A.* Macroions Non-linear Screening in Complex Plasma // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012147.
29. *Иосилевский И.Л.* Физика неидеальных кулоновских систем. Saarbruecken: Lambert Acad. Publ., 2011. 235 с.



30. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // ТВТ. 1984. Т. 22. № 5. С. 833.
31. Лунаев А.М., Молотков В.И., Жуховицкий Д.И., Наумкин В.Н., Усачев А.Д., Зобнин А.В., Петров О.Ф., Фортон В.Е. Исследования пылевой газоразрядной плазмы на космической установке “Плазменный кристалл-3 плюс” (обзор) // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 485.
32. Khrapak S.A., Klumov B.A., Huber P., Molotkov V.I., Lipraev A.M., Naumkin V.N., Ivlev A.V., Thomas H.M., Schwabe M., Morfill G.E., Petrov O.F., Fortov V.E., Malentschenko Yu., Volkov S. Fluid-solid Phase Transition in Three-dimensional Complex Plasmas under Microgravity Conditions // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. P.066407.
33. Клунов Б., Морфилл Г., Попель С. Формирование структур в запыленной ионосфере // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 1. С. 171.
34. Хомкин А.Л., Муленко И.А. Фазовый переход в моделях электролитов, несимметричных по размеру и заряду // ТВТ. 2003. Т. 41. № 5. С. 659.
35. Kim Y.C., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z. Universality of Ionic Criticality: Size- and Charge-asymmetric Electrolytes // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 19. P. 195703.
36. Farouki R.T., Hamaguchi S. Thermodynamics of Strongly-coupled Yukawa Systems near the One-component-plasma Limit. II. Molecular Dynamics Simulations // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 9885.
37. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учеб. пособ. В 10-ти т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
38. Martynova I., Iosilevskiy I. Macroion Effective Charge in Complex Plasmas with Regard to Microions Correlations // Contrib. Plasma Phys. 2021. V. 61. e202000142.
39. Martynova I., Iosilevskiy I. Self-similarity of Nonlinear Screening in Asymmetric Complex Plasmas // Contrib. Plasma Phys. 2021. V. 61. e202100007.
40. Chabrier G., Potekhin A.Y. Equation of State of Fully Ionized Electron-ion Plasmas // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 4. P. 4941.
41. Szichman H., Eliezer S., Salzmann D. Calculation of the Moments of the Charge State Distribution in Hot and Dense Plasmas Using the Thomas–Fermi Models // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1987. V. 38. № 4. P. 281.
42. Martynova I., Iosilevskiy I. Effect of Non-linear Screening on Thermodynamic Properties of Complex Plasma // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012107.
43. Martynova I.A., Iosilevskiy I.L. Non-linear Screening and Phase States of a Complex Plasma // Contrib. Plasma Phys. 2018. V. 58. № 2–3. P. 203.