

NPP 2022

NON-IDEAL PLASMA PHYSICS
Annual Moscow Workshop

Традиционная Научно-
координационная Сессия
"Исследования
неидеальной плазмы"

30 ноября 2022 г.

ИОНИЗАЦИОННО-ДИССОЦИАТИВНЫЕ фазовые переходы первого рода

Г.Э.Норман, И.М.Саитов



План

1. Анонс результатов

2. Химические модели, примеры

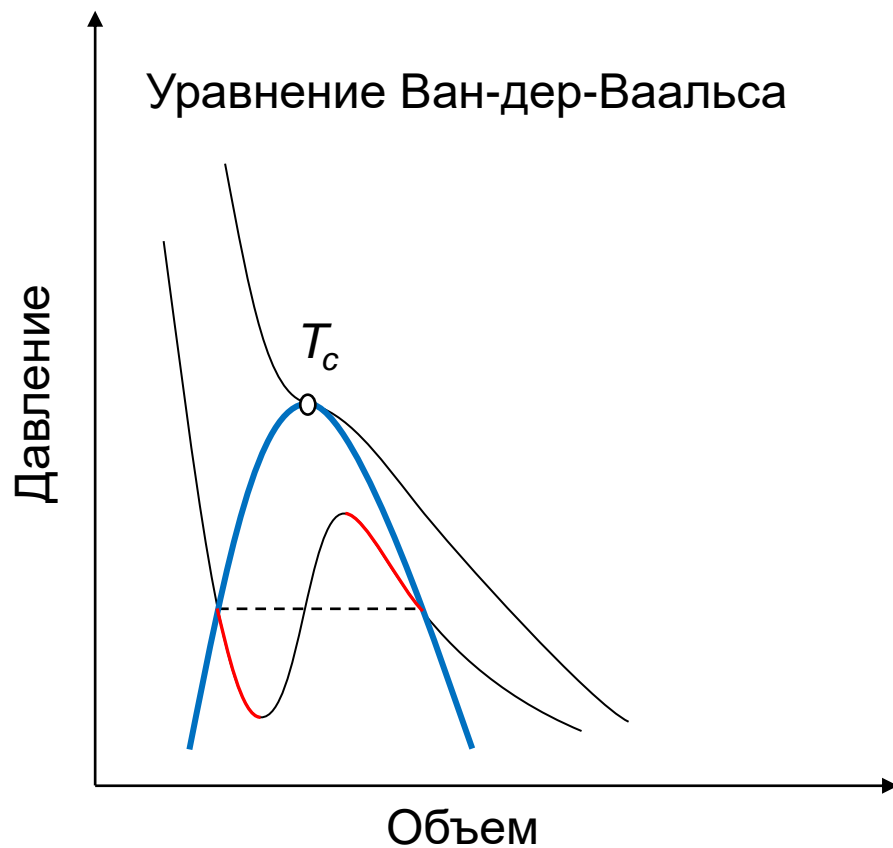
3. Аб иницио подход

4. Выводы.

1. Анонс результатов

Два типа изотерм $P(V)$

схематичный рисунок, Норман Г Э, Саитов И М, УФН, 191, 1153 (2021)

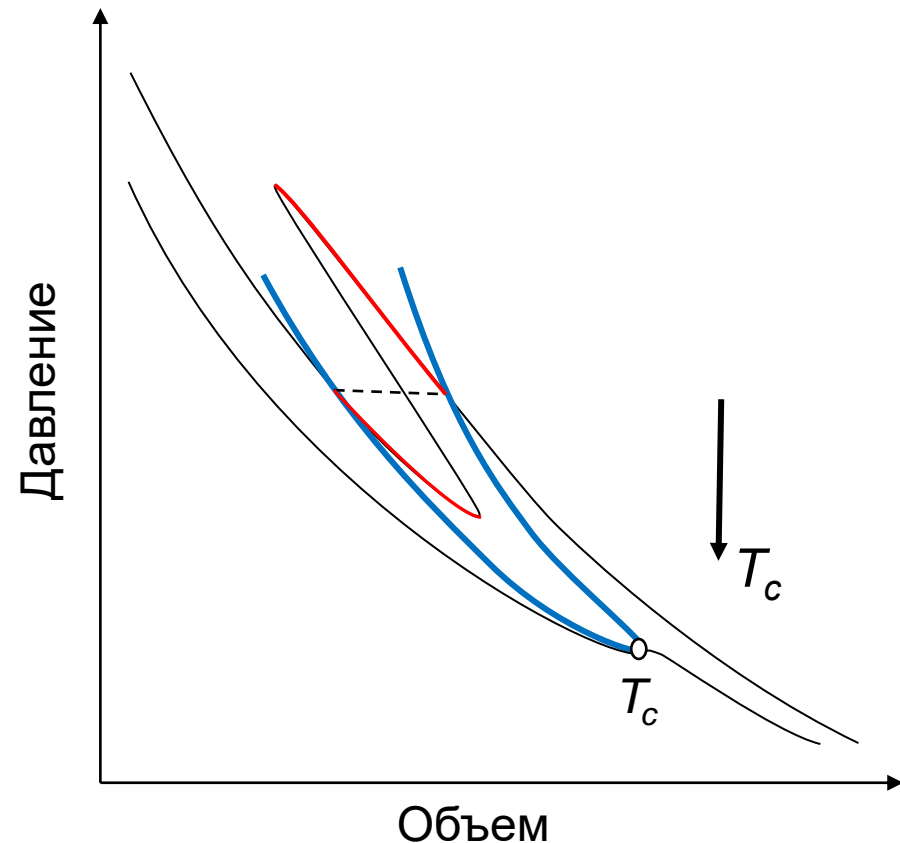
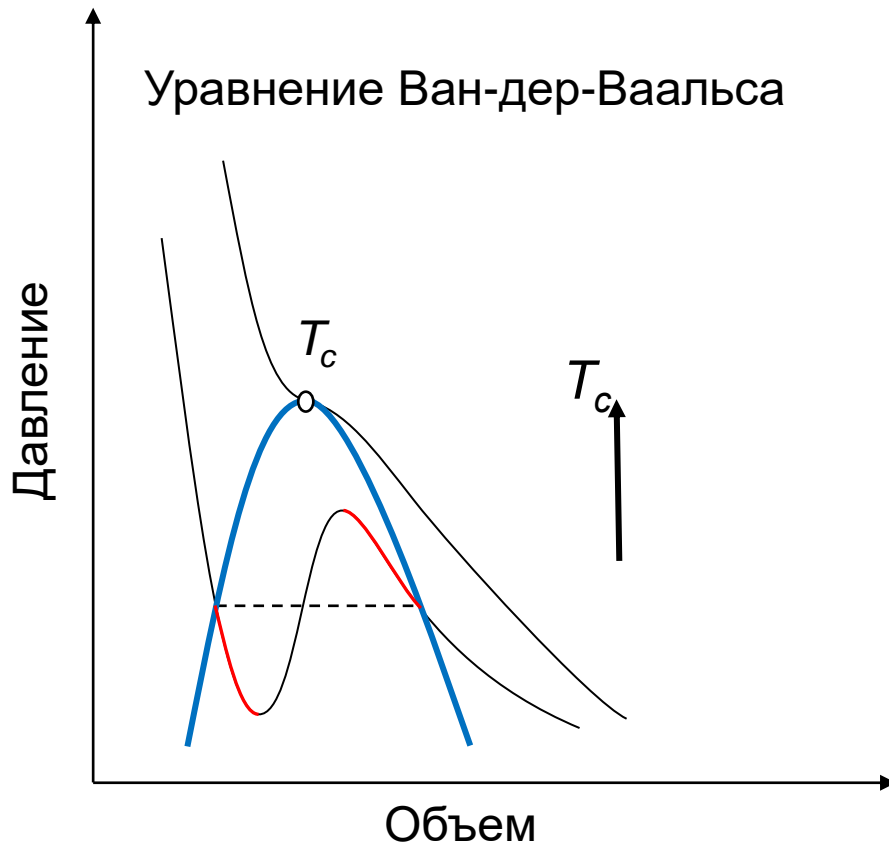


Два типа изотерм $P(V)$

схематичный рисунок, Норман Г Э, Саитов И М, УФН, 191, 1153 (2021)

Три особенности $P(V)$ *справа*:

- 1) однозначная слева, *справа* – перекрытие в некотором диапазоне удельного объёма метастабильной ветви одной фазы с метастабильной и равновесной ветвью другой фазы;
- 2) критическая температура имеет наибольшее давление слева, наименьшее – *справа*;
- 3) ввиду трёхзначности, *справа* есть изолированный участок метастабильных состояний.



2. Химические модели

Химическая модель – приближение, в котором уже сразу, изначально система делится на атомы, молекулы, атомные и молекулярные ионы и электроны.

Концентрации частиц находятся из решения системы уравнений ионизационного и химического равновесий с учётом взаимодействия между частицами.

Пример 1.

Плазменный фазовый переход.

Простейшая химическая модель (1968 год):

атомы – идеальный газ,

дальнодействующее эффективное кулоновское притяжение
между зарядами в приближении Дебая-Хюккеля,

короткодействующее квантовое отталкивание электронов от ионов
в приближении второго вириального коэффициента Веденова-Ларкина

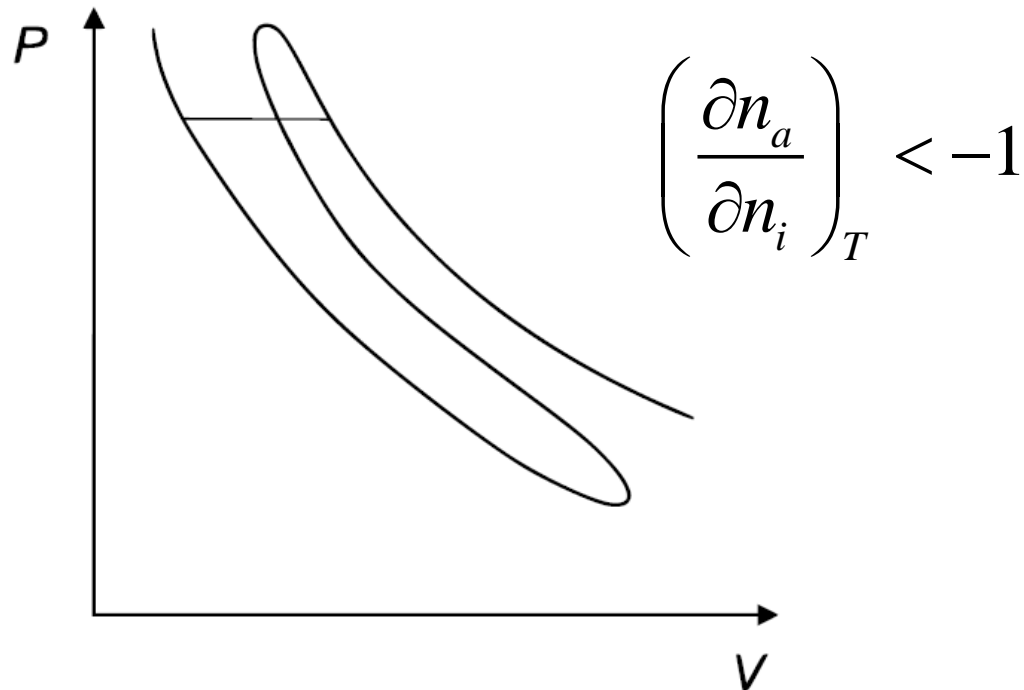
Условие термодинамической устойчивости

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N_i, N_a} = -\frac{n_a kT}{V^2} \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T \left(1 + \frac{n_i}{n_a}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T\right]^{-1} \quad \text{меньше нуля}$$

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N_i, N_a} = -\frac{n_a kT}{V^2} \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T \left(1 + \frac{n_i}{n_a}\right)^2 \left[1 + \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T\right]^{-1} \quad \text{меньше нуля}$$

Биберман Л.М., Норман Г.Э. О возможности существования переохлажденной плотной плазмы // ТВТ 7, № 5, 822-831 (1969);



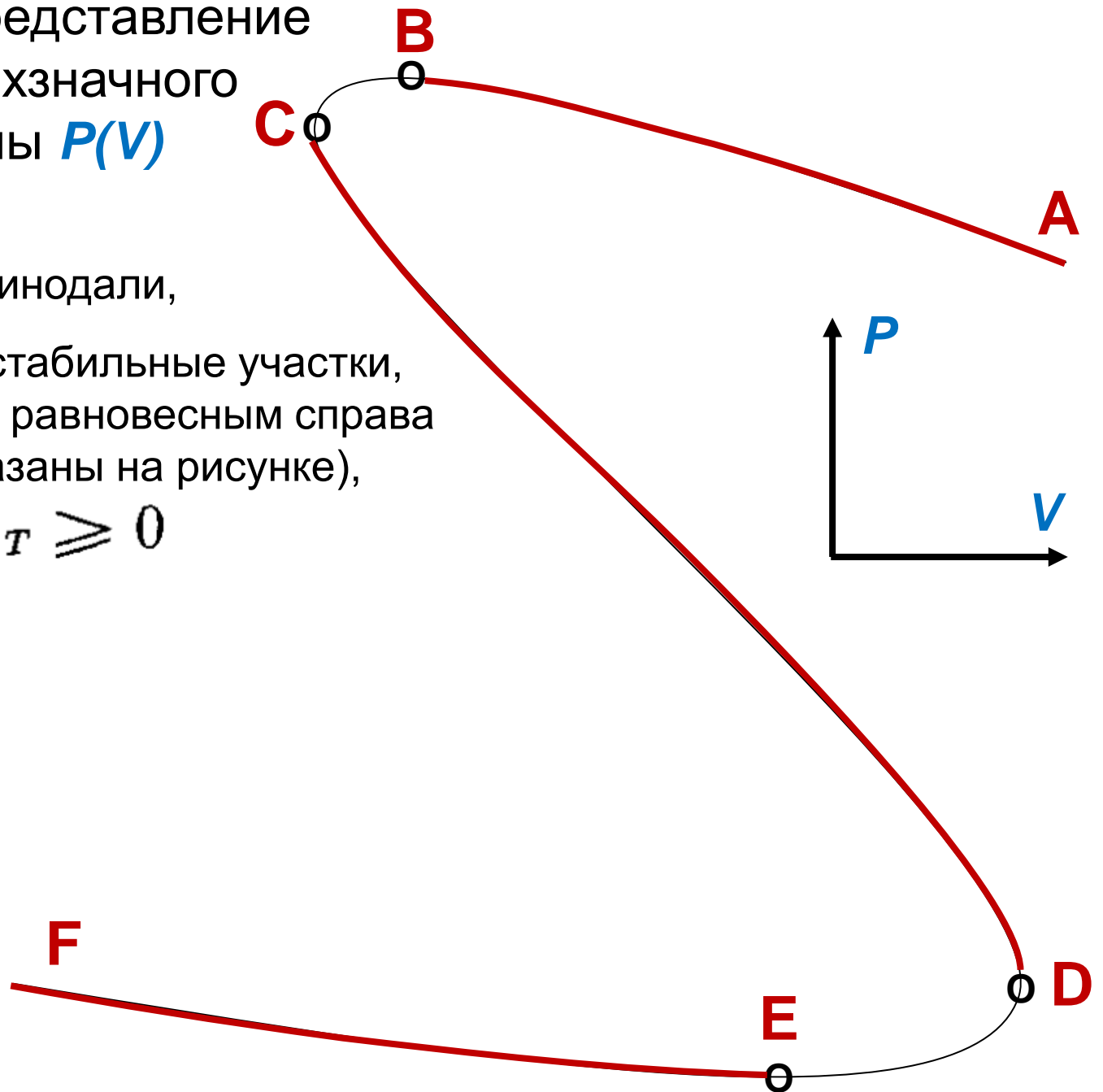
Ван-дер-Ваальса и все остальные петли $P(V)$ были однозначными функциями до 1969 г.

Схематичное представление
S-образного трёхзначного
участка изотермы $P(V)$

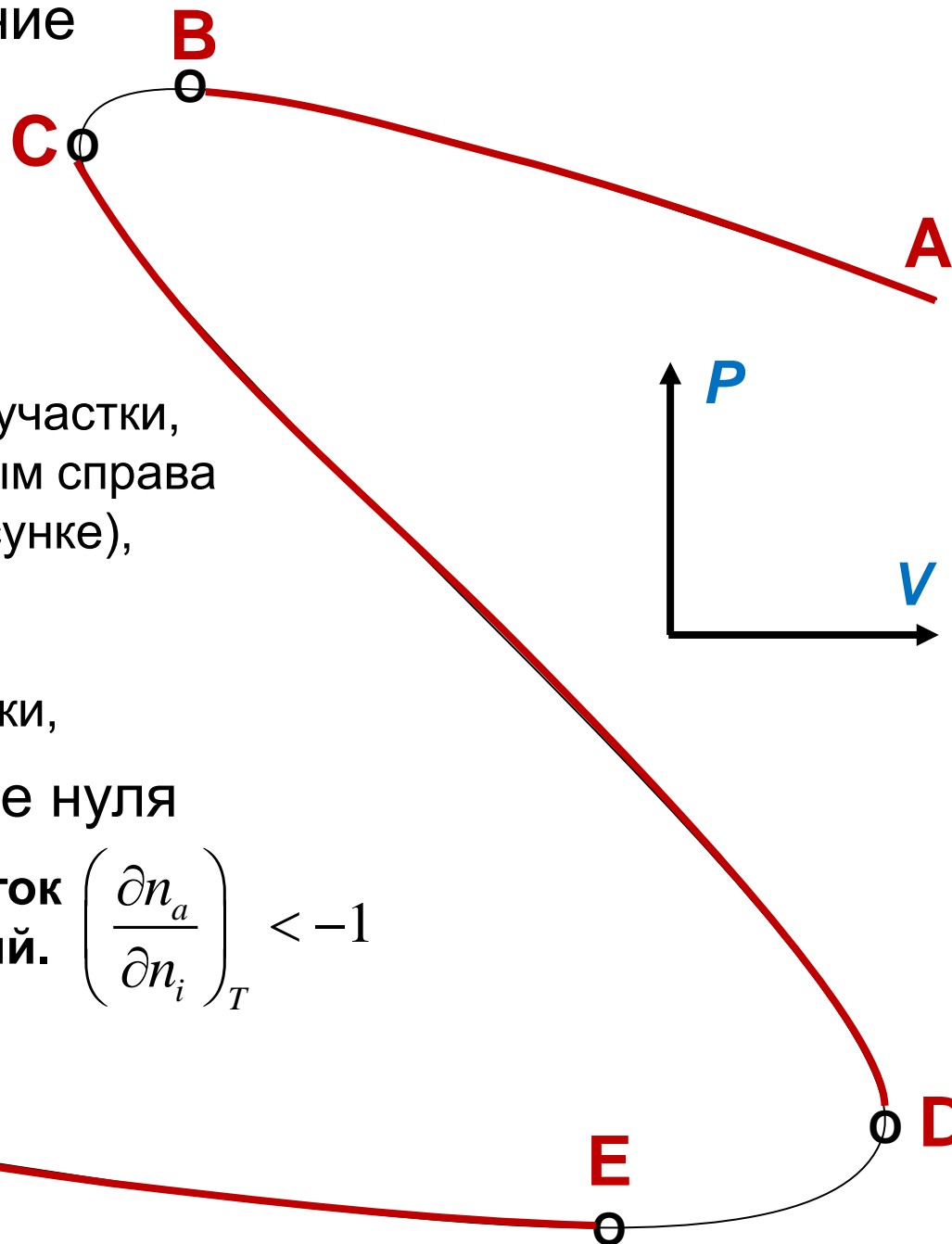
B и **E** – точки спинодали,

AB и **EF** – метастабильные участки,
примыкающие к равновесным справа
и слева (не показаны на рисунке),

$$(\partial n_a / \partial n_i)_T \geq 0$$



Схематичное представление S-образного трёхзначного участка изотермы $P(V)$



B и **E** – точки спинодали,

AB и **EF** – метастабильные участки, примыкающие к равновесным справа и слева (не показаны на рисунке),

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T \geq 0$$

BC и **DE** – лабильные участки,

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T \text{ меньше нуля}$$

CD - изолированный участок метастабильных состояний. $\left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i}\right)_T < -1$

Возвращаемся
к простейшей
химической
модели.

Норман и Старостин 1968 год:
$$\frac{\Delta F}{nkT} = -\frac{2}{3} \pi^{1/2} \gamma^{3/2} (1 - C\lambda\kappa)$$

C – константа

Норман и Старостин 1970 год:
$$\frac{\Delta F}{nkT} = -\frac{2}{3} \pi^{1/2} \gamma^{3/2} \frac{1}{1 + C\lambda\kappa}$$

Наша простая модельная Паде аппроксимация для этой работы.

$$\frac{\Delta F}{nkT} = -\frac{2}{3} \pi^{1/2} \gamma^{3/2} \frac{1 - \alpha C\lambda\kappa}{1 + \beta C\lambda\kappa} \quad \alpha = 0.4 (\alpha < 0.5)$$

$$\alpha + \beta = 1$$

Модельное уравнение ионизационного равновесия

$$n_a = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{e^2} \right)^3 x^6 \left(\frac{kT}{Ry} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{I}{kT} - \varphi \right]$$

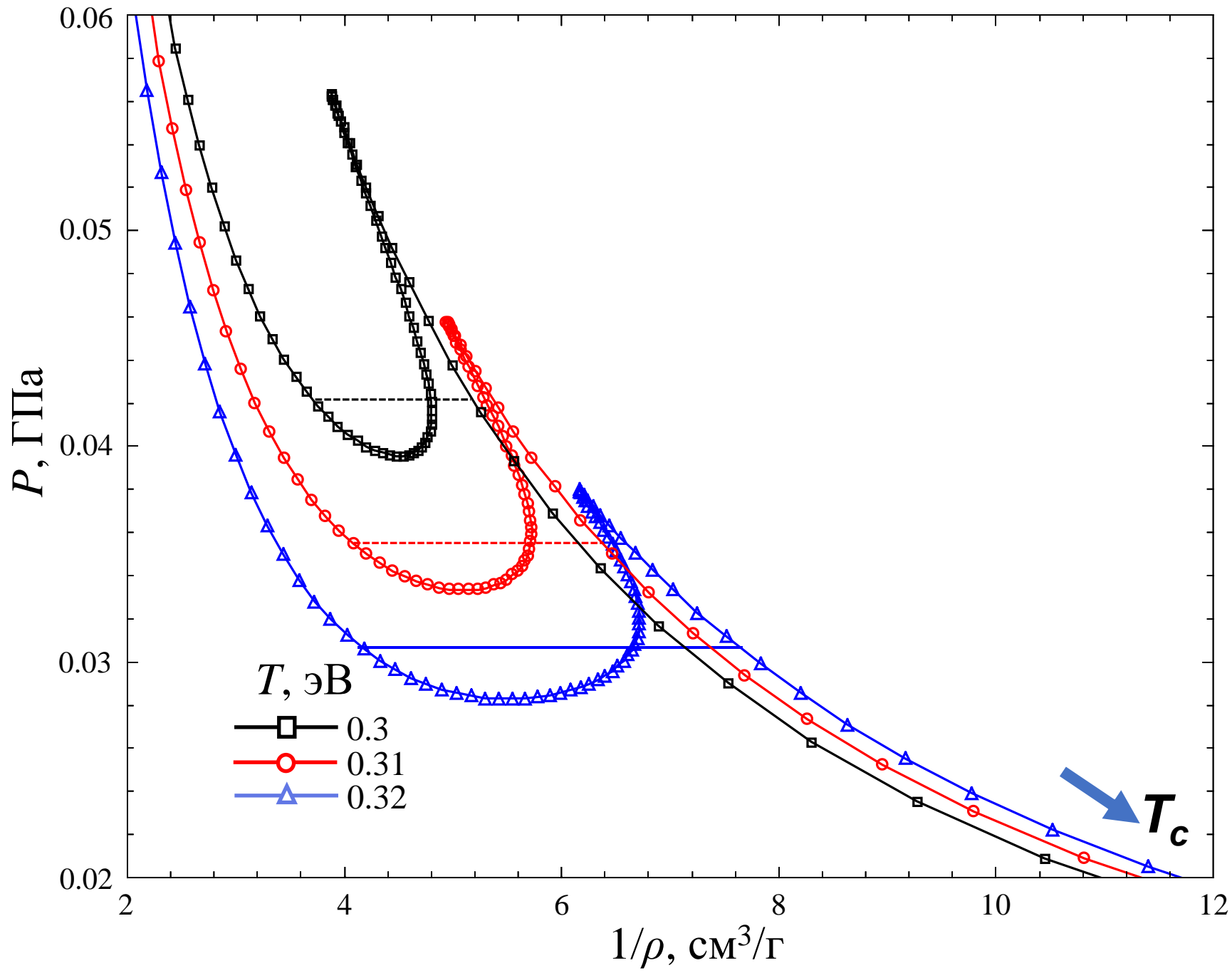
$$x = \pi^{1/3} \gamma = \frac{e^2}{kT} (\pi n)^{1/3}$$

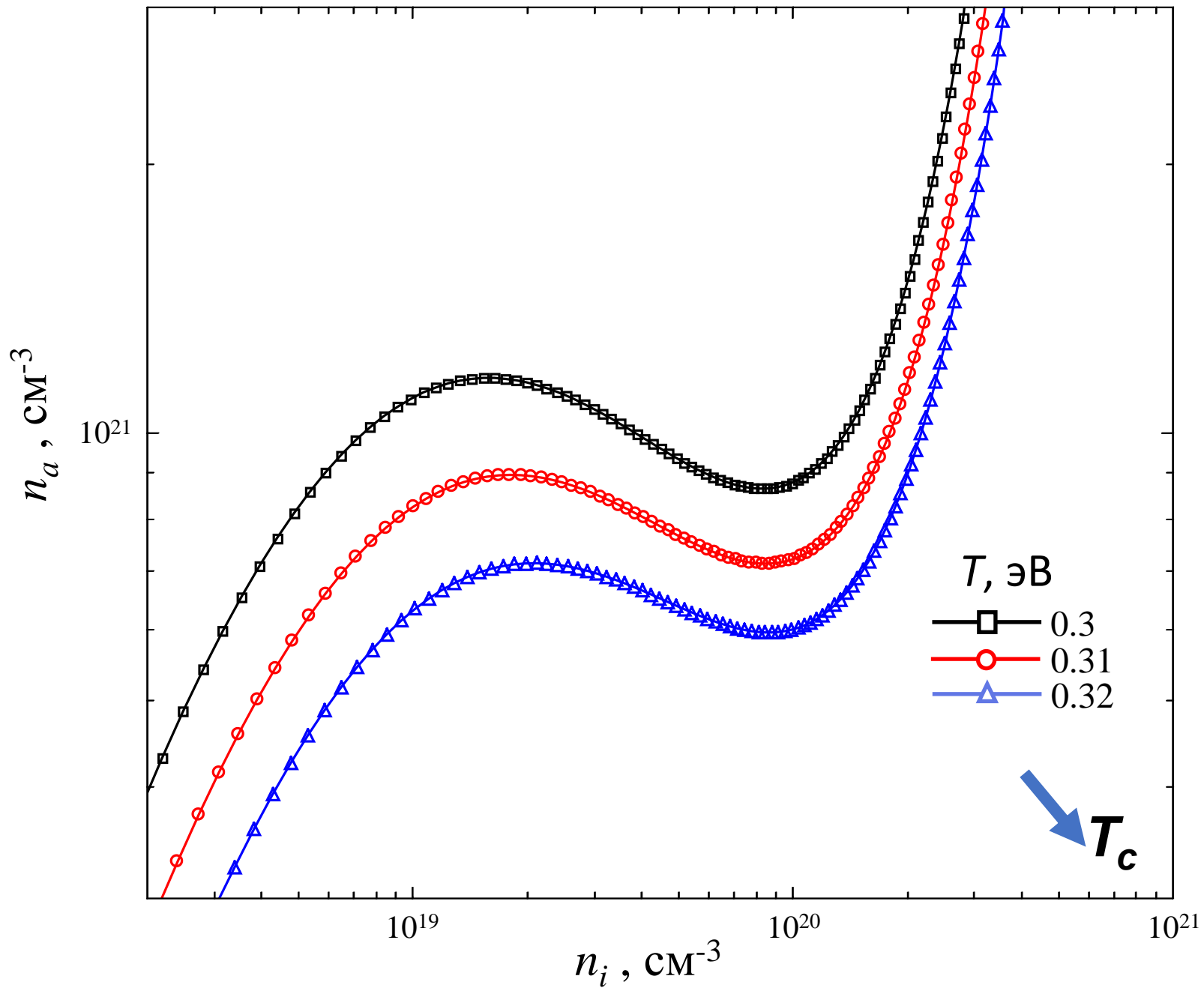
$$I = 3.89 \text{ эВ}$$

$$\varphi = 2x^{3/2} \frac{1 + C(4\pi / \sqrt{6})(kT / Ry)^{1/2} x^{3/2} (\beta - \alpha - 1/3) - \alpha\beta C^2 (4\pi / \sqrt{6})^2 (kT / Ry) x^3}{(1 + \beta C(4\pi / \sqrt{6})(kT / Ry)^{1/2} x^{3/2})^2}$$

Модельное уравнение состояния

$$P = n_a kT + nkT \left[1 - \frac{1}{3} x^{3/2} \left(1 - \frac{1 + C(4\pi / \sqrt{6})(kT / Ry)^{1/2} x^{3/2} (\beta - \alpha - 1) + 5\alpha\beta C^2 (4\pi / \sqrt{6})^2 (kT / Ry) x^3}{(1 + \beta C(4\pi / \sqrt{6})(kT / Ry)^{1/2} x^{3/2})^2} \right) \right]$$





Пример 2. Плазменный фазовый переход в водороде.

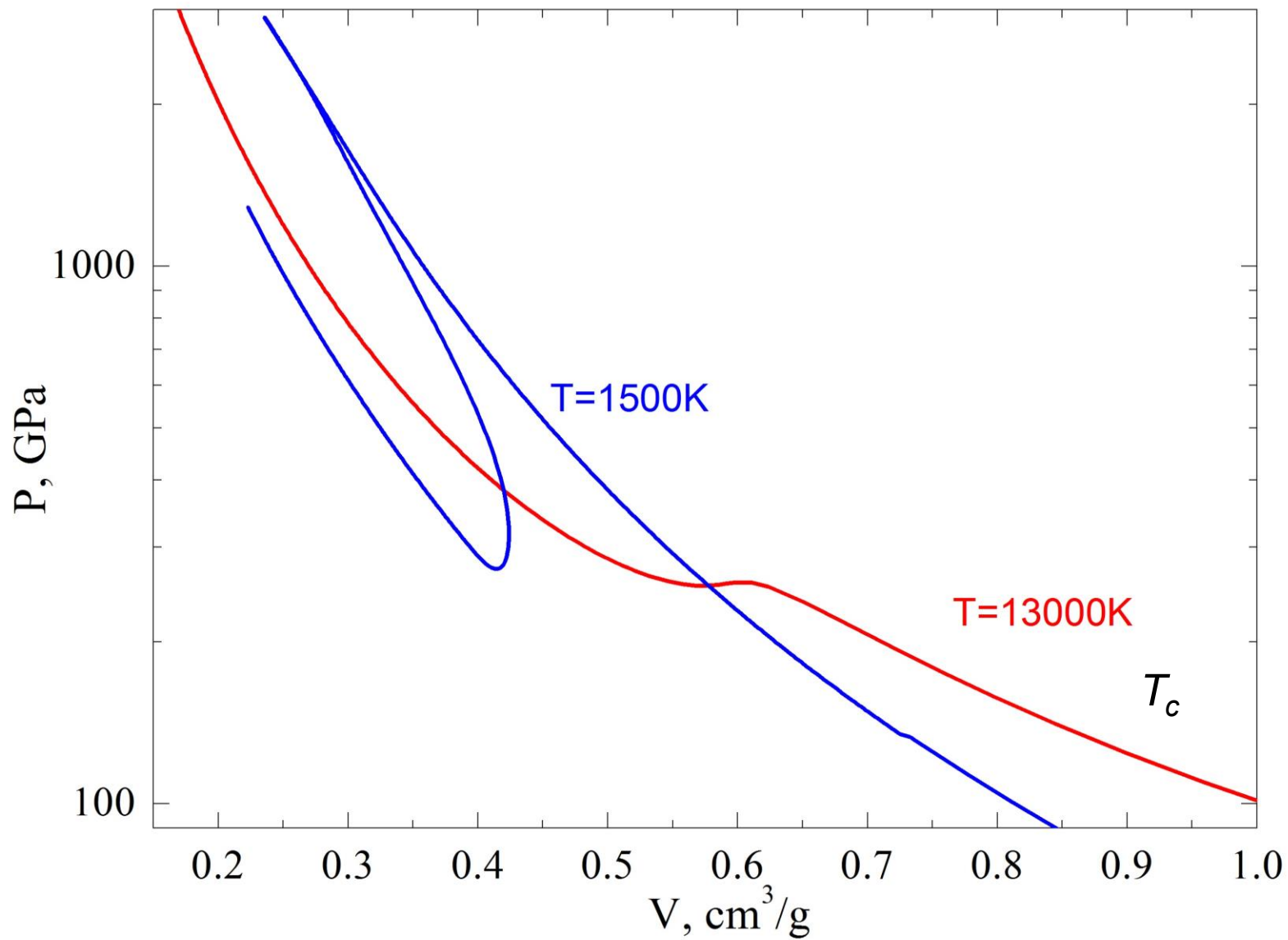
Химическая модель SANA-D высокого уровня.

Плазма водорода описывается как равновесная смесь
взаимодействующих между собой

атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов H , H^+ , H_2 , H_2^+
и электронов, где электроны могут быть частично вырожденными.

V K Gryaznov and I L Iosilevskiy

J. Phys. A: Math. Theor. 42 (2009) 214007 (5pp)



Примеры 3 и 4.

Плазменный фазовый переход

несколько другой природы

в водороде.

Химическая модель самого высокого уровня.

Плазма водорода описывается как равновесная смесь

взаимодействующих между собой

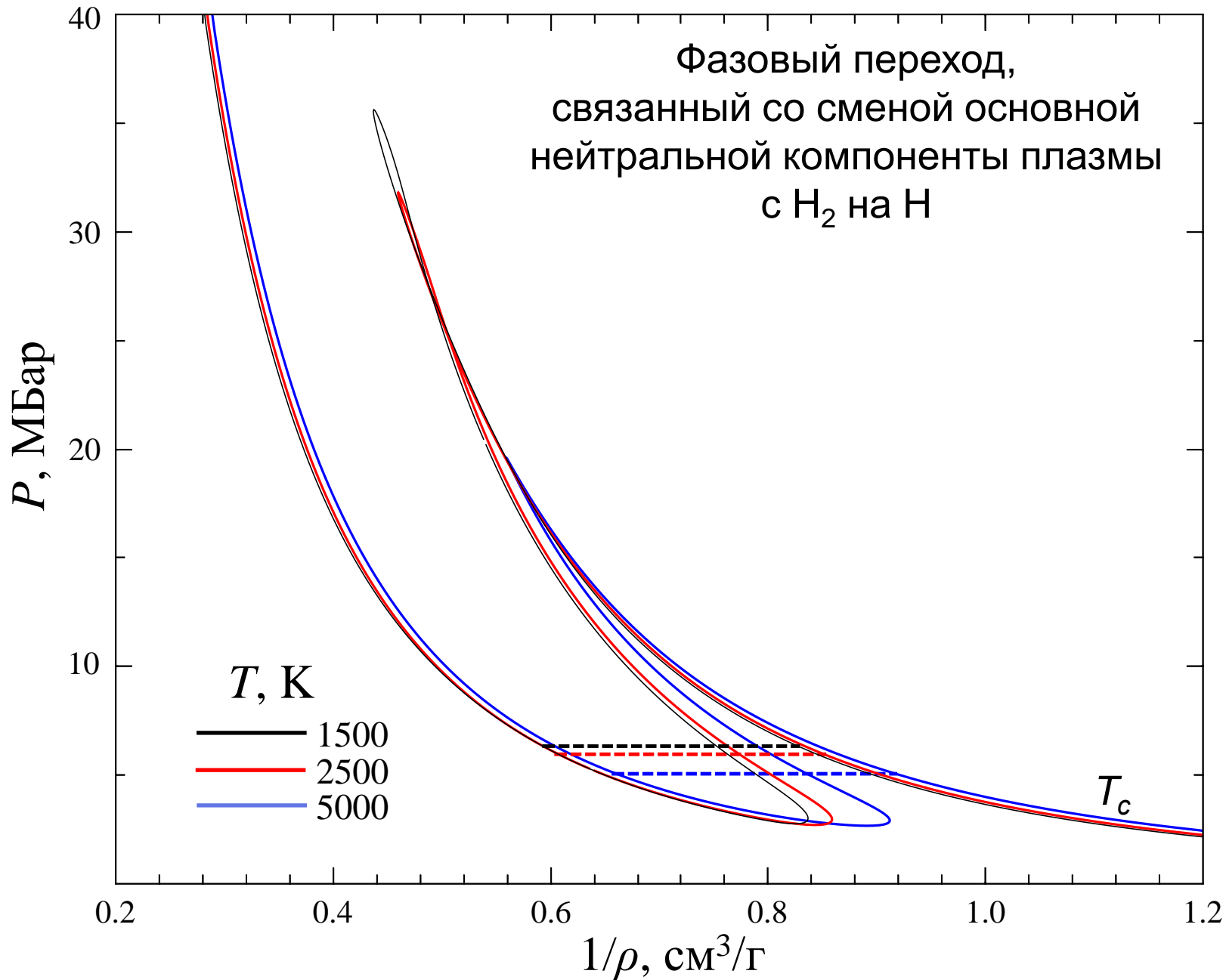
атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов,

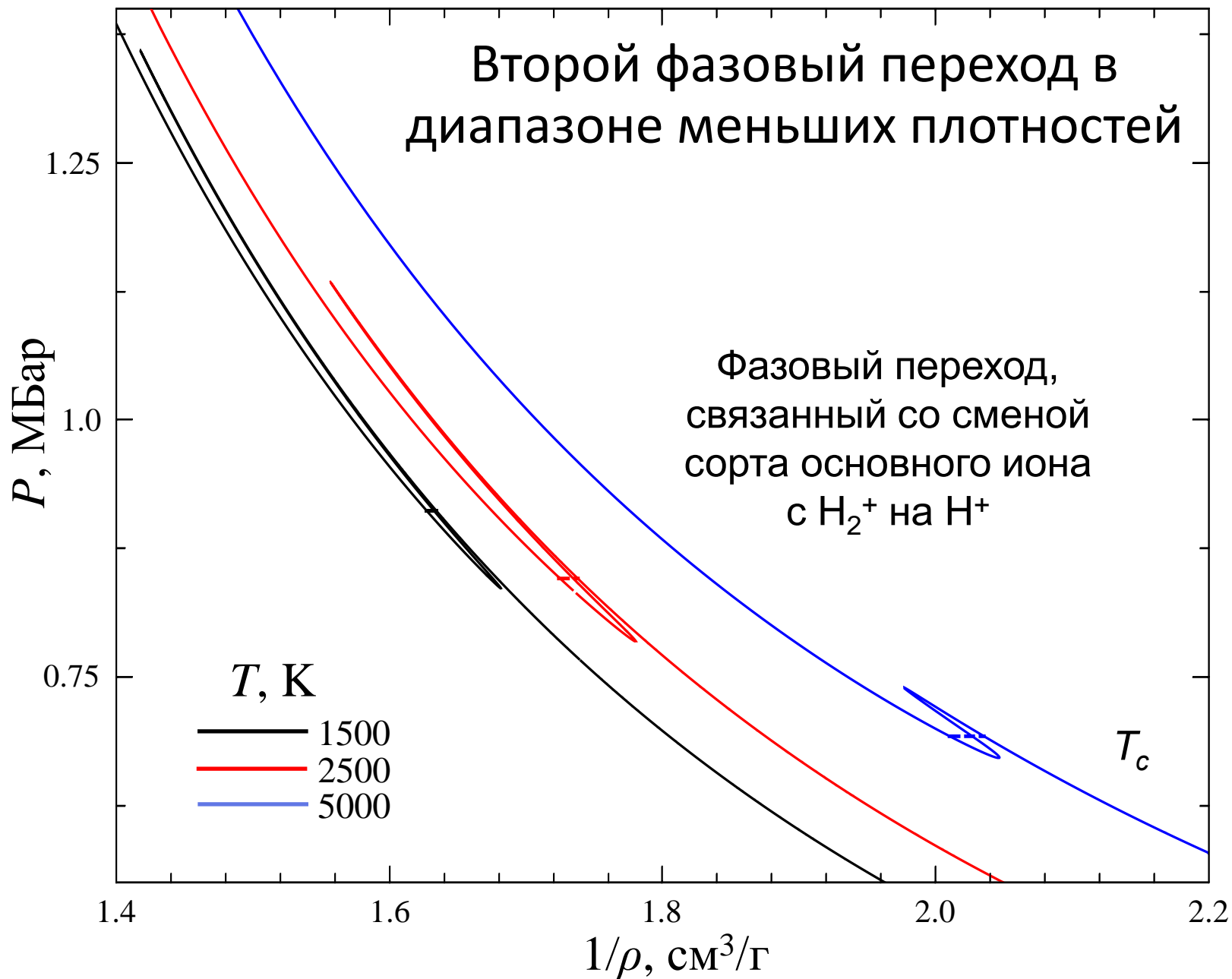
где электроны могут быть частично вырожденными.

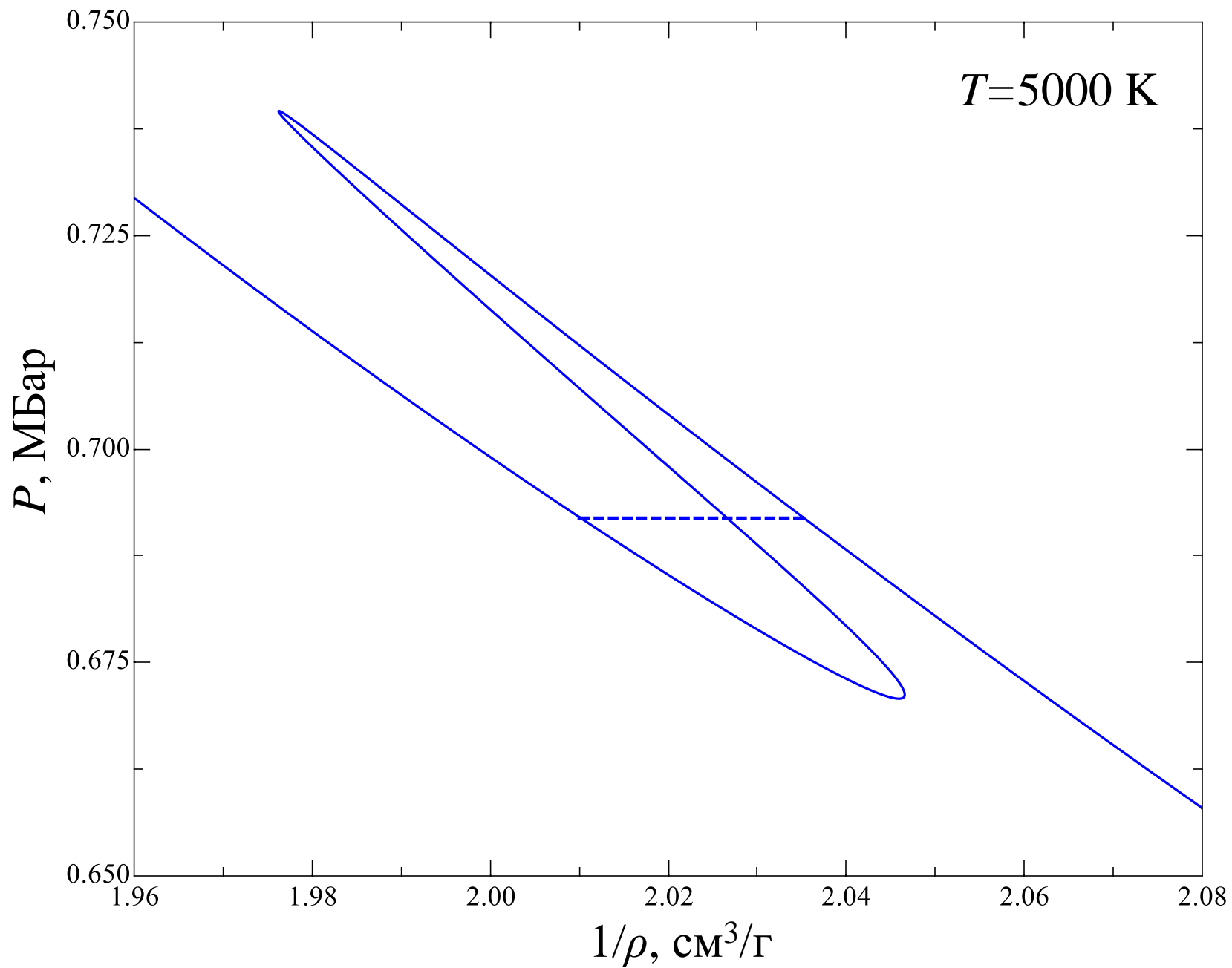
Старостин А Н, Грязнов В К, Филиппов А В

Письма в ЖЭТФ 104 708 (2016)

Фазовый переход,
связанный со сменой основной
нейтральной компоненты плазмы
с H_2 на H







Пример 5.

Диссоциативный фазовый переход

Химическая модель

для смеси атомов и молекул водорода/дейтерия,
учитывающая отталкивание нейтралов друг от друга
в приближении твёрдых сфер в форме Карнагана-Старлинга
и коллективную энергию когезии атомов.

Две фазы отличаются степенью диссоциации молекул
и образованием жидкой атомарной фазы

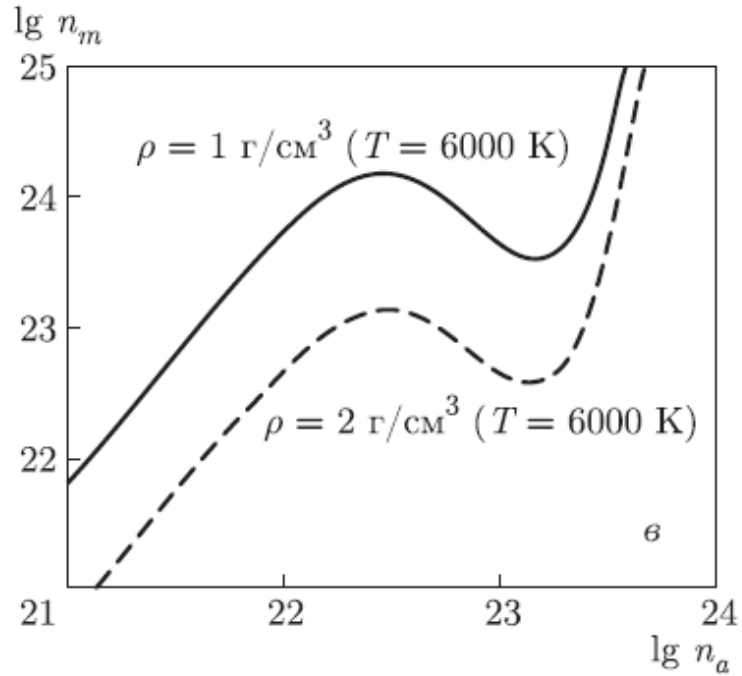
Хомкин А. Л., Шумихин А. С.

Новый класс фазовых переходов в водороде и дейтерии
при наличии химических реакций ионизации и диссоциации.

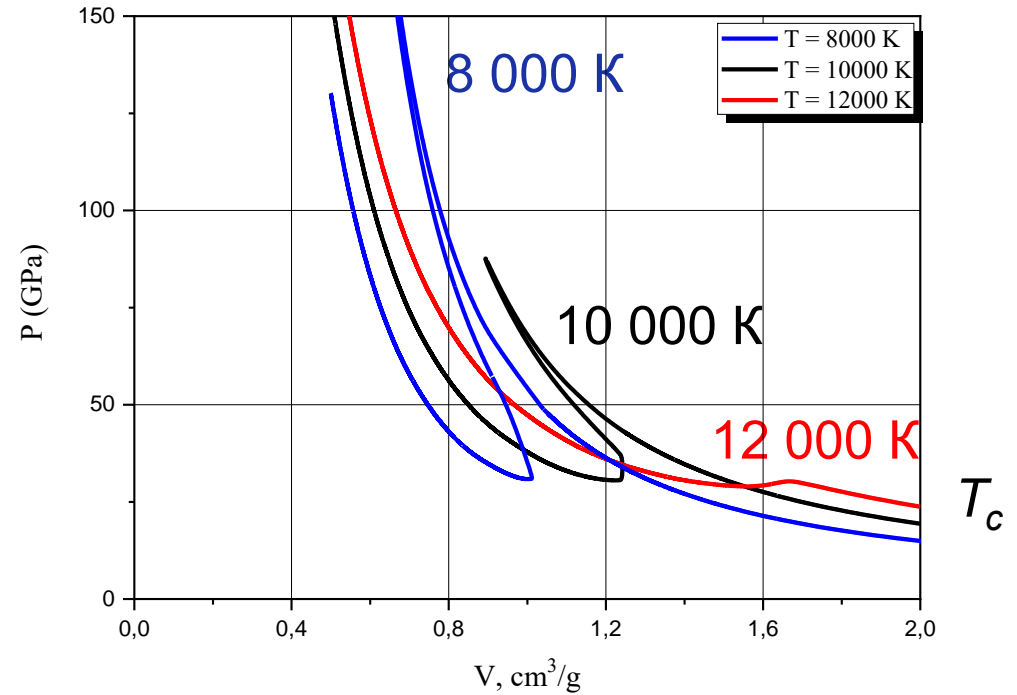
ЖЭТФ. 2022. Т.161. N.3. С.238.

Ссылались только на свои результаты и обзор Нормана-Старостина 1970

Изотермы дейтерия



Хомкин А. Л., Шумихин А. С. 2022



Хомкин А. Л., Шумихин А. С. 2014

3. Аб иницио подход

Аб иницио, теория функционала плотности –
приближение более высокого уровня,
чем химические модели.

В этом подходе изначально фиксируется
только полное число электронов и протонов/ионов.

Атомы, молекулы и пр. как таковые
в расчёте не фигурируют,
возникают, если нужно,
только при интерпретации
решений уравнений Кона-Шема.

Фазовый переход флюид-флюид

Свойства флюида водорода исследовались
при температурах выше линии плавления

методами молекулярной динамики
с использованием
теории функционала плотности для расчёта сил.

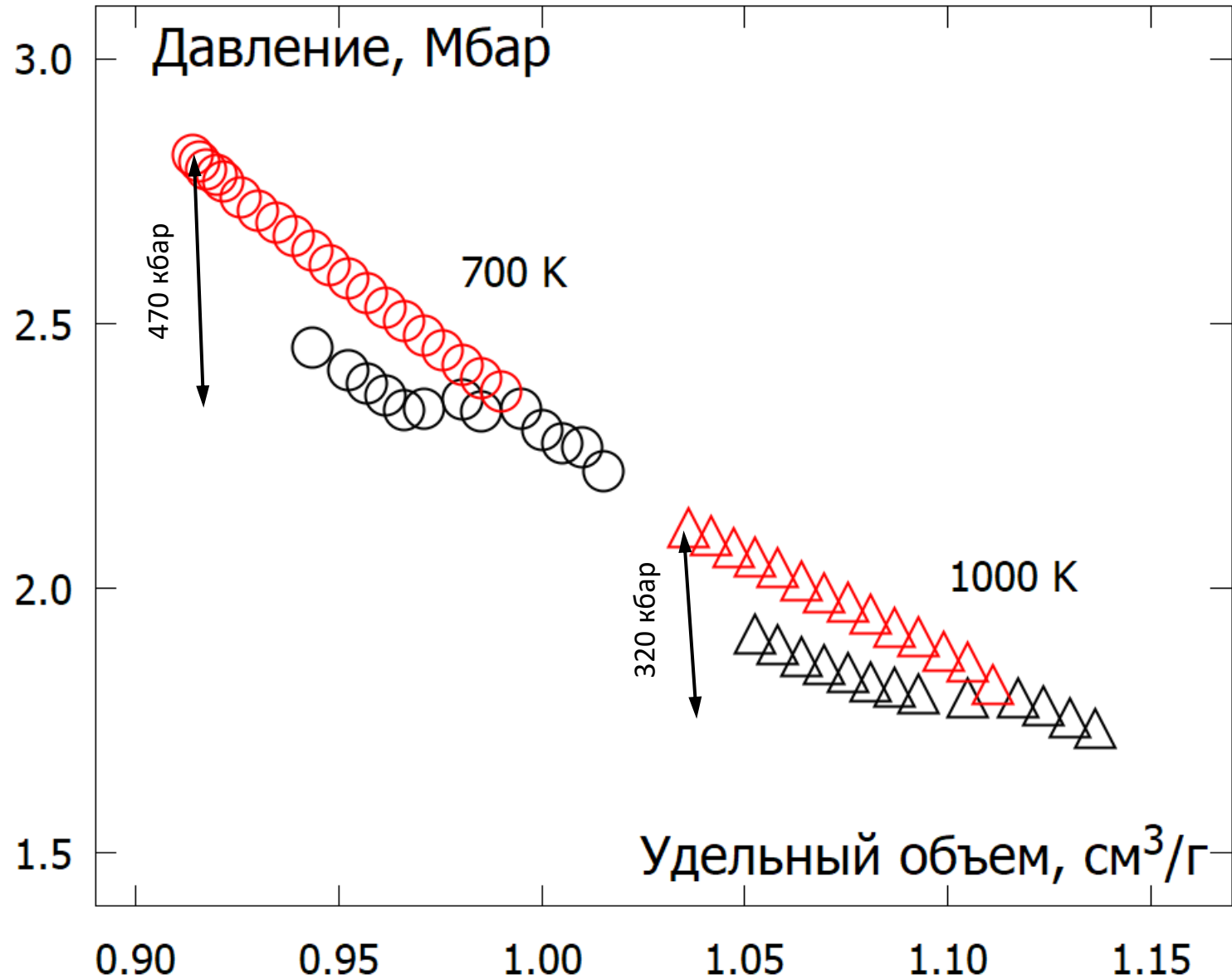
Norman GE, Saitov IM, Sartan RA.

Metastable molecular fluid hydrogen at high pressures.

Contrib. Plasma Phys. **59**. e201800173 (2019)

Норман Г Э, Саитов И М, УФН, **191**, №11, С. 1153 – 1186 (2021)

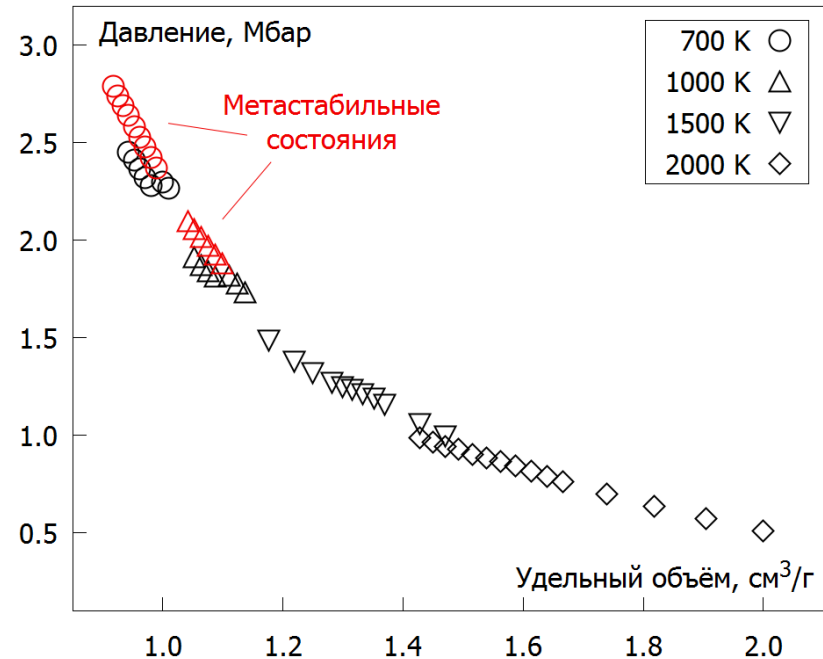
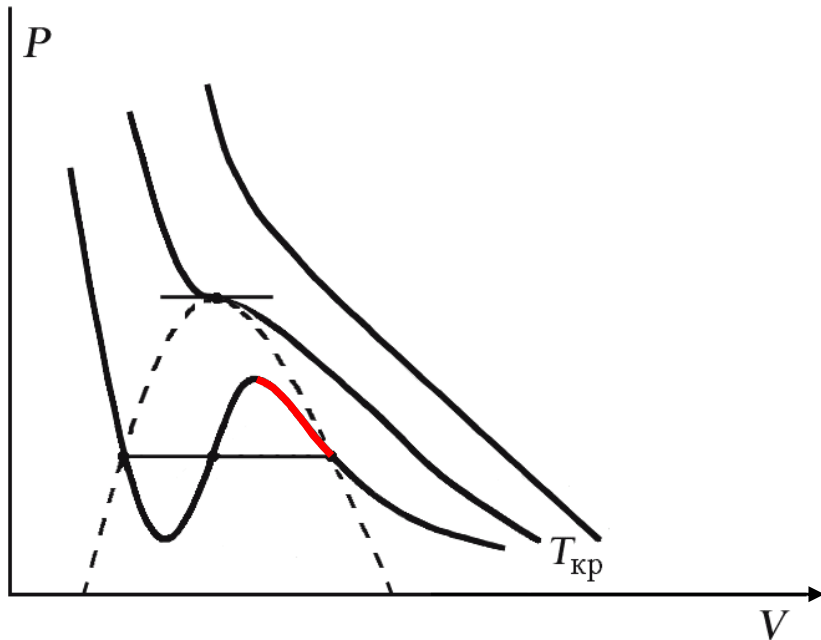
Уравнение состояния разогретого плотного водорода



Сравнение уравнений состояний:

газ Ван-дер-Ваальса

разогретый плотный водород



- Перекрывание по удельному объёму метастабильной ветви одной фазы с метастабильной и равновесной ветвью другой фазы.

- «Перевернутый» вид бинодали:

при приближении к критической температуре давление падает, бинодаль имеет вид длинного узкого изогнутого языка.

Относительно малый скачок удельного объёма (большой скачок электропроводности)

4. Выводы.

Пять групп авторов:

Биберман и Норман 1969,
Грязнов и Иосилевский 2009,
Старостин, Грязнов и Филиппов 2016,
Хомкин и Шумихин 2014, 2022
и авторы настоящей работы
в рамках химических моделей

и Норман, Саитов, Сартан 2019
в рамках молекулярной динамики
с использованием

теории функционала плотности для расчёта сил

нашли изотермы $P(V)$ зависимостей давления P
от удельного объёма V разогретого плотного вещества
с тремя особенностями

Этими особенностями являются:

(а) перекрытие метастабильной ветви одной фазы с метастабильной и равновесной ветвью другой фазы в некотором диапазоне удельного объёма,

(б) давление фазового перехода снижается при приближении к критической температуре, т.е. при увеличении температуры,

(в) ввиду трёхзначности $P(V)$ в некотором диапазоне удельного объёма существует изолированный участок метастабильных состояний.

Такие особенности резко отличают полученные $P(V)$ от изотерм Ван дер Ваальса и других моделей.

Общей для всех шести примеров была физическая природа переходов: наличие скачка ионизации или диссоциации (различаются по наличию или отсутствию скачка электропроводности).

Всё это даёт основание выделить новый класс (тип) **ионизационно-диссоциативных фазовых переходов первого рода.**

Выводы

в графической форме

