

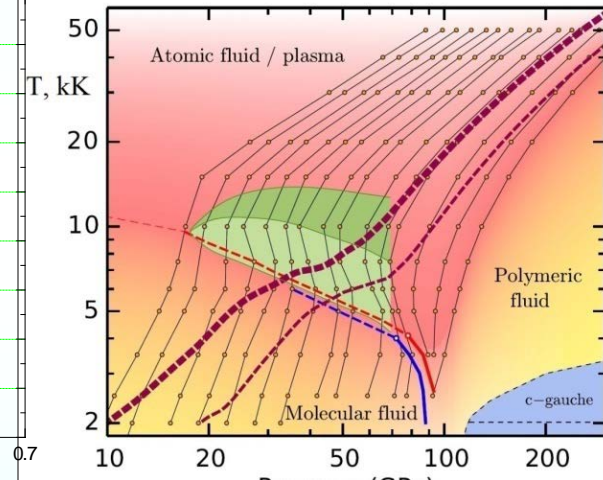
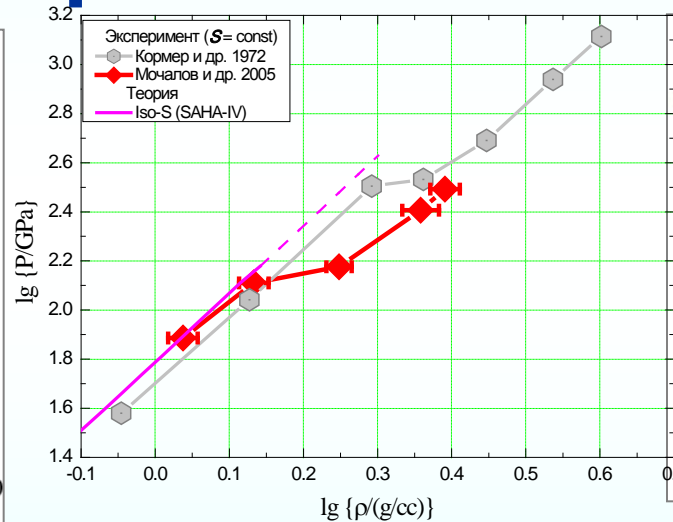
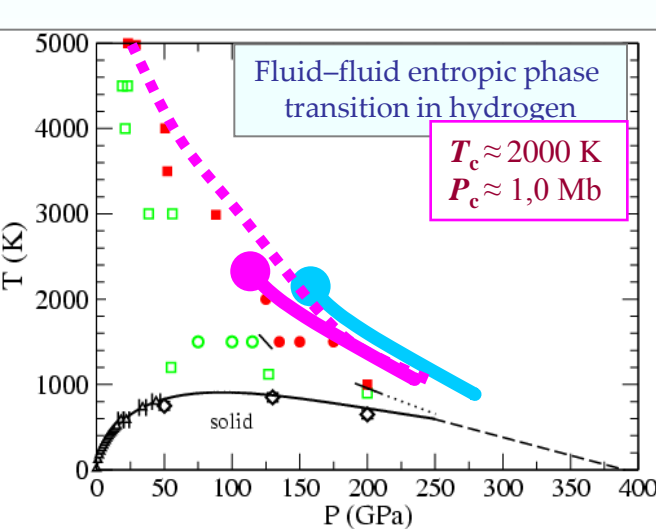
Cassini-Huygens

MISSION TO SATURN & TITAN

Giant planets evolution problem

Сессия “Неидеальная плазма”, ОИВТРАН Москва, 2023

Аномальная Термодинамика и Энтропийные Фазовые Переходы



И.Иосилевский, В.Грязнов, А.Шутов

Joint Institute for High Temperature (RAS)
Institute of Problem of Chemical Physics (RAS)
Moscow Institute of Physics and Technology

[arXiv:1403.8053](https://arxiv.org/abs/1403.8053)



MIPT

[arXiv:1504.0585](https://arxiv.org/abs/1504.0585)



Три года назад!

Владимир Евгеньевич Фортв



23.01.1946

29.11.2020

Тридцать лет назад!

Алексей Владимирович Бушман



16.10.1946

—

06.12.1993

Предыстория и Мотивация

Фазовые переходы 1^{го} рода можно разделить на два подкласса – энтальпийных и энтропийных фазовых переходов (ФП).

Главный объект нашего интереса – изоструктурные энтропийные переходы типа флюид-флюид ! (*)

Большинство “плазменных” и “диссоциативных” фазовых переходов относятся именно к типу энтропийных фазовых переходов !

Энтропийные ФП типа флюид-флюид более сложны по своим свойствам и существенно отличны от энтальпийных ФП (типа Ван дер Ваальса) !

(*) Мы не обсуждаем переходы с участием кристаллической фазы

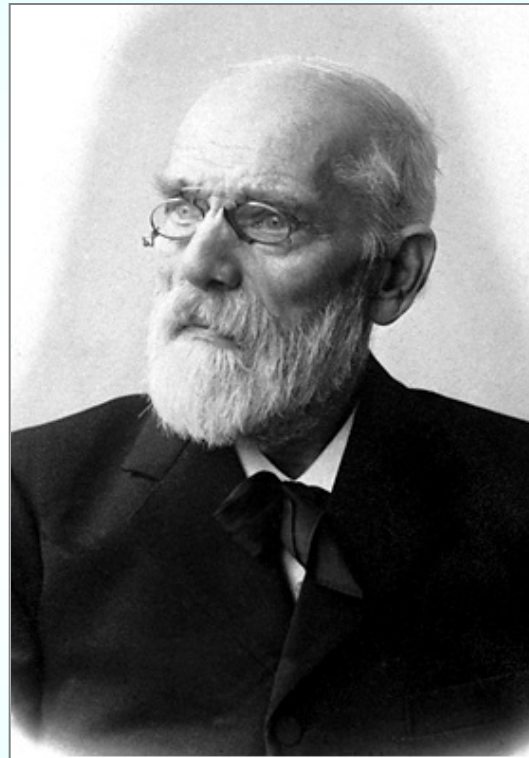
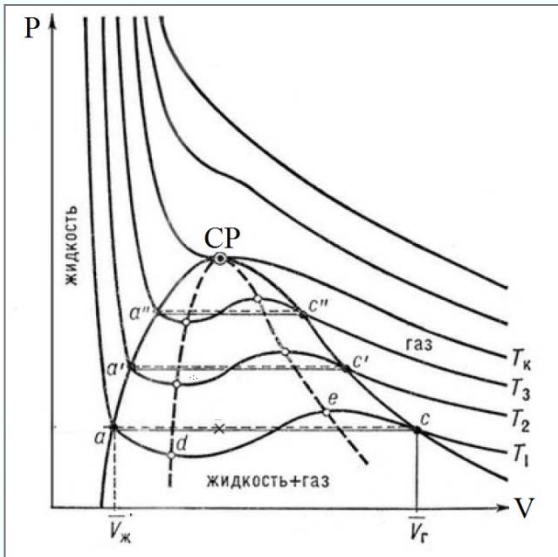
Iosilevskiy I. in “Physics of Extreme States of Matter”, Eds. V. Fortov et al. (Chernogolovka: IPCP RAS), Russia, 2013, pp. 136-140, [arXiv:1403.8053v3](https://arxiv.org/abs/1403.8053v3) // [arXiv:1504.05850](https://arxiv.org/abs/1504.05850) // [J. Phys.:C.S. 653 \(2015\)](https://doi.org/10.1007/s10955-015-1215-1)

Модель перехода газ-жидкость Ван дер Ваальса

150 лет

$$(P + a\rho^2)(1 - \rho b) = R\rho T,$$

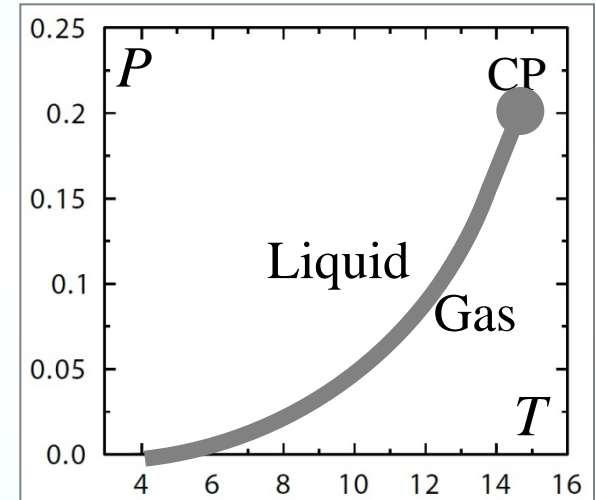
Типичный
Энтальпийный
Фазовый переход



Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс

Johannes D. Van der Waals
(1837 – 1923)

On the Continuity of the Gaseous and Liquid States,
Ph.D. Diss. Leiden, 1873

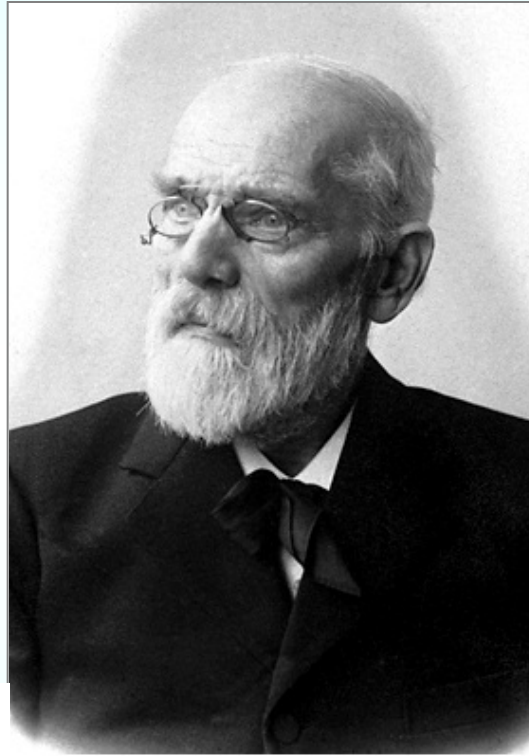
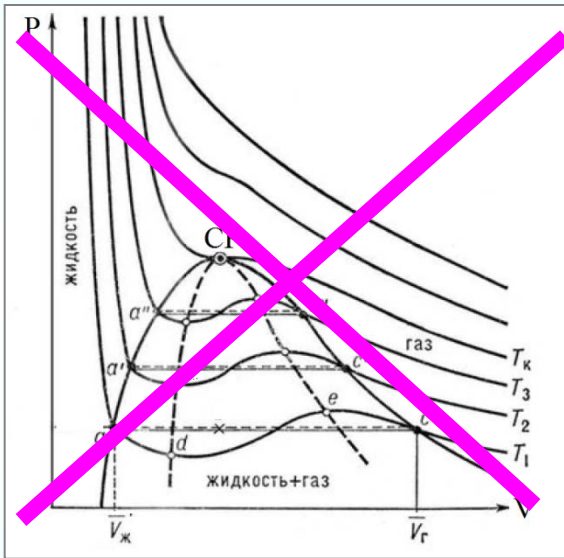


*Two-phase region
Binodals, Spinodals
Critical Point
VdW-loops at iso-T
Two metastable zones
Region of unstable st.
etc*

*Kopp-Lang Rule,
Rectilinear Diameter Rule,
Timmerman's Rule,
Linearity for $\ln P_s \Leftrightarrow 1/T_s$ /
"Bermuda Triangle" Rule,
Zeno-Line Rule
etc*

А что для Энтропийных фазовых переходов ?

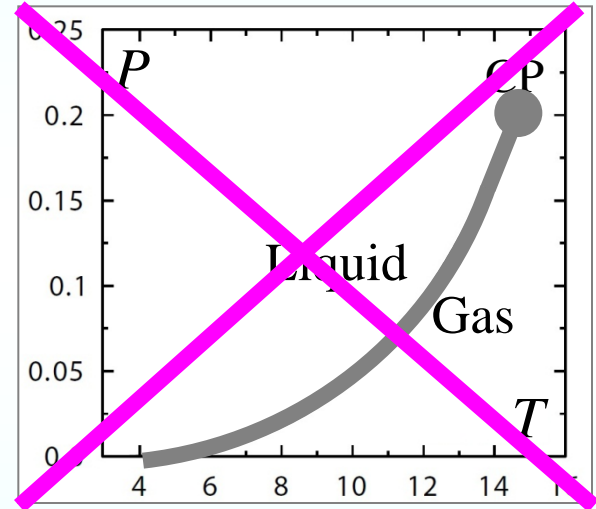
$$(P + a\rho^2)(1 - \rho b) = R\rho T,$$



Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс

Johannes D. Van der Waals
(1837 – 1923)

Continuity of the Gaseous and Liquid States,
Ph.D. Diss. Leiden, 1873



Two-phase region - differ
Binodals, Spinodals - differ
Critical Point - differ
VdW-loops at iso-T - differ
Two metastable zones - differ
Region of unstable st. - diff.
Etc

~~*Kopp-Lang Rule,*~~
~~*Rectilinear Diameter Rule,*~~
~~*Timmerman's Rule,*~~
~~*Linearity of $\ln P_s \Leftrightarrow 1/T_s$*~~
~~*"Bermuda Triangle" Rule,*~~
~~*Zeno-Line Rule*~~
~~*etc*~~

Основные признаки энтропийного фазового перехода

Отрицательная теплота перехода!



Падающая $P(T)$ зависимость
границы фазового перехода

Нижняя (по P) критическая точка

"Свисающая" 2х-фазная область
в $P-V$ плоскости

[arXiv:1504.0585](https://arxiv.org/abs/1504.0585)

Характерный "возвратный" ход низкотемпературных
изотерм в 2х-фазной области (в $P-V$)

Более сложная топология и "номенклатура"
метастабильных зон в 2х-фазной области

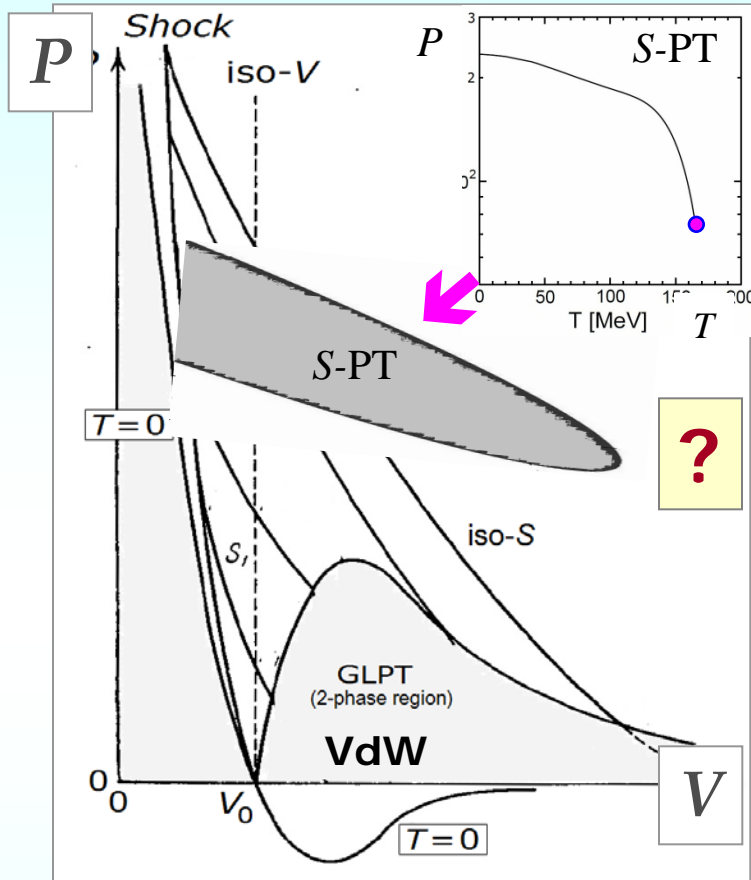
Мотивация

Энтропийные фазовые переходы более сложны и существенно отличны по своим свойствам, чем энтальпийные переходы типа Ван дер Ваальса

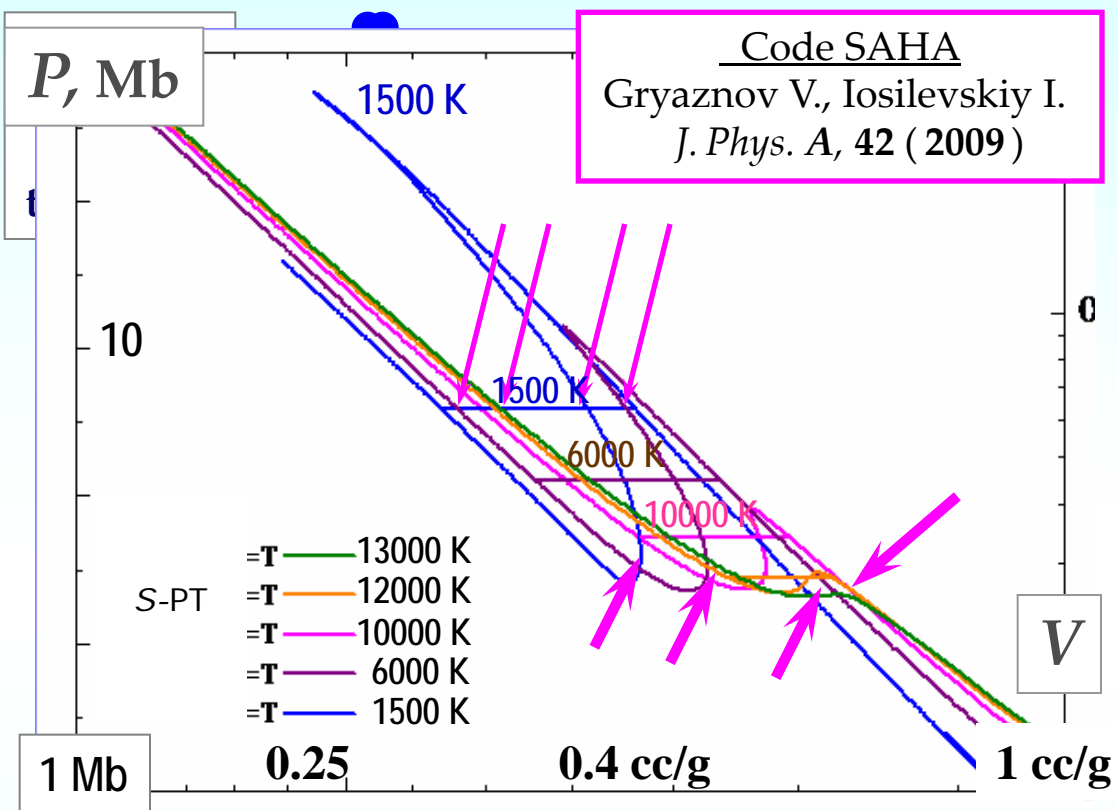
Иллюстрация – 1

Энтропийные и Энтальпийные
фазовые переходы в $P - V$ плоскости

? Энтروпийный фазовый переход в P-V ?



Enthalpic (gas-liquid) phase transition



Entropic (dissociation + ionization-driven) phase transition in Deuterium

NB!

Аномальный порядок и взаимопересечения изотерм !

Entropic phase transition has **lower** (on pressure) **critical point !**

$$(\partial P / \partial T)_V < 0 \rightarrow V(\partial P / \partial U)_V < 0 \Leftrightarrow (\partial V / \partial T)_P < 0 \Leftrightarrow (\partial T / \partial P)_S < 0$$

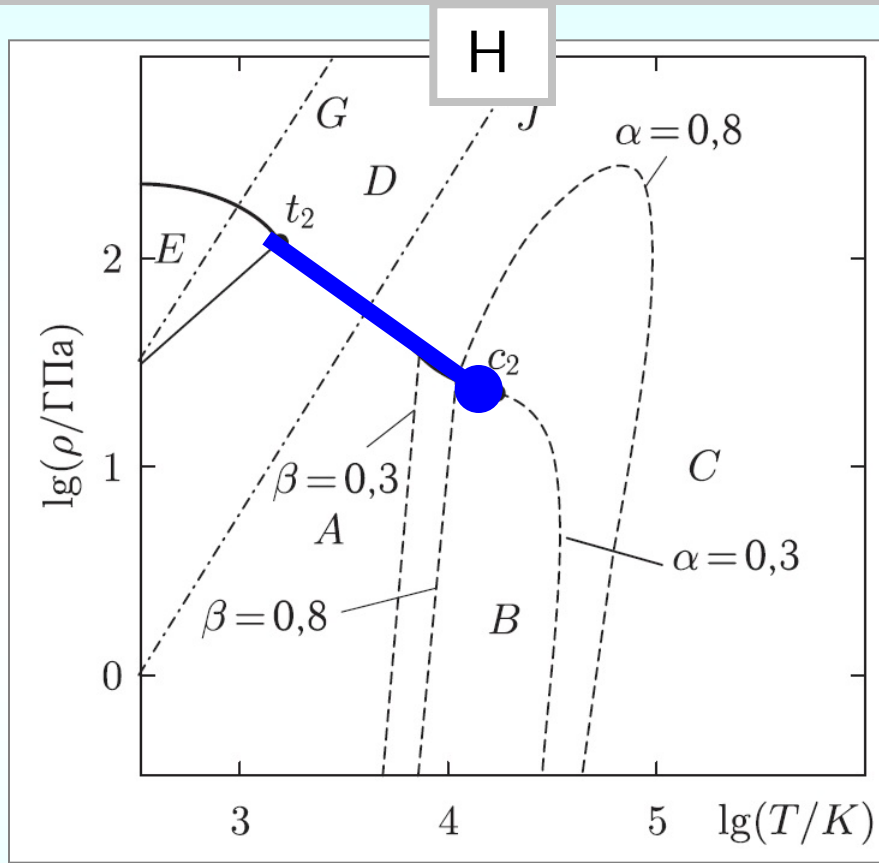
Мотивация

Энтропийные фазовые переходы более сложны и существенно отличны по своим свойствам, чем энтальпийные переходы типа Ван дер Ваальса

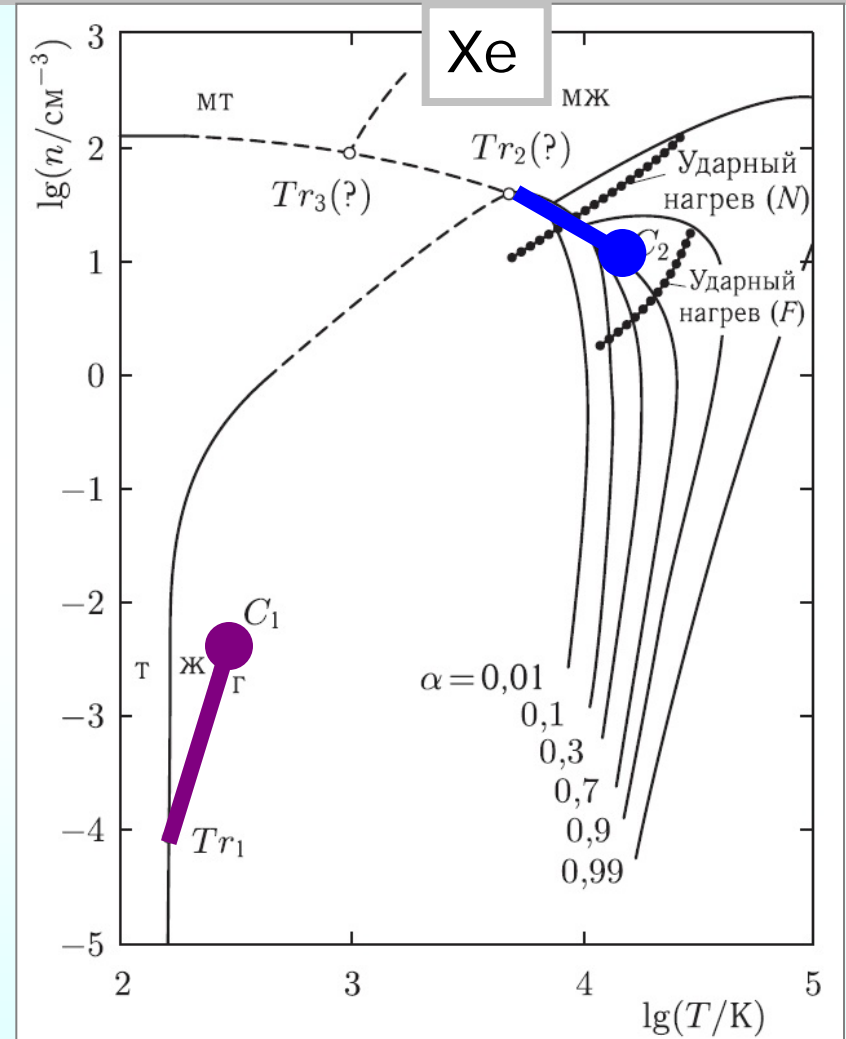
Иллюстрация – 2

Энтропийные и Энтальпийные
фазовые переходы в $P - T$ плоскости



Энтропийные и Энтальпийные фазовые переходы (ionization-driven PTs vs VdW-like PTs)



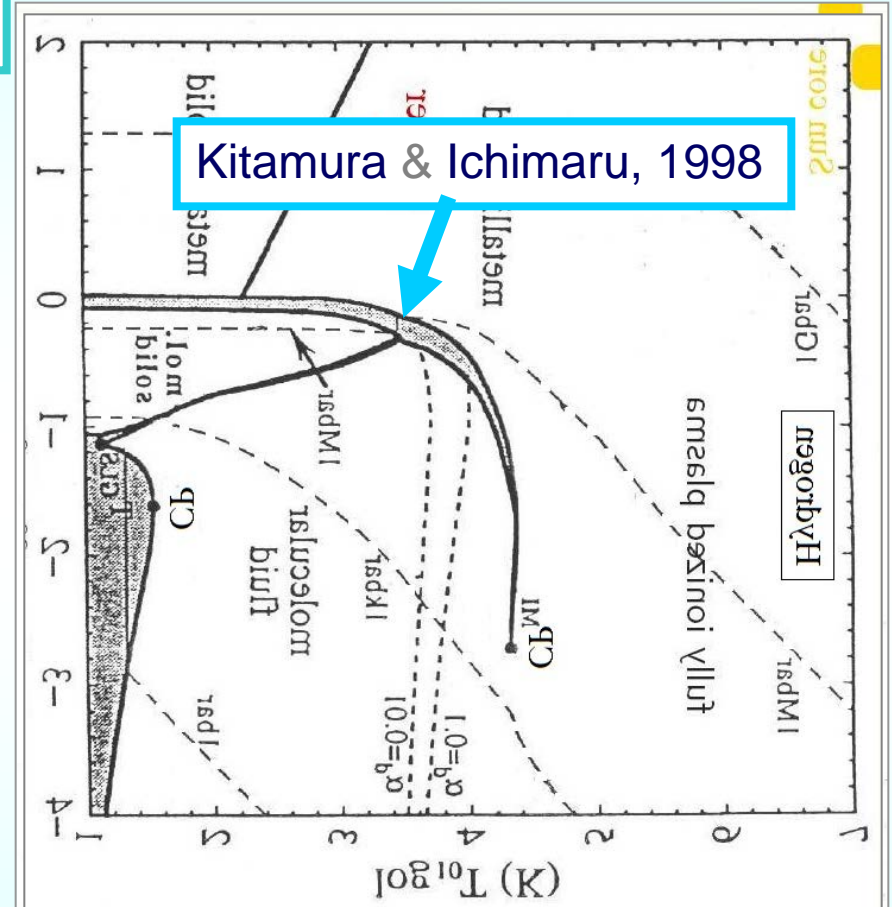
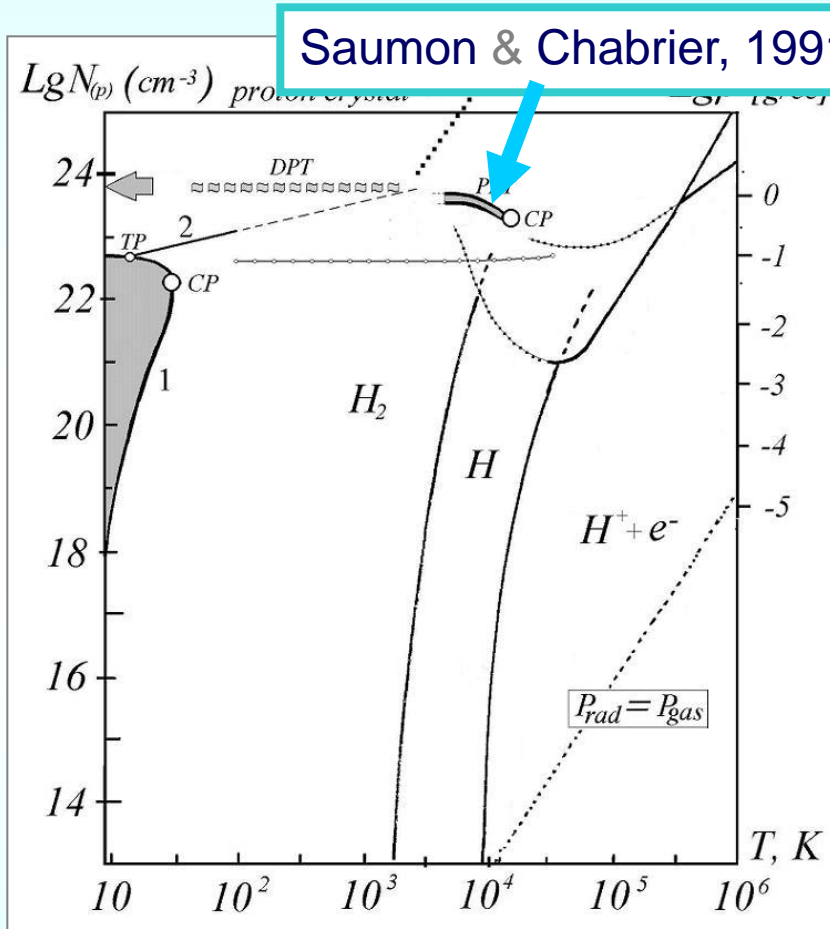
Ebeling W., Reichert W.
Phys. Lett. A, **80** (1985)



Ebeling W., Foerster A., Reichert W.
Physica A, **150** (1988)

 Plasma PT (*entropic*) ($dP/dT < 0$)
 Gas-liquid PT (*enthalpic*) ($dP/dT > 0$)

Плазменный фазовый переход в водороде (гипотетическое завершение "дуги ионизации")



Иосилевский И.Л., Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы,
т.1 (Под ред. В.Е.Фортова) М.: Наука, 2000, с.275-293.

Kitamura H., Ichimaru S.,
J. Phys. Soc. Japan **67** (1998)

Именно энтропийный фазовый переход (уже 20 лет!) предсказывают “Первопринципные” расчеты (FPEOS) в водороде в области мегабарных давлений

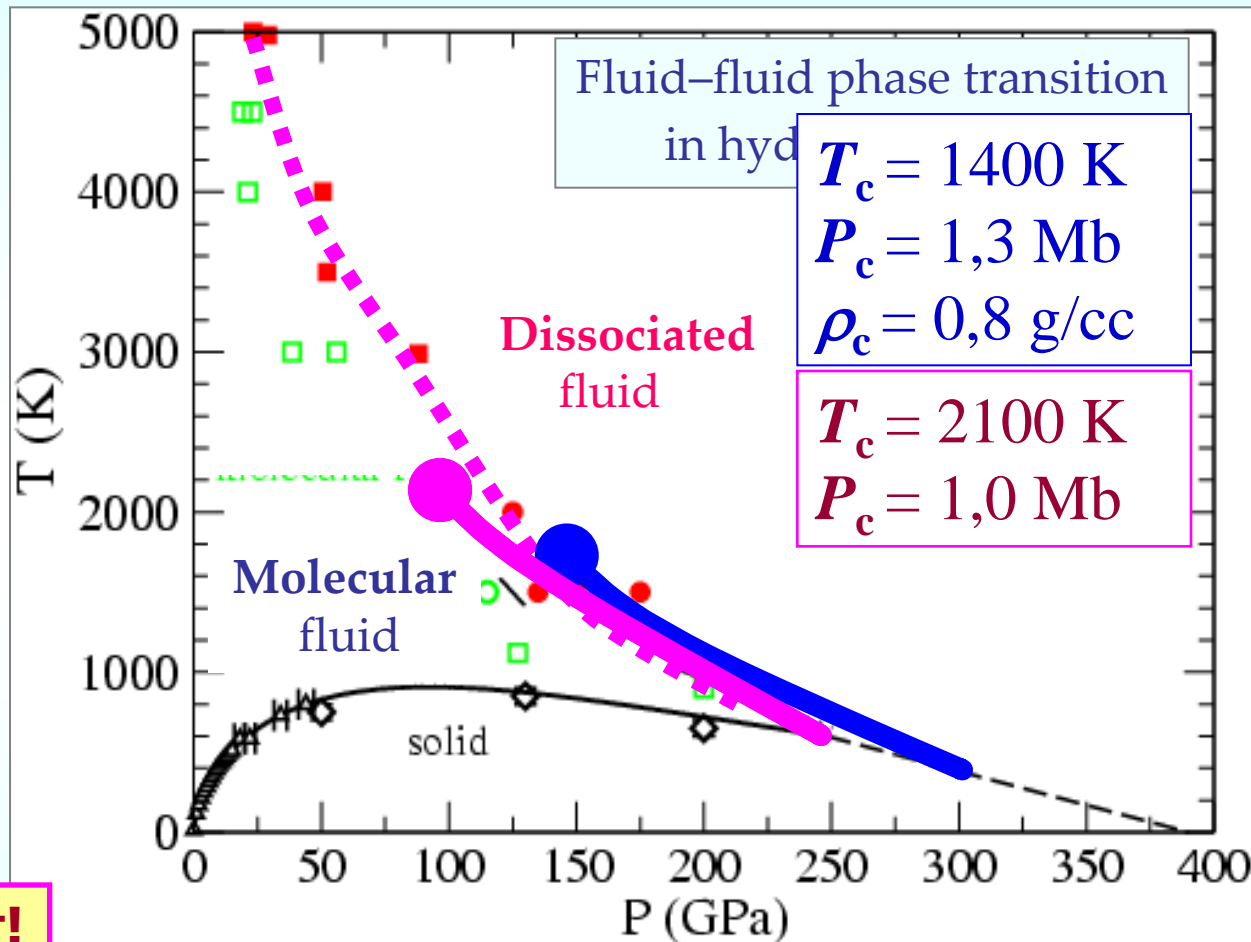


Figure from:
Giulia Galli,
 SCCS-2005,
 Moscow

Morales *et al*, 2010



Lorenzen *et al*, 2010



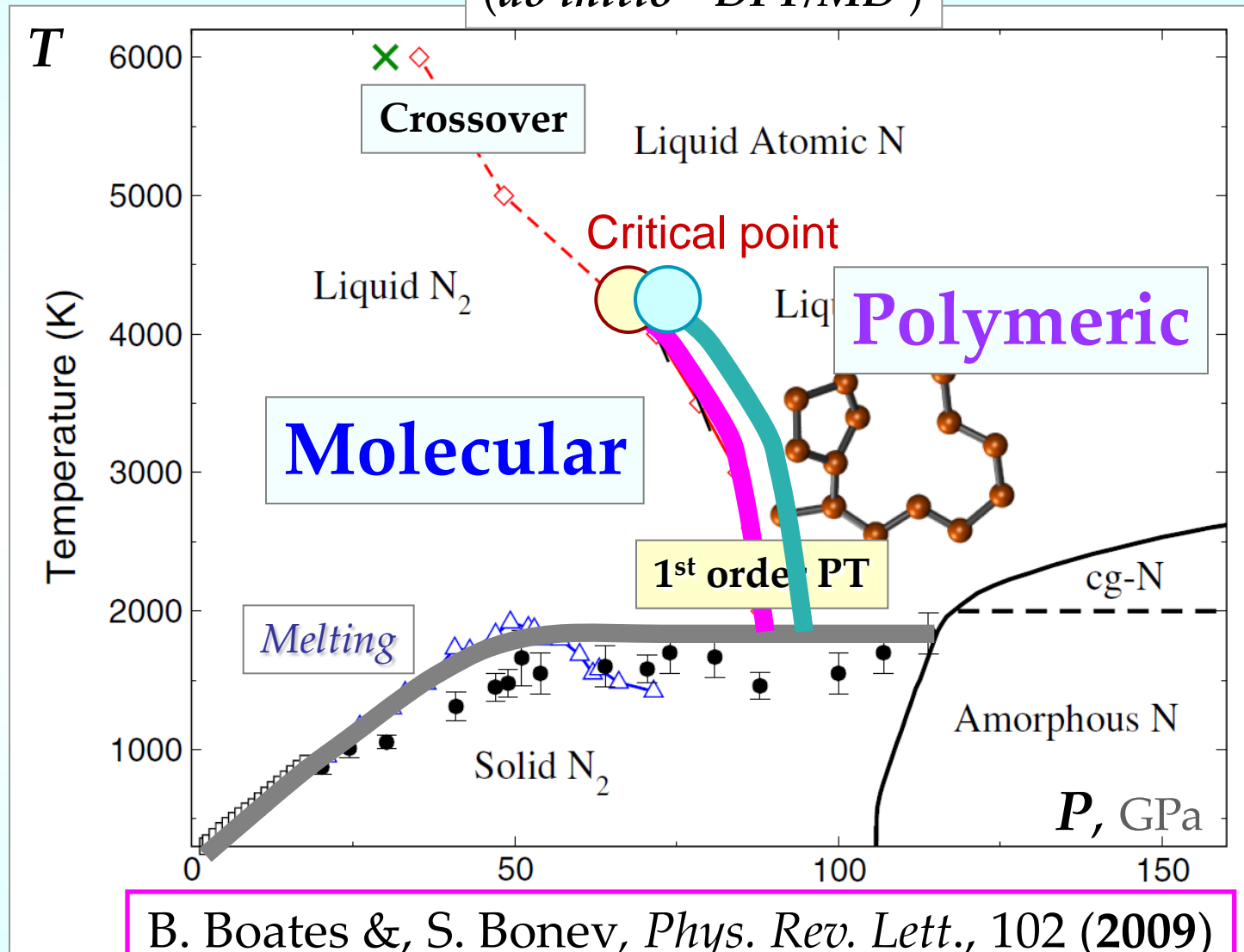
20 лет!

DFT/MD: Scandolo S. *PNAS* 100, (2003) // Bonev S., Militzer B., Galli G. *PRB* 69 (2004)
WPMD : Jakob B. *et al.* *PRE* (2007) // **CEIMC:** - Morales M. *et al.* *PNAS* 107, (2010)/
DFT/MD: Lorenzen W. *et al.* *PRB* (2010) // Tamblyn I. & Bonev S., *PRLett.* 104, (2010)

Entropic fluid-fluid phase transition in warm dense Nitrogen

(First principle approach) Driver & Militzer, *Phys.Rev.B* 93 (2016)

(*ab initio* - DFT/MD)



B. Boates & S. Bonev, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009)

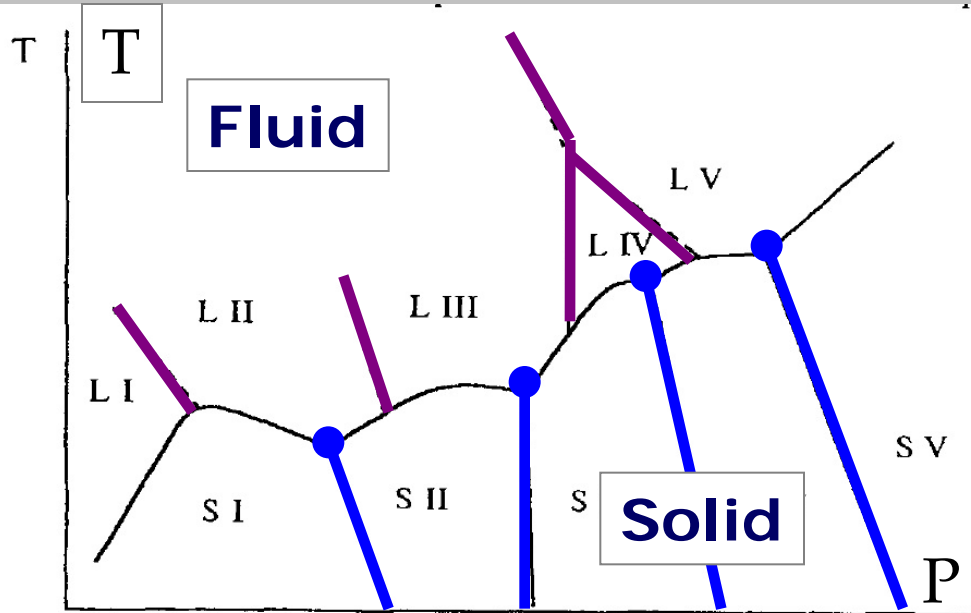
Driver & Militzer, *Phys. Rev. B*, 93 (2016)

**Такие же энтропийные фазовые переходы
ожидаются в модельных расчетах
в других молекулярных (планетарных) газах –
– метане, амиаке и др. в области мегабарных давлений**

Enthalpic and entropic phase transitions

Обобщенная фазовая диаграмма В.Бражкина

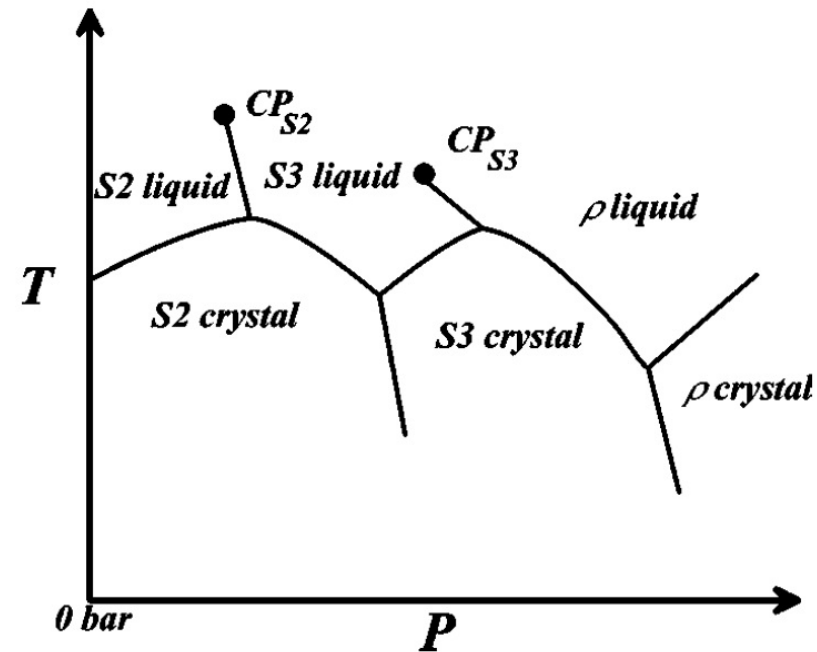
V. Brazhkin (1997)



Generalized P - T Phase Diagram

Brazhkin V., Popova S., Voloshin R.
High Pressure Research, 15:5, 267-305, (1997)
High-pressure transformations in simple melts

H. Tanaka (2000)



Hajime Tanaka // Phys. Rev. E, 62 (2000)
General view of a liquid-liquid phase transition

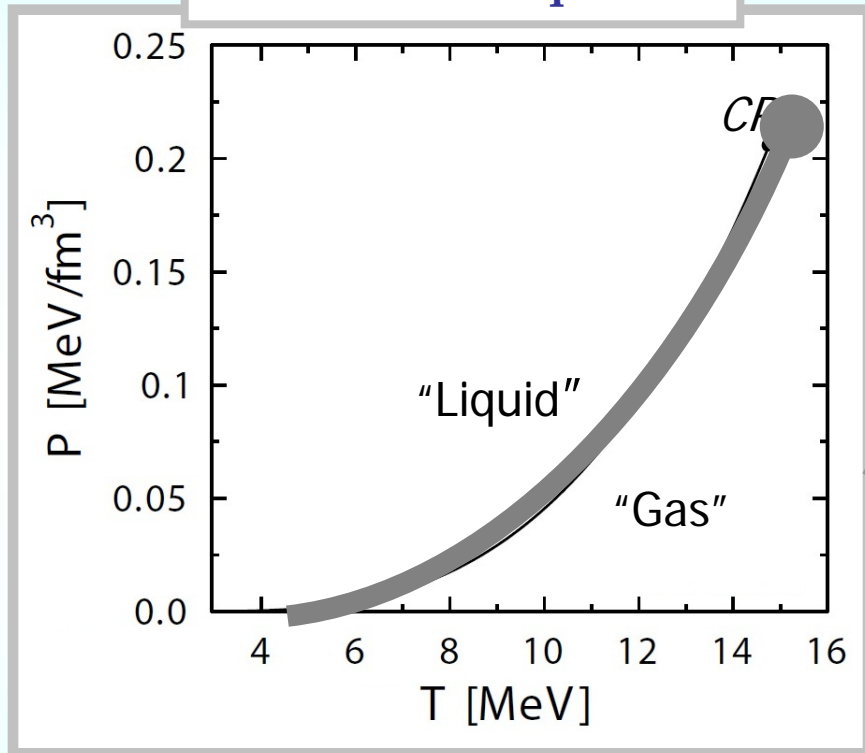
NB!

All fluid-fluid PTs and polymorphic PTs are ***Entropic!***

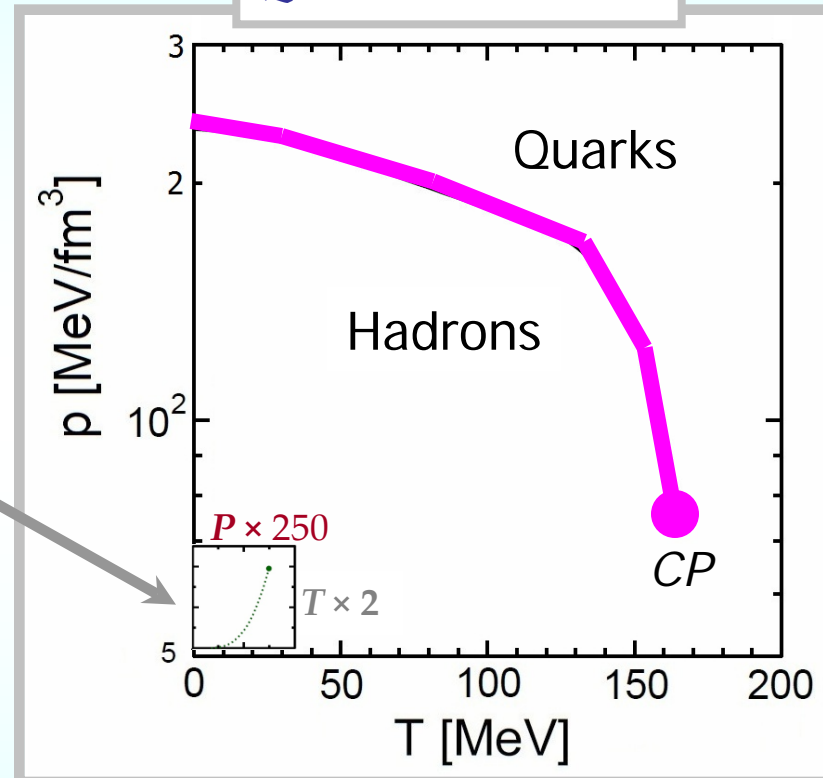
$P - T$ фазовая диаграмма в плотной ядерной материи

Приближение **Единого УРС** (есть критическая точка !)

Nuclear Gas-Liquid PT



Quark-Hadron PT



“Обычное” VdW-like поведение

(*enthalpic PT*)

Аномальное поведение: $(dP/dT)_{\text{binodal}} < 0$

(*entropic PT*)

Non-congruence of the nuclear liquid-gas and the deconfinement phase transitions

M.Hempel, V.Dexheimer, S.Schramm, I.Iosilevskiy // *Phys. Rev. C*, **88** (2013)

Резюме

**Энтропийные фазовые переходы
это не маргинальное исключение,
а общий случай!...**

Продолжение темы

Главное утверждение

Не столько сам энтропийный ФП, сколько более общий объект

- **Единая зона аномальной термодинамики /ATR/*** (“связка”)

(Комбинация *S-PT* с примыкающей к нему зоной аномальной,
но безразрывной термодинамики)

Заслуживает того, чтобы быть главным объектом изучения !

ATR* - Anomalous Thermodynamics Region

**ATR* = Это энтропийный ФП + примыкающая к нему область
регулярной (т.е. безразрывной) но аномальной термодинамики**

Область аномальной термодинамики (*замечательный объект !*)

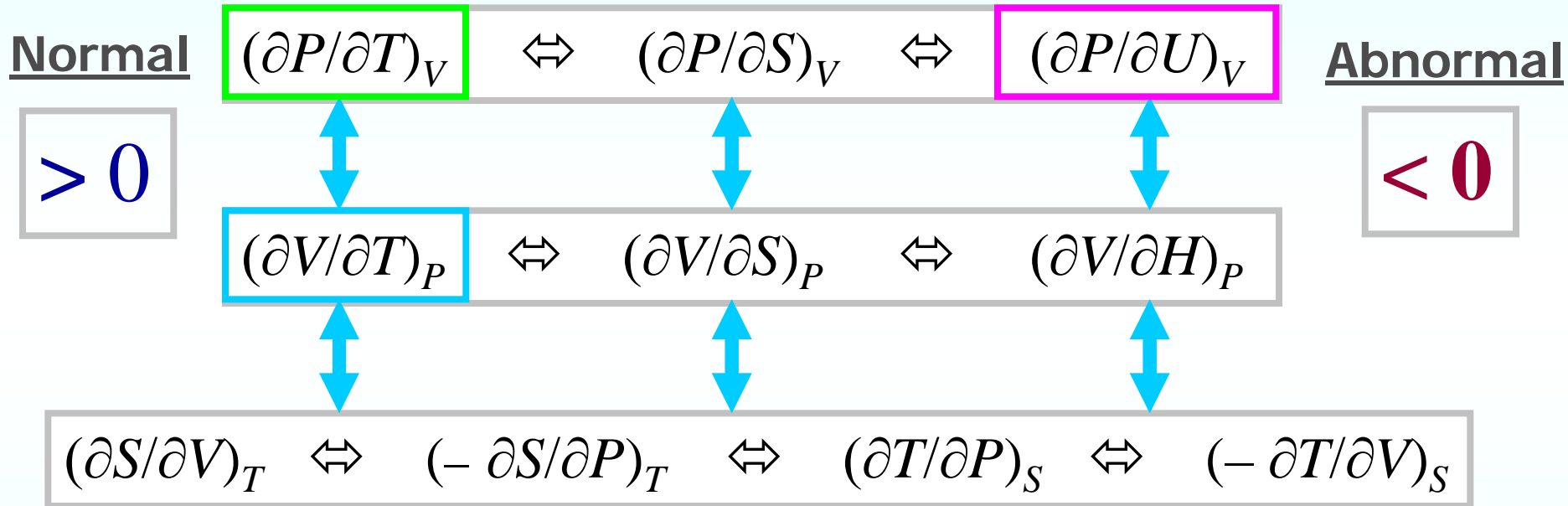
Одновременная **потеря положительности** большой группой вторых (перекрестных) **производных** термодинамического потенциала (*параметр Грюнайзена, коэффициент термического расширения..etc*)

Включает в себя другой замечательный объект
– **энтропийный** фазовый переход!
(*“делокализация давлением”*)

Включает в себя еще один замечательный объект
– **границу**, где эта группа перекрестных производных **одновременно равна нулю !**

Область аномальной термодинамики

Normally positive cross derivatives became *negative simultaneously!*



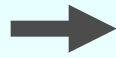
$(\partial P/\partial U)_V$ - thermodynamic Gruneizen parameter, $Gr \equiv V(\partial P/\partial U)_V$

$(\partial V/\partial T)_P$ - thermal expansion parameter, $\alpha_T \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$

$(\partial P/\partial T)_V$ - isochoric pressure-temperature, $P^{-1}(\partial P/\partial T)_V$

Anomalous thermodynamics *in* neighborhood of entropic phase transition -- (ATR-region)

$$(\partial P/\partial T)_V < 0$$



Abnormal order + crossing of isotherms !

$$(\partial P/\partial S)_V < 0$$



Abnormal order + crossing of isentropes !

$$= = \ll \gg = =$$



Shock adiabats go less steeper than isentropes !

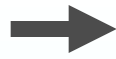
$$V(\partial P/\partial U)_V < 0$$



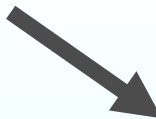
**Abnormal order + crossing of Hugoniot
(shock adiabats) !**

(Gruneizen)

$$(\partial T/\partial P)_S < 0$$



**Abnormal decreasing (increasing) temperature
under isentropic compression (expansion) !**



**Abnormal conditions of convective instability
!**

See e.g.

Hempel M., Heinemann O., Yudin A., Iosilevskiy I., Liebendoerfer M., Thielemann F.
Phys. Rev. D, 94 (2016)

A Hot Third Family of Compact Stars and the Possibility of Core-Collapse Supernova Explosions
J. Phys.: Conf. Ser. 861 (2017)

New aspects of the QCD phase transition in proto-neutron stars and CC Supernovae

**Каковы размеры
Зон Аномальной Термодинамики
сопряженных с
энтропийными фазовыми переходами
?**

- Они пренебрежимо малы

ИЛИ

- Они вполне заметны

ИЛИ

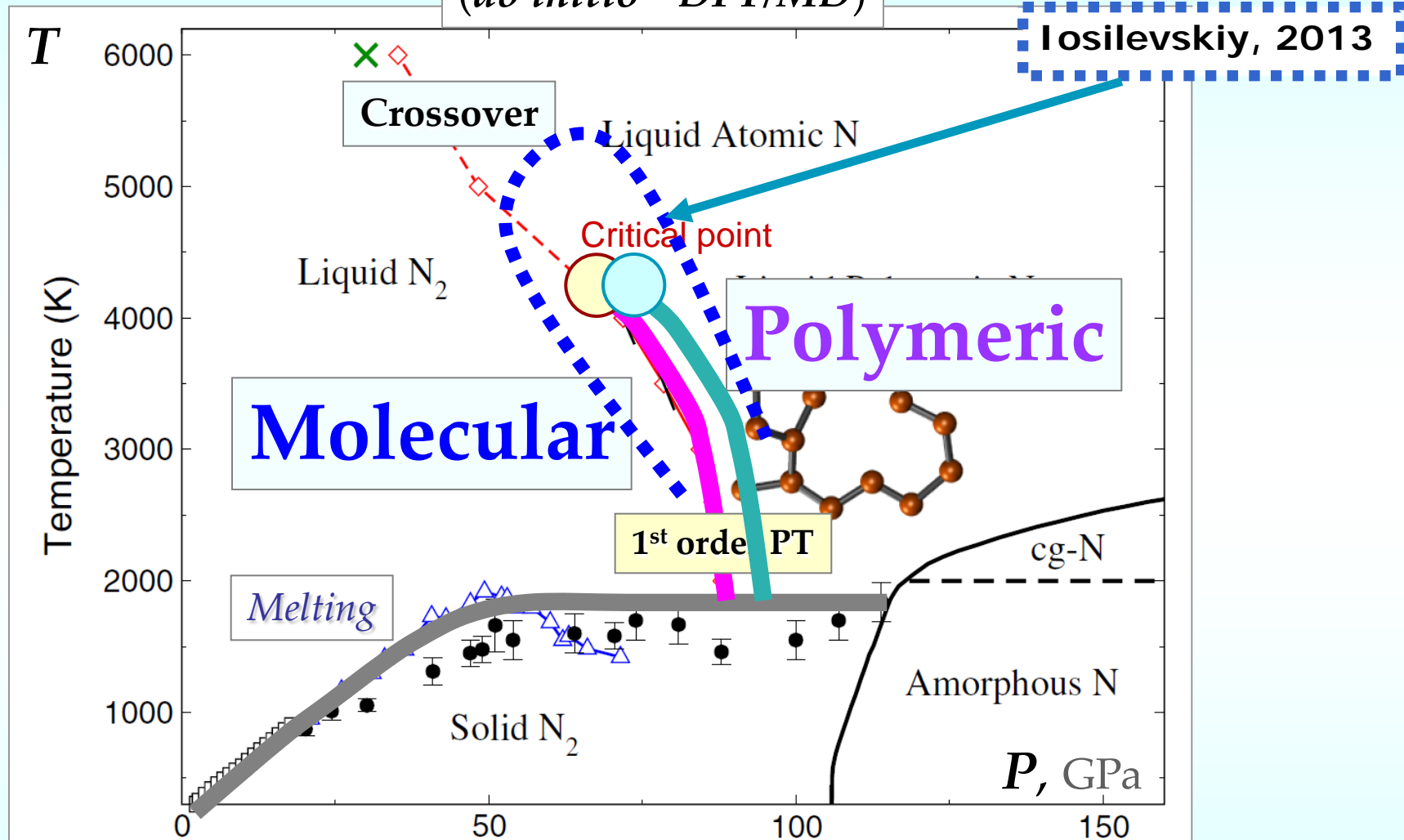
- Они весьма значительны

?

Entropic fluid-fluid phase transition in warm dense Nitrogen

(First principle approach) Driver & Militzer, *Phys.Rev.B* 93 (2016)

(*ab initio* - DFT/MD)

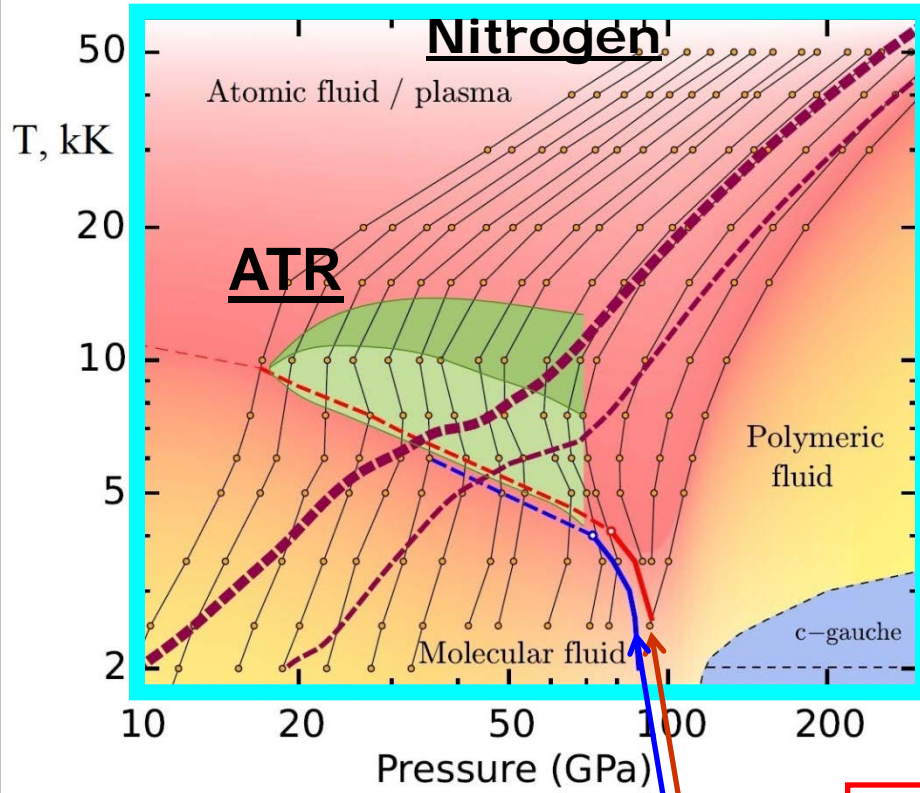


Каковы параметры зоны ATR в азоте ?

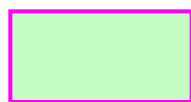
Driver & Militzer, *Phys. Rev. B*, 93 (2016)

Фазовая диаграмма плотного горячего азота

(*ab initio approach*) Driver & Militzer, *Phys.Rev.B* 93 (2016)



NB !



Зона Аномальной
Термодинамики (ATR)
 $(\partial P/\partial T)_V < 0$!

@ Зона ATR, примыкающая к крит-точке энтропийного ФП в плотном азоте – – **значительных размеров** !

@ У нас есть все основания ожидать наличия подобной **значительной зоны ATR** для энтропийного **кварк-адронного** фазового перехода !

2016
2009

● 1st order *fluid-fluid* phase transition
● $T_c = 4100$ K, $P_c = 78$ GPa

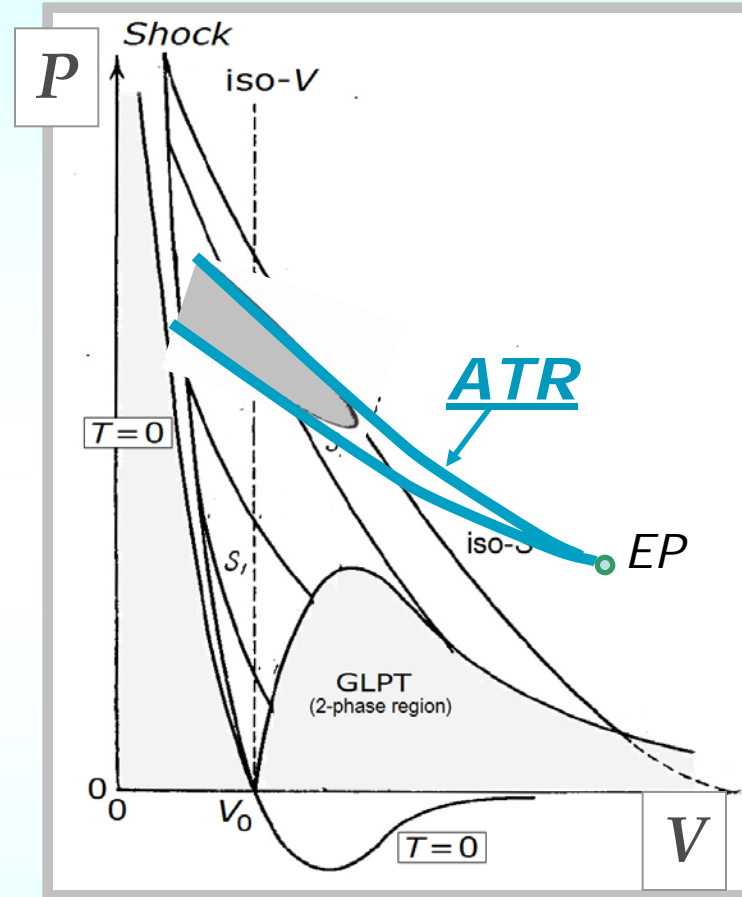
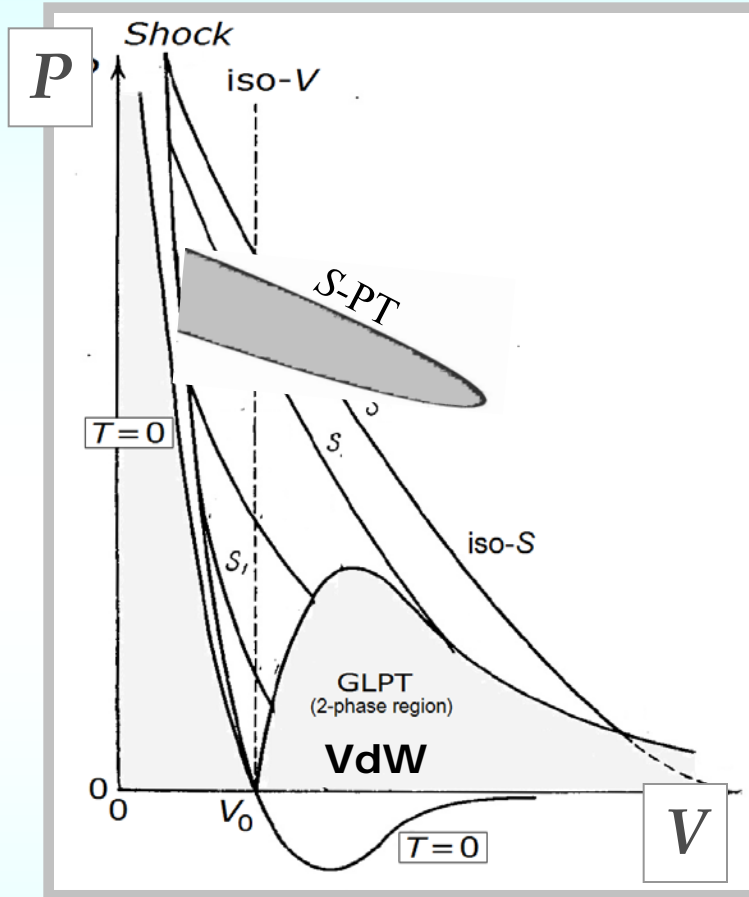
**Размеры Зоны Аномальной Термодинамики
могут быть достаточно велики !!**

Главное утверждение

Единая зона аномальной термодинамики /ATR/*^(“связка”)
Заслуживает того, чтобы быть главным объектом изучения !
=====

А как она выглядит?

Единая зона аномальной термодинамики (ATR)



NB!

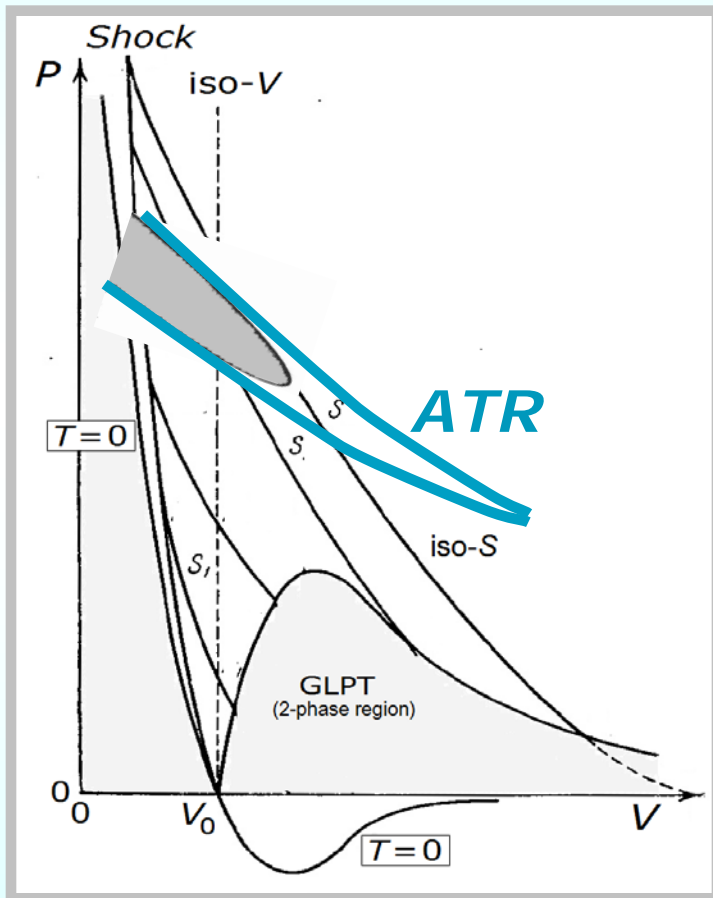
Энтропийный (S-PT) фазовый переход

Зона аномальной термодинамики (ATR)

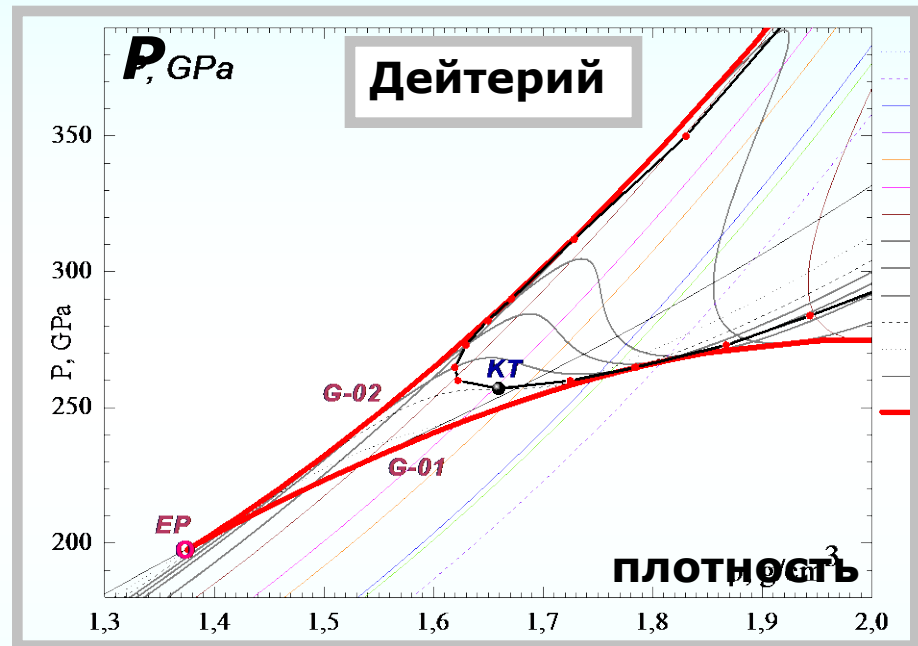
NB! **Концевая (не критическая!) точка (EP) – Каковы ее свойства?**

Единая зона аномальной термодинамики (в модельных расчетах / код SAHA)

P-V диаграмма



Диссоциативно-плазменный фазовый переход
Код SAHA (В.Грязнов, И.Иосилевский)



Границы зоны аномальной термодинамики

$$Gr \equiv V(\partial P / \partial U)_V = 0,$$

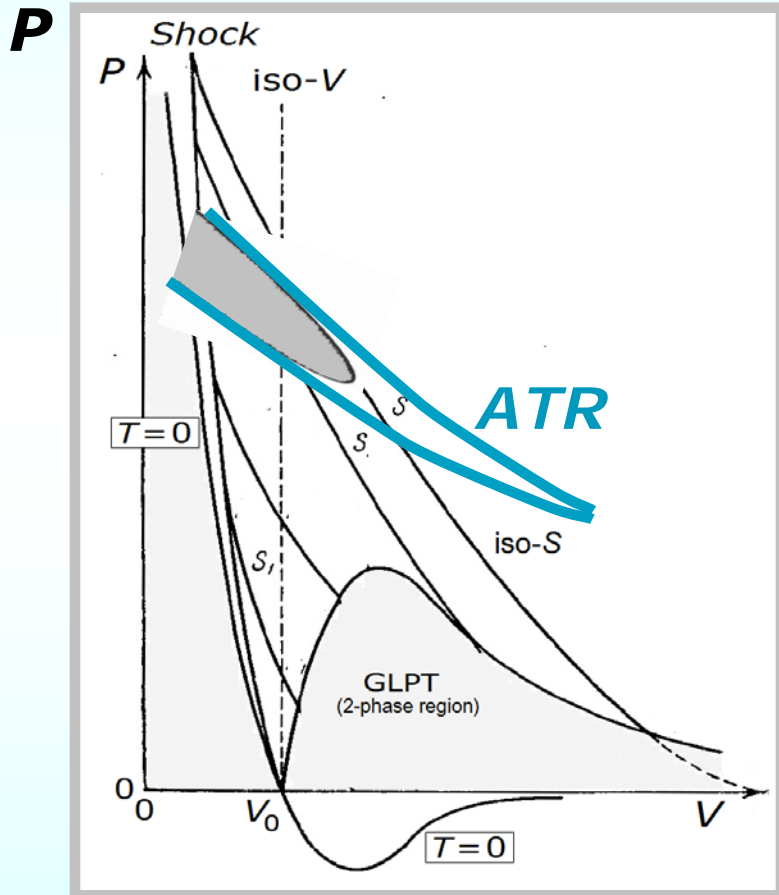
KT – аномальная (нижняя по давлению) критическая точка энтропийного фазового перехода;

EP - “Концевая” точка (“end point”) на границе зоны аномальной термодинамики;

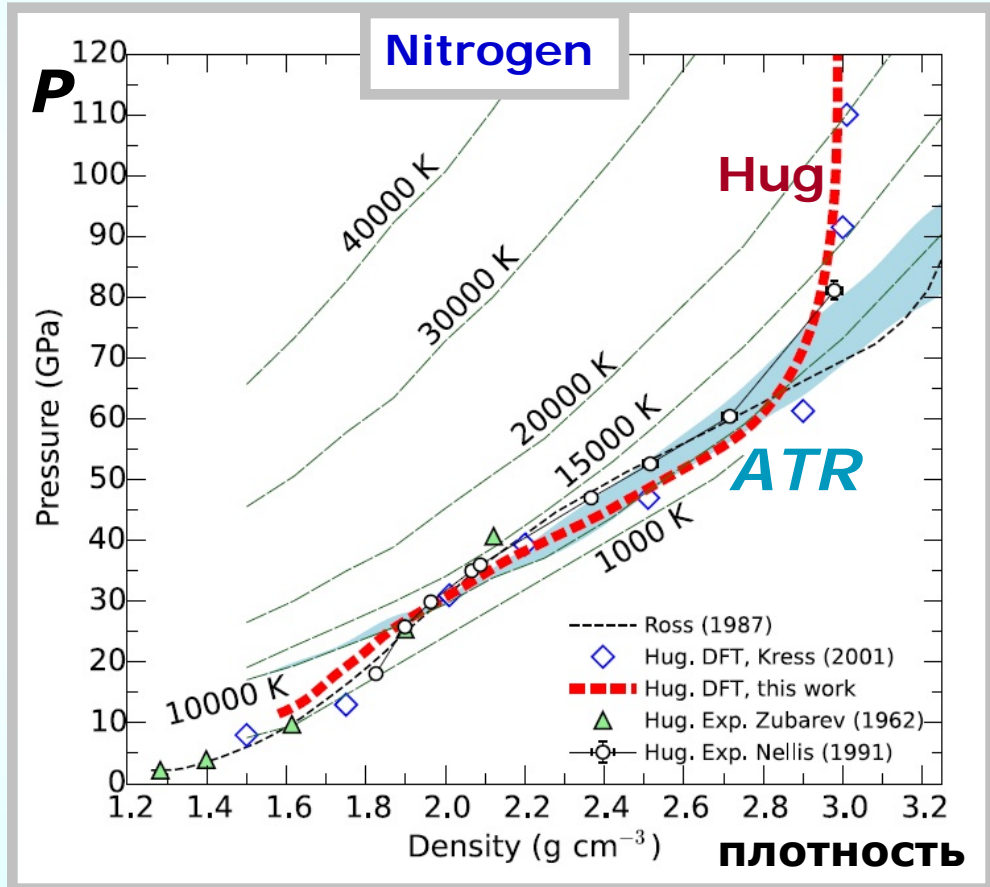
G-01 и **G-02** – нижняя и верхняя (по давлению) границы зоны аномальной термодинамики.

Единая зона аномальной термодинамики (в первопринципных расчетах / FPEOS)

P - V диаграмма

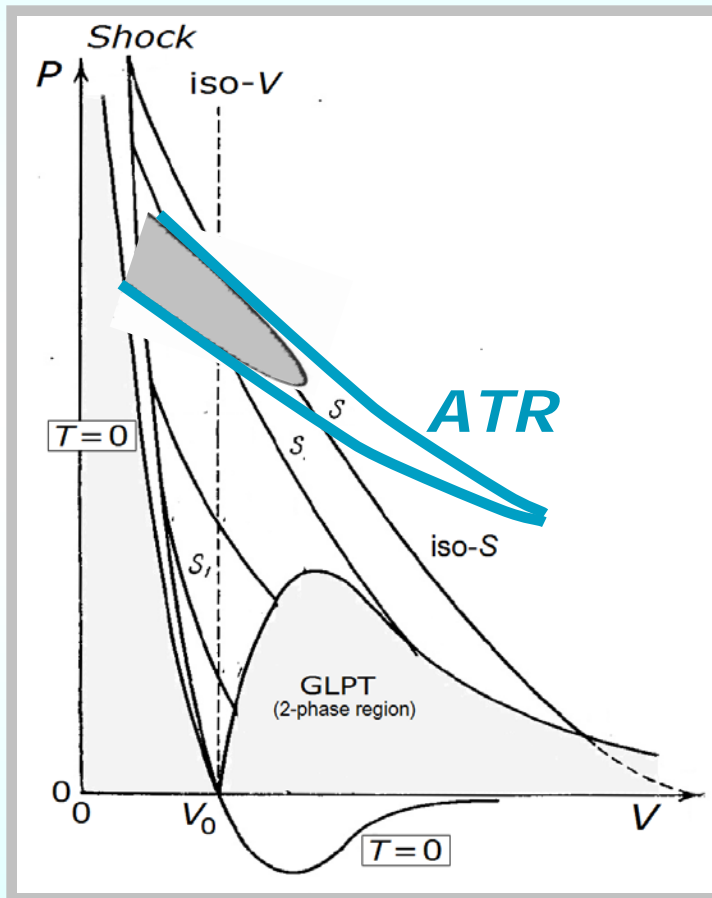


Зона аномальной термодинамики (ATR)
Первопринципный расчет (B.Militzer *et al.*)



(First principle approach)
Driver & Militzer, *Phys.Rev.B* 93 (2016)

Единая зона аномальной термодинамики (в чем её исключительность)



P-V диаграмма

Единый физический процесс
(драйвер) в этой зоне – это
принудительная делокализация
каких-то связанных комплексов
(пусть и энергозатратная)

Единая формальная особенность
структуры термодинамических
зависимостей в зоне **ATR**

это

Многослойная Структура
термодинамических поверхностей

$$T(P, V), S(P, V), U(P, V)$$

в $P - V$ плоскости

Единая зона аномальной термодинамики

(в чем её важность для физики экстремальных состояний)

Shock compression

Ientropic release

HIV

isochoric heating

Ientropic release

ATR

$T=0$

0

V_0

$T=0$

V

GLPT
(2-phase region)

Единый физический процесс
(драйвер) в этой зоне – это
принудительная делокализация
каких-то связанных комплексов
(пусть и энергозатратная)

Единая формальная особенность
структуры термодинамических
зависимостей в зоне ATR

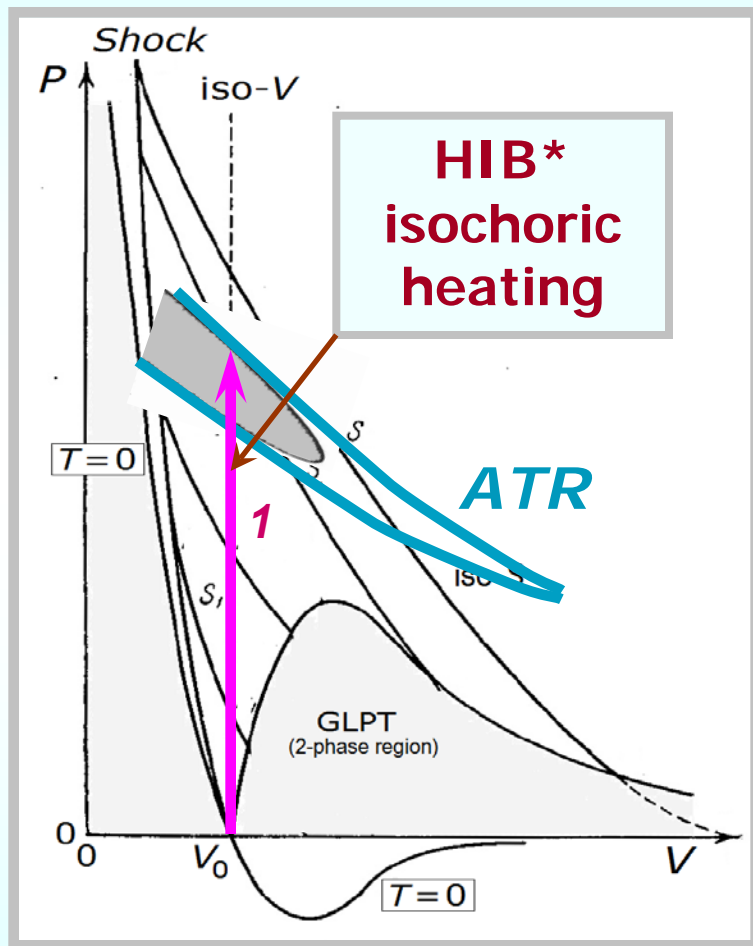
это

Многослойная Структура
термодинамических поверхностей

$T(P, V)$, $S(P, V)$, $U(P, V)$

NB! Особенности динамических траекторий при пересечении зоны аномальной термодинамики

Особенности изохорического нагрева при пересечении зоны аномальной термодинамики



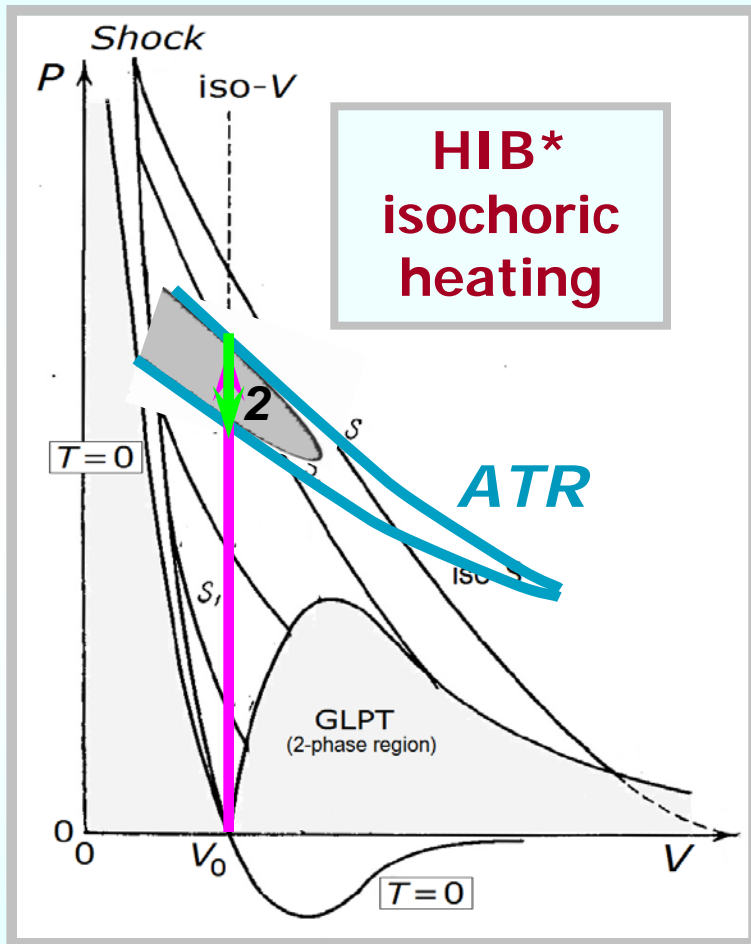
1 – Вверх по нижнему (“нормальному”) слою $T(P,V)$ – давление растет.

Аномальный ход давления в процессе тяжелоионного изохорического нагрева в зоне ATR

NB!

HIB* - Heavy Ion Beam

Особенности изохорического нагрева при пересечении зоны аномальной термодинамики



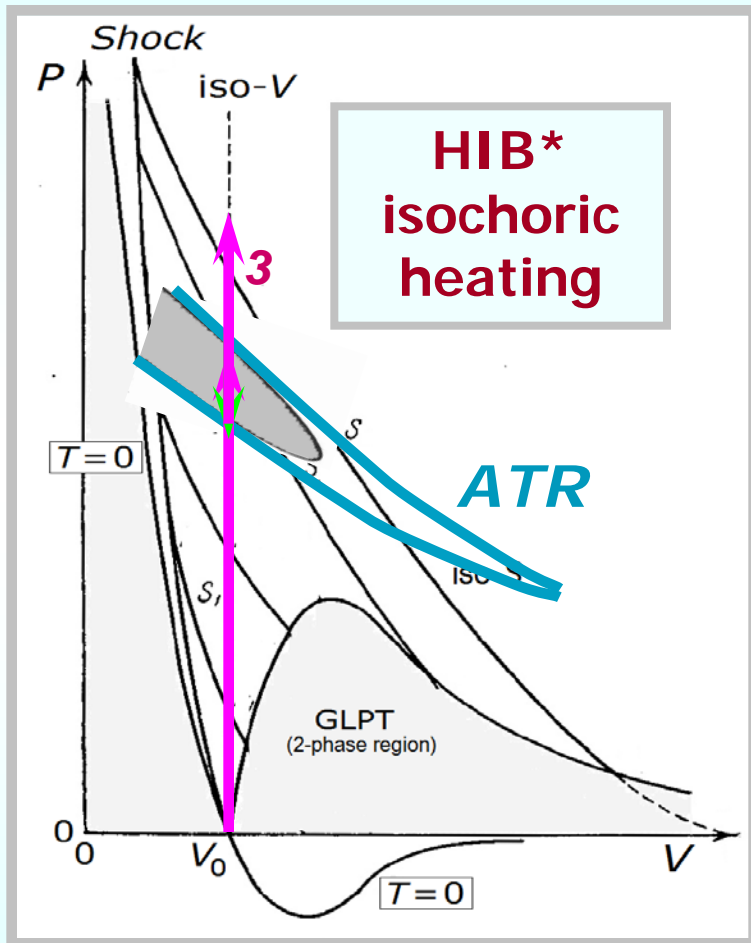
- 1 – **Вверх** по нижнему (“нормальному”) слою $T(P,V)$ – давление растет.
- 2 – **Вниз** по среднему (“аномальному”) слою $T(P,V)$ – давление падает (зона ATR)

Аномальный ход давления
в процессе тяжелоионного
изохорического нагрева в зоне ATR

NB!

HIB* - Heavy Ion Beam

Особенности изохорического нагрева при пересечении зоны аномальной термодинамики



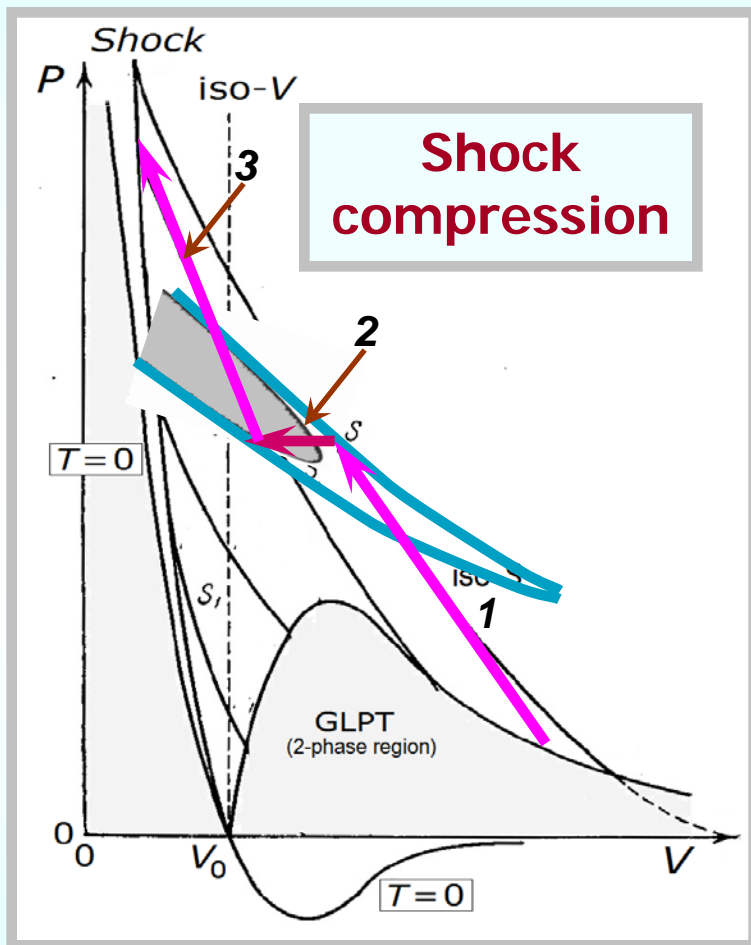
- 1 – **Вверх** по нижнему (“нормальному”) слою $T(P, V)$ – давление растет.
- 2 – **Вниз** по среднему (“аномальному”) слою $T(P, V)$ – давление падает (зона ATR)
- 3 – **Снова вверх** уже по верхнему слою $T(P, V)$ – давление снова растет.

Аномальный ход давления
в процессе тяжелоионного
изохорического нагрева в зоне ATR

NB!

HIB* - Heavy Ion Beam

Особенности ударного сжатия при пересечении зоны аномальной термодинамики



**Shock
compression**

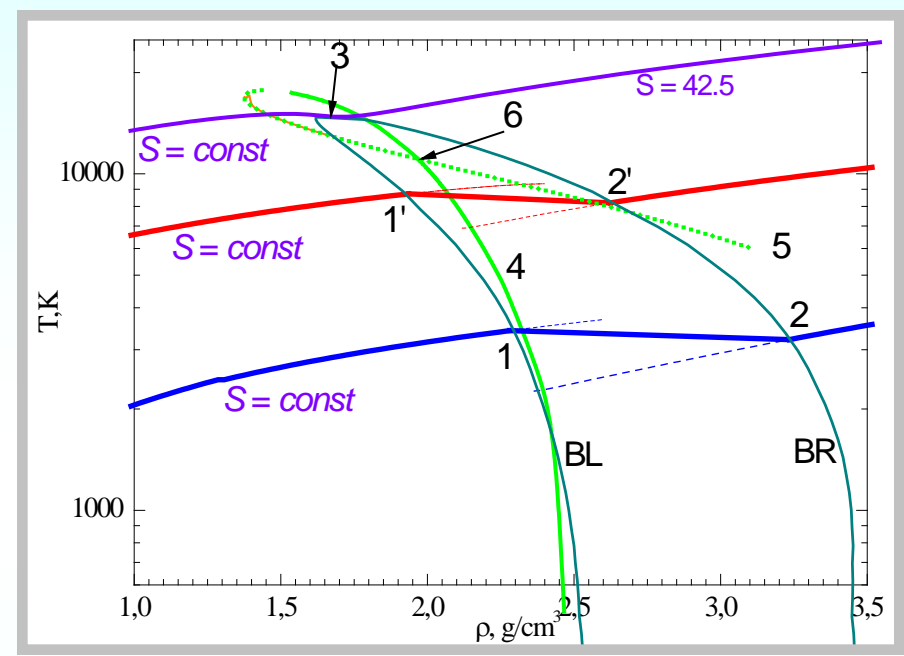
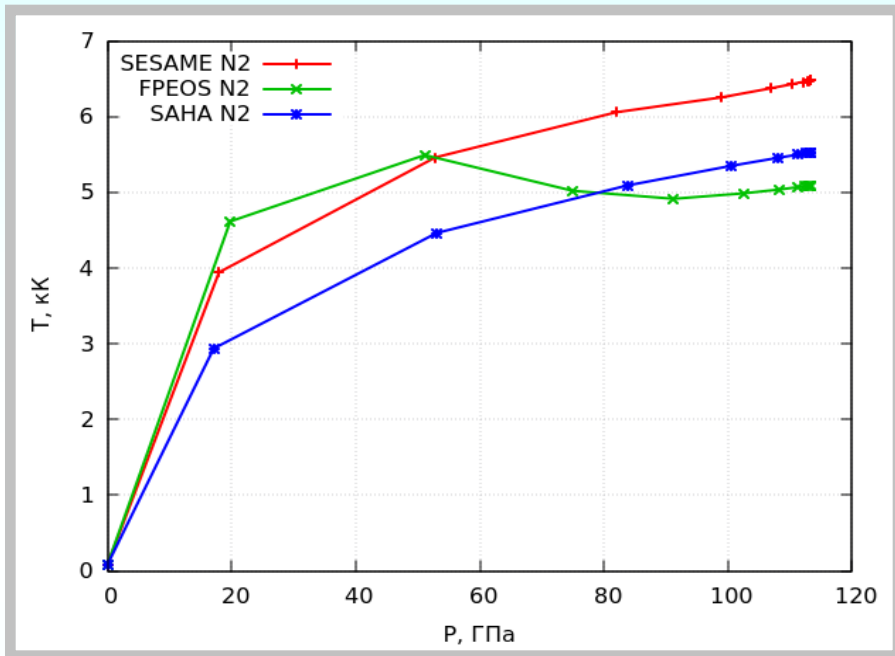
- 1 – Вверх по нижнему (“нормальному”) слою $U(P, V)$ – давление резко растет.
- 2 – Влево по среднему (“аномальному”) слою $U(P, V)$ – давление слабо растет (зона ATR) а температура падает – **“ударное охлаждение”** !
- 3 – Круто вверх по верхнему слою $U(P, V)$ – давление резко растет.

NB !

Аномальное
“Ударное охлаждение” в
зоне ATR

Аномальный ход
ударного сжатия в зоне ATR

Моделирование аномального ударного и изэнтропического охлаждения в плотной плазме азота на основе термодинамического кода SAHA (В.К.Грязнов) и гидродинамического кода ИПХФ РАН (А.В.Шутов)

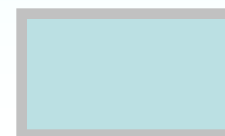
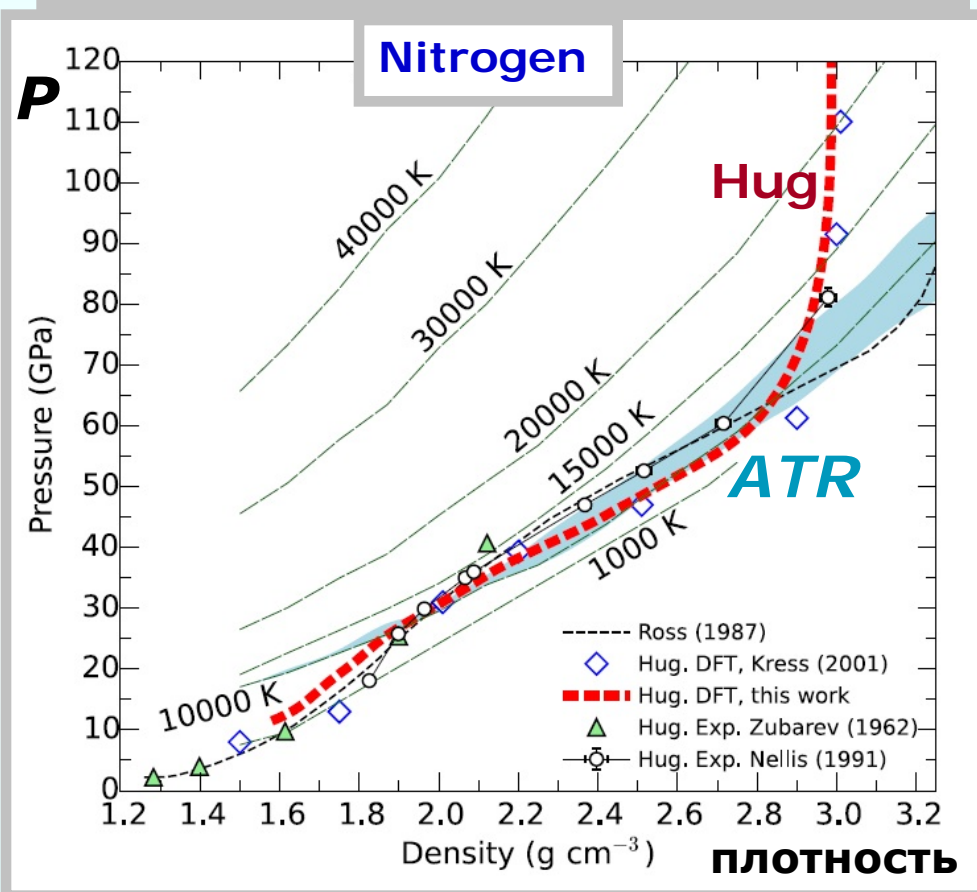


Аномальное охлаждение вещества в процессе ударного сжатия азота при пересечении зоны аномальной термодинамики (ATR) (“Ударное охлаждение”)
 Режим квазиизэнтропического сжатия в процессе реверберации серии ударных сжатий в экспериментах ИПХФ РАН

Аномальное охлаждение вещества в процессе изэнтропического сжатия дейтерия при пересечении зоны аномальной термодинамики (ATR) (“Изо-S охлаждение”)
 Участки 1-2, 1'-2' – двухфазная обл. Участок 3 – зона регулярной (безразрывной) но аномальной термодинамики

Ударная адиабата пересекает зону аномальной термодинамики плотной плазмы азота (“Первопринципный” УРС FPEOS)

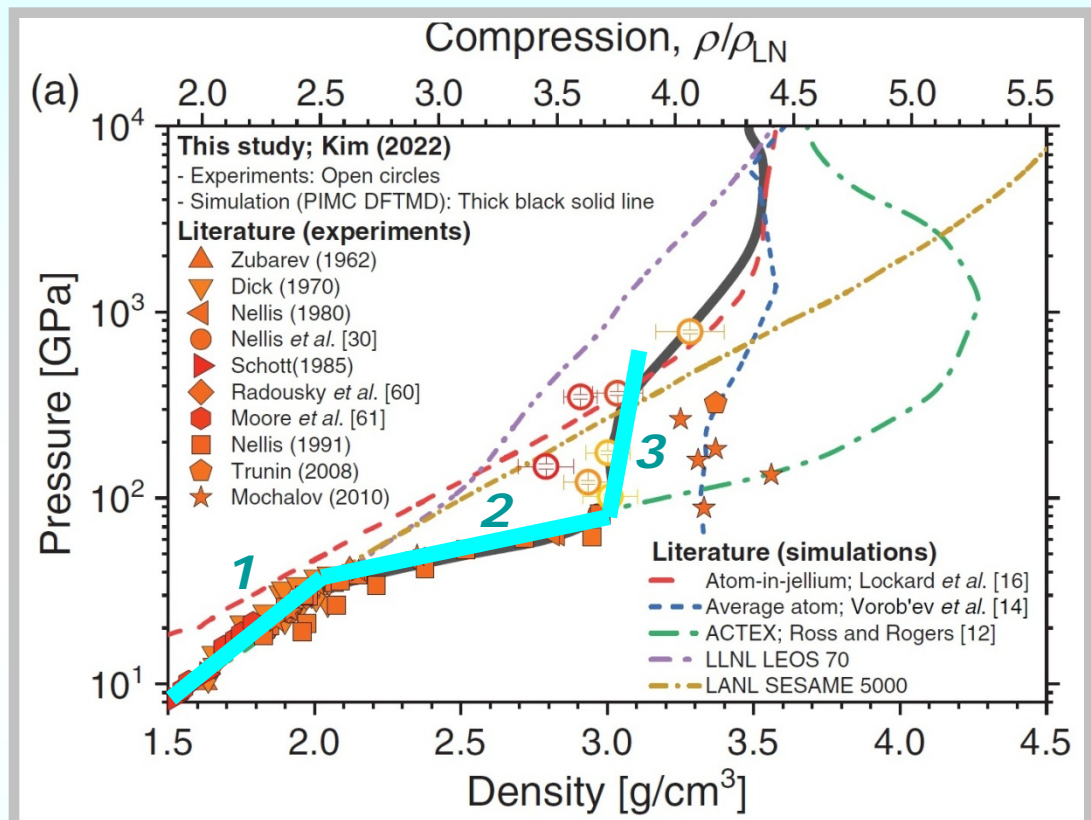
Зона аномальной термодинамики (ATR)
Первопринципный расчет (B.Militzer *et al.*)



ATR

(*First principle approach*)
Driver & Militzer, *Phys.Rev.B* 93 (2016)

Ударная адиабата пересекает зону аномальной термодинамики плотной плазмы азота (“Первопринципный” УРС FPEOS)

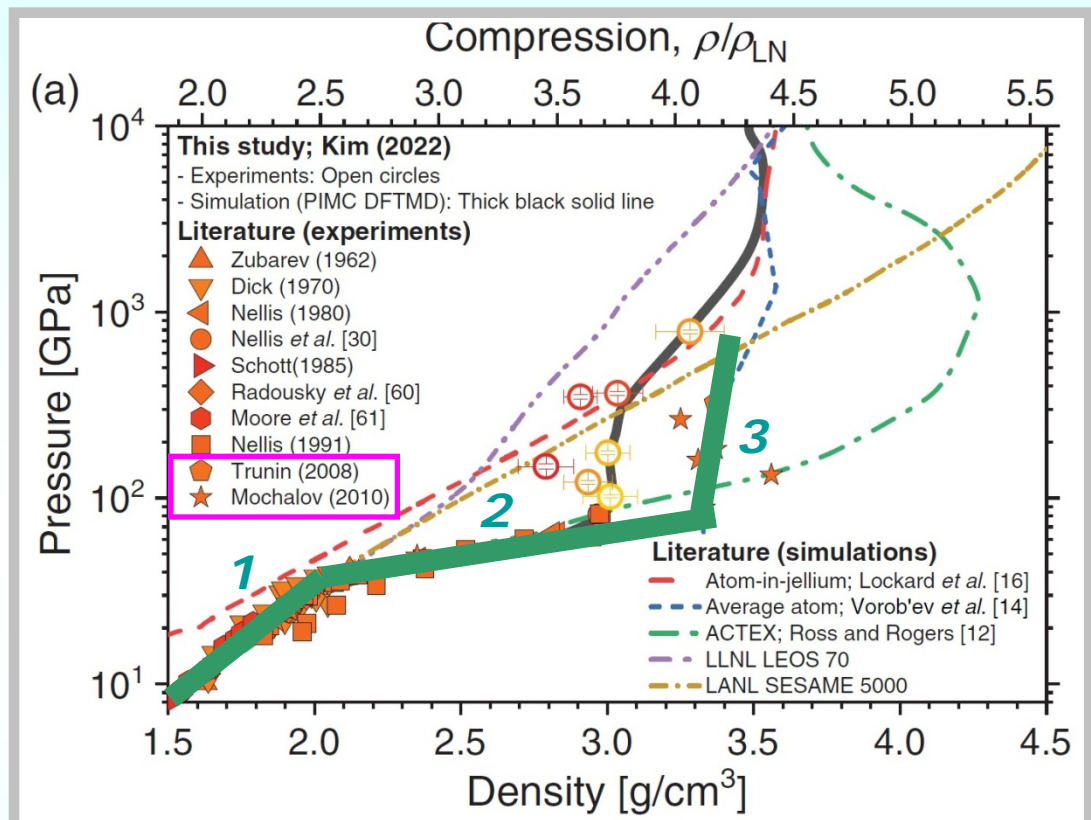


Shock pressure versus density of nitrogen.

Kim Y-J., Militzer B., Boates B., Bonev S., Celliers P., Collins G., Driver K., Fratanduono D., Hamel S., Jeanloz R., Rygg R., Swift D., Eggert J., and Millot M.
Phys. Rev. Lett. **129**, 015701 (2022)

- 1 – норм.
- 2 – ATR
- 3 – норм.

Ударная адиабата пересекает зону аномальной термодинамики плотной плазмы азота (Эксперимент ВНИИЭФ (Саров 2010-2022))



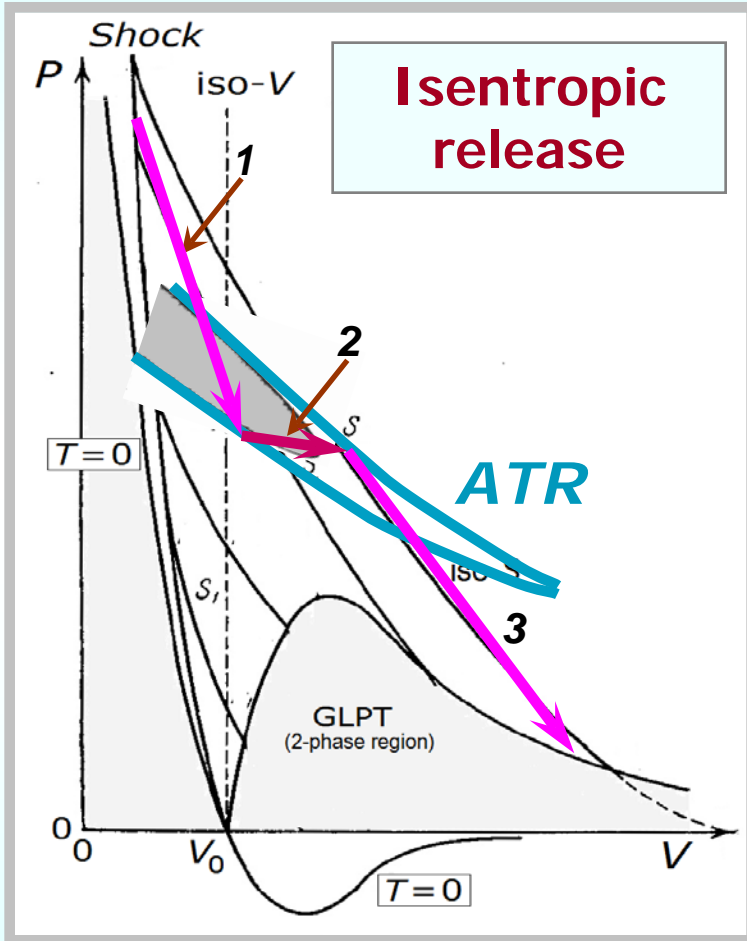
Shock pressure versus density of nitrogen.

Kim Y-J., Militzer B., Boates B., Bonev S., Celliers P., Collins G., Driver K., Fratanduono D., Hamel S., Jeanloz R., Rygg R., Swift D., Eggert J., and Millot M.
Phys. Rev. Lett. **129**, 015701 (2022)

1 – норм.
 2 – ATR
 3 – норм.

Эксперимент ВНИИЭФ (Саров 2010 -2022) – участки 1, 2, 3

Особенности изоэнтропического расширения при пересечении зоны аномальной термодинамики



- 1 – Вниз по верхнему (“нормальному”) слою $U(P, V)$ – давление резко падает
- 2 – Вправо по среднему (“аномальному”) слою $U(P, V)$ – давление слабо падает (зона ATR) а температура растет – **– нагрев при изо- S расширении!**
- 3 – Вниз по нижнему (“нормальному”) слою $U(P, V)$ – давление снова падает

Аномальный нагрев при изоэнтропическом расширении в зоне ATR

NB!

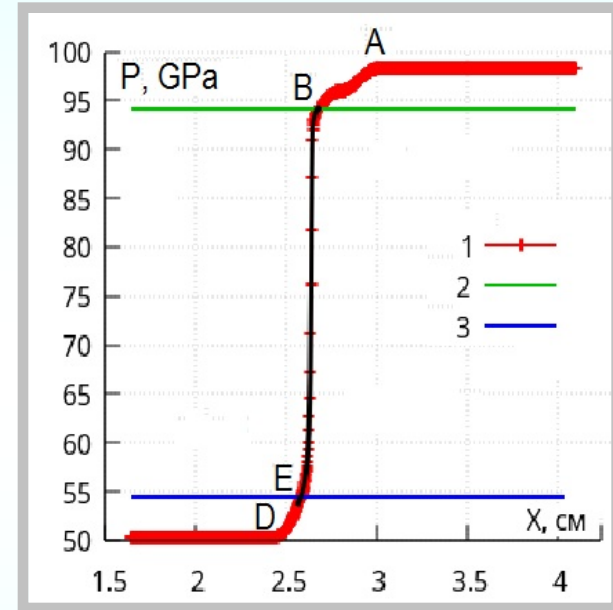
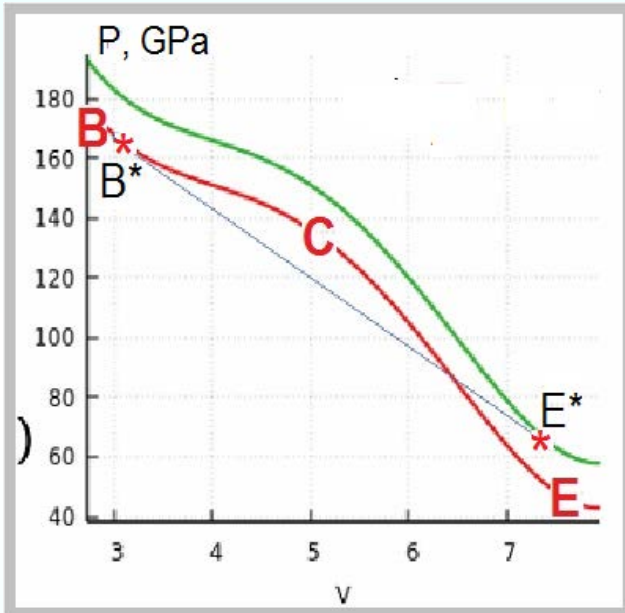
Простой (одноволновой) режим изоэнтропического расширения гидродинамически неустойчив для изоэнтропы с таким “зигзагом” (нарушение условия Бете – Вейля)

NB!

Аномальный ход изоэнтропического разлета в зоне ATR

Моделирование аномалий гидродинамики динамических процессов в плотной плазме азота на основе гидродинамического кода ИПХФ РАН

Ударная волна адиабатической “разгрузки” в зоне аномальной термодинамики плотной плазмы азота (УРС FPEOS)



Участок **BCE** – гидродинамически неустойчивая ветвь “одноволнового” изоэнтропического расширения.
Прямая B*E* - скачок разрежения в комбинированном (“*трехволновом*”) режиме (*Изо-S* \leftrightarrow *Шок* \leftrightarrow *Изо-S*)

Участки **AB*** и **E*D** – изоэнтропическое расширение
Прямая B*E* - скачок разрежения в комбинированном (“*трехволновом*”) режиме (*Изо-S* \leftrightarrow *Шок* \leftrightarrow *Изо-S*)

[*] Зельдович Я.Б. О возможности существования скачка разрежения. ЖЭТФ 16 (1946)

Основные утверждения

Главная физическая особенность термодинамики объединенных зон ATR – это единый физический механизм, являющийся “двигателем” (драйвером) резкого изменения термодинамики вещества в зонах ATR – принудительный, “развал” каких-либо связанных комплексов (“делокализация давлением”).

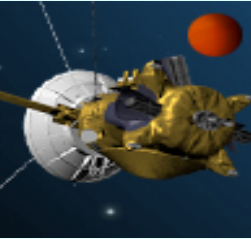
Главная формально-геометрическая особенность объединенных зон ATR – это многослойность термодинамических поверхностей: – $T(P, V)$, $S(P, V)$ и $U(P, V)$ (температура, энтропия и внутренняя энергия).

Основным следствием этой многослойности поверхностей $T(P, V)$, $S(P, V)$ и $U(P, V)$ является аномальный (“возвратный”) характер пересечения зоны ATR динамическими траекториями экстремального сжатия и разрежения (ударного и изоэнтропического)

В свою очередь основным следствием указанного “возвратного” хода является возможность гидродинамической неустойчивости простых (“одноволновых”) режимов процессов ударного и изэнтропического сжатия и разрежения вещества.

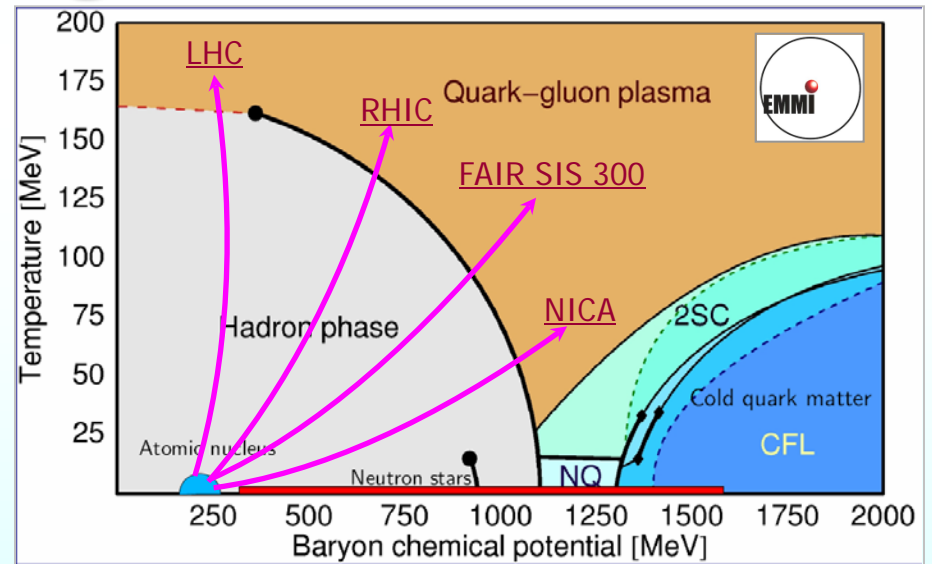
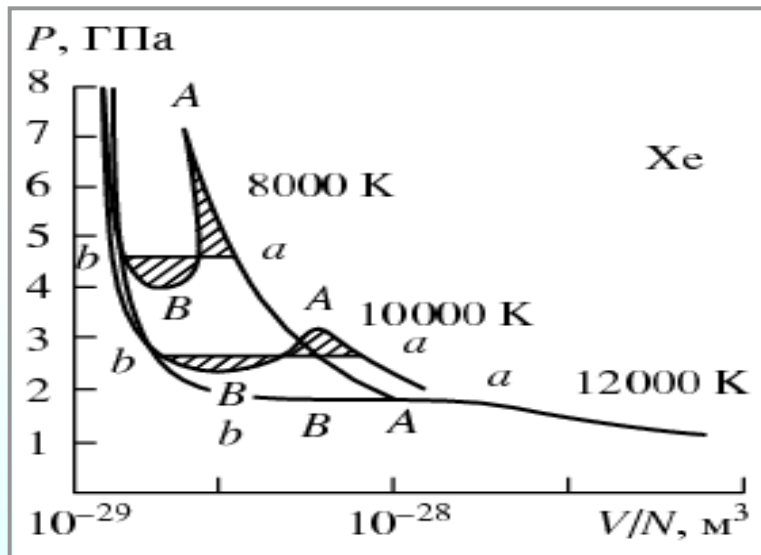
Cassini-Huygens

MISSION TO SATURN & TITAN



Features of entropic phase transitions in cosmic matter and in the laboratory

Thank you!



Support:

RAS Scientific Program “Physics of Extreme States of Matter”

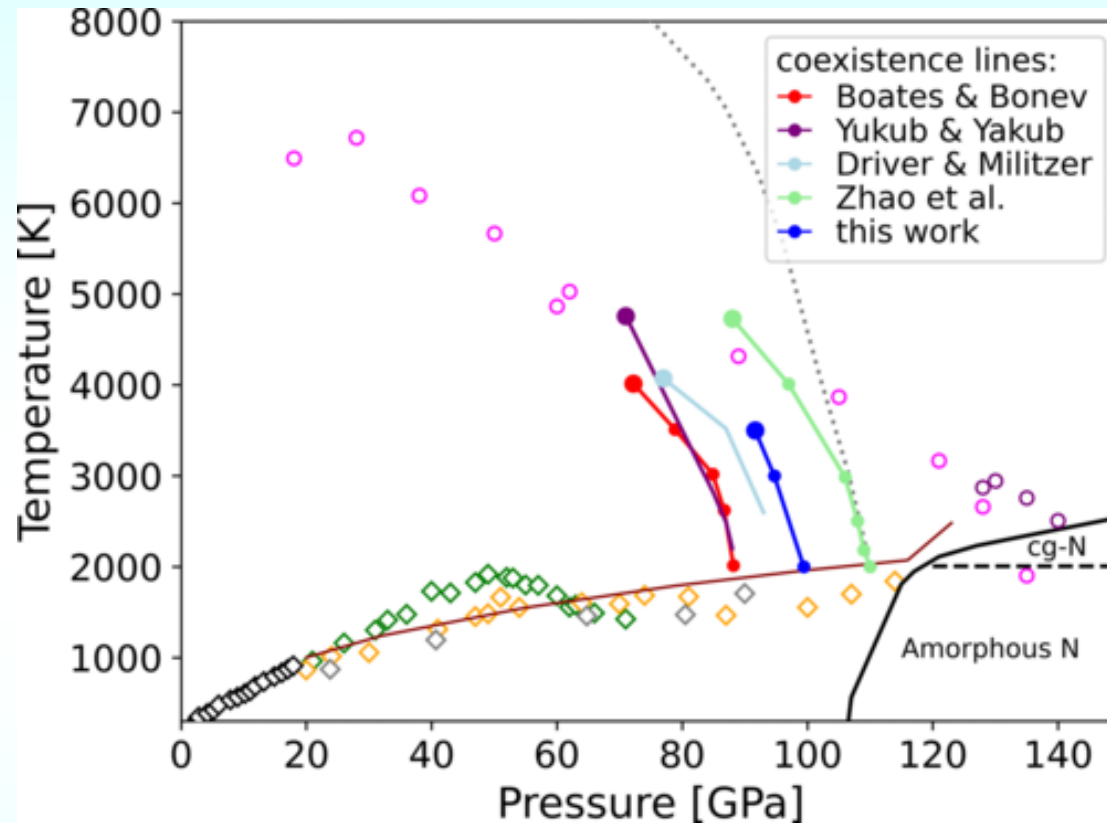
*“Не говори с тоской – их нет,
но с благодарностью – были!...”*



Андрей Н. Старостин и Владимир Е. Фортов (NPP – 2019)

Entropic fluid-fluid phase transition in warm dense Nitrogen

(A. Bergermann & R. Redmer *Phys.Rev.B* **108** (2023))



Phase diagram of nitrogen according to Boates and Bonev [3]. Our prediction for the LL-PT (blue line) is compared with that of Boates and Bonev [3] (red line), Yakub and Yakub [56] (purple line), Driver and Militzer [5] (light blue line), and Zhao *et al.* [9] (light green line). Magenta (violet) circles indicate the onset of absorption (reflection) observed in laser-heated DAC experiments [6]. The dotted line represents the phase boundary as predicted by the chemical model of Ross and Rogers [62].

End