

ОСОБЕННОСТИ ЭКРАНИРОВКИ МАКРОЗАРЯДОВ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЕ

И. А. Мартынова, И. Л. Иосилевский, А. А. Шагайда

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Введение

Проблема фазовых переходов в равновесной высоко-несимметричной комплексной плазме как системе макро- и микроионов изучается теоретически и экспериментально уже достаточно долгое время. Это сопровождается рассмотрением большого количества упрощенных моделей кулоновских систем. В данной работе рассматриваются равновесные электронейтральные двух- (+Z, -1), (-Z, +1) или трехкомпонентные (+Z, -1, +1), (-Z, -1, +1) высокоасимметричные системы классических макро- и микроионов с фиксированными зарядовыми числами $Z \gg 1$. Таким образом, изучаются следующие идеализации моделей комплексной плазмы:

(А) – современная электроразрядная пылевая плазма, лишь частично равновесная, искусственно удерживаемая полем ловушки и, как правило, с раздельными температурами макроионов (T_z) и микроионов (электронов и положительных микроионов с температурами T_e и T_i соответственно) ($Z \sim 102-103$, $T_e \neq T_i \neq T_z$) [1];

(В) – термически ионизованная равновесная КДФ-плазма продуктов сгорания или плотных («капельных») насыщенных паров щелочных металлов, активно изучавшихся в конце 70-х и начале 80-х годов ($Z \approx \text{const}$, $Z \sim 10-103$, $T_e = T_z$) [2];

(С) – полностью равновесная коллоидная плазма высокозаряженных макромолекул в жидкой фазе при комнатных температурах ($T_e = T_i = T_z$) (см., напр., [3]);

(D) – полностью равновесная атмосферная пылевая плазма серебристых облаков ($Z \sim 1-100$) [4].

В качестве базовой модели для сравнения выбрана

(Е) – однокомпонентная система зарядов Z с потенциалом Юкавы с фиксированным радиусом экранирования (см. [5]).

Общепринятым упрощением является переход от двух- и трехкомпонентной кулоновских систем с дальнедействующим кулоновским потенциалом взаимодействия, зависящим только от расстояния, к однокомпонентной системе макроионов с эффективным экранированным короткодействующим потенциалом в форме потенциала Юкавы. Здесь V_{ij} – кулоновский потенциал, Φ – потенциал Юкавы, r_D – дебаевский радиус, n_z – концентрация макроионов, n_e – концентрация электронов, n_i – концентрация положительных микроионов, a – радиус Вигнера-Зейтца.

$$V_{ij} = Z_i Z_j / r \quad (1)$$

$$\Phi(r|T_e, T_i, n_e, n_i) = \frac{(Ze)^2}{r} \exp(-r/r_D) \quad (2)$$

$$r_D = \left(\frac{4\pi e^2 n_e}{kT_e} + \frac{4\pi q_i^2 n_i}{kT_i} \right)^{-1/2},$$

Наиболее полной диаграммой, описывающей фазовые состояния классической равновесной системы с дебаевским потенциалом в форме потенциала Юкавы, является диаграмма, построенная в 1997 в работе [6] в переменных $\kappa - \Gamma$ (κ – структурный параметр, Γ – параметр неидеальности)

$$\kappa = \frac{a}{r_D}, \quad \Gamma = \frac{(Ze)^2}{akT}, \quad a = (3/4\pi n_Z)^{-1/3}, \quad (3)$$

где a – радиус Вигнера-Зейтца, r_D – дебаевский радиус, k – константа Больцмана.

$$r_D = \left(\frac{e^2 n_i}{kT_i} + \frac{e^2 n_e}{kT_e} \right)^{-1/2}. \quad (4)$$

Диаграмма получена методами прямого численного моделирования и содержит границы трех фазовых состояний дебаевской системы с дебаевским потенциалом: жидкость, кристалла бсс и кристалла фсс (см. рис. 5 в [6]).

Проблема термодинамической устойчивости

В настоящее время существует неопределенность в точном определении термодинамической роли фона микроионов среди различных групп авто-ров. Давление в работах [6–9] определяется через производную свободной энергии:

$$p = n_Z \left(\frac{\partial f}{\partial n_Z} \right)_T, \quad (5)$$

причем

$$p = \frac{PV}{N_Z kT_Z}, \quad f = \frac{F}{N_Z kT_Z}, \quad u = \frac{U}{N_Z kT_Z}. \quad (6)$$

Введем обозначения: P_{tot} – полное давление в рассматриваемой системе, $P_{ideal} = n_z kT_z + n_e kT_e + n_i kT_i$, P_{ex} – неидеальная часть давления (так назы-

ваемое избыточное давление), N_Z – число положительных макроионов, тогда

$$P_{tot} = P_{ideal} + P_{ex}. \quad (7)$$

В настоящее время существует как минимум два варианта расчета P_{ex} в многокомпонентной кулоновской системе [6–8] и [9]. В них различается понимание термодинамической роли фона (в [6–8] фон (т. е. микроионы) считается сжимаемым, а в [9] – нет. Хорошей моделью для сравнения является давно и хорошо изученная модель однокомпонентной плазмы ОСР на сжимаемом нейтрализующем фоне зарядов противоположного знака [5]. В работах [7] и [9] приведены графики зависимостей неидеальной части давления во флюиде от параметра Γ при постоянных значениях κ . Неожиданным является тот факт, что кривые не только при возрастании κ расходятся от кривой ОСР у разных авторов в противоположные стороны, но и при $\kappa = 0$ не совпадают (см. [10])! Для более ясного понимания читателя следует отметить, что данные зависимости взяты непосредственно из статей [7, 9] и изображены в данной работе на одном графике вместе с аппроксимацией указанной зависимости для модели ОСР. Все это опять же приводит к мысли о различном определении термодинамической роли фона, а, следовательно, различном понимании понятия давления в системе.

При построении зависимостей неидеальной части давления во флюиде от параметра неидеальности Γ , например, на границе плавления так же получается расхождение в значениях давления во флюиде на границе плавления [10]. Стоит отметить, что при $\Gamma = 175$ ($\kappa = 0$) все три кривые не сходятся в одной точке, что еще раз подтверждает то, что у различных групп авторов нет единого понимания полного давления системы, что с большой долей вероятности вызвано различным пониманием термодинамической роли нейтрализующего фона. Более того, неидеальная часть давления принимает огромные отрицательные значения. Таким образом, полное давление во флюиде с ростом значения параметра Γ становится отрицательным, а еще раньше становится отрицательной полная сжимаемость $(\partial P_{fluid} / \partial n)_T$ [11]! Для $Z = 1000$:

$$\left(\partial P_{fluid} / \partial n\right)_T < 0 \text{ при } \Gamma > 967 (\kappa > 2,76),$$

$$P_{fluid} / n_z kT < 0 \text{ при } \Gamma > 1295 (\kappa > 3,05).$$

Здесь P_{fluid} – полное давление во флюиде. Если температуры макроионов и электронов разные ($T_e = 7$ эВ, $T_z = 1$ эВ), то тогда

$$\left(\partial P_{fluid} / \partial n\right)_T < 0 \text{ при } \Gamma > 960 (\kappa > 2,78),$$

$$P_{fluid} / n_z kT < 0 \text{ при } \Gamma > 6352 (\kappa > 4,35).$$

Таким образом, значительная часть диаграммы [6] лежит в области отрицательного давления и, что

еще более важно, в области отрицательной сжимаемости. Последнее, в частности, означает, что при использовании указанных уравнений состояния равновесная система не может существовать в однородном фазовом состоянии.

Можно предположить, что на диаграмме [6] недостает еще одного фазового перехода газ – жидкость и/или газ – кристалл. Это утверждение представляется весьма логичным, если вспомнить о системе высоко-заряженных макроионов и подвижных электронов, но уже не с дебаевским, а кулоновским потенциалом с твердой стенкой.

Электронейтральную высоко-асимметричную равновесную кулоновскую систему, состоящую из макроионов конечного размера и точечных микроионов можно рассматривать как простейшую модель комплексной плазмы. В работе [10] используется прямое численное моделирование методом Монте-Карло для описания именно такой системы. Там показано, что при достаточно низких температурах в рассматриваемой системе присутствует значительный скачок плотности на границе фазового перехода типа газ – жидкость и газ – кристалл (см. рис. 1 из [12]), поэтому вследствие фазового расслоения полная сжимаемость остается неотрицательной.

Нелинейное экранирование макроионов

Были проанализированы результаты работы [12], и сделан вывод, что дебаевский потенциал не всегда является адекватным для описания термодинамики двухкомпонентной кулоновской системы, т. к. экранирование перестает быть линейным при низких температурах. Расчеты предыдущего раздела были проведены в предположении справедливости дебаевского потенциала (как и в работе [6]), поэтому был обнаружен артефакт указанной модели с потенциалом Дебая, а именно отрицательная полная сжимаемость равновесной двухкомпонентной кулоновской системы.

Упомянутый выше эффект нелинейного экранирования следует учитывать уже при достаточно небольших значениях Z ($Ze^2 / \sigma T \ll 1$), т. е. уже при $Z > 22$ для частиц с диаметром $R_Z \sim 1$ мкм, $T = 0,03$ эВ.

Этот эффект ведет к перенормировке заряда макроионов, в результате которой получается так называемый меньший «видимый» заряд.

Для простоты рассмотрим систему $(-Z, +1)$. Для того, чтобы рассчитать его, необходимо численно решить уравнение Пуассона в ячейке

$$\Delta \varphi = -\rho_0 / \epsilon_0 \exp(-e\varphi / kT) \quad (8)$$

Пусть R – радиус ячейки, R_Z – радиус макроиона, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ρ_0 – плотность положительных микроионов на границе ячейки, n_{i0} – концентрация положительных микроионов на границе ячейки. Система электронейтральна, т. е.

$$Ze = \int_{R_Z}^R 4\pi r^2 e n_{i0} \exp(-e\varphi/kT) dr. \quad (9)$$

Для расчета электрического поля используем теорему Гаусса:

$$4\pi r^2 E(r) = \frac{1}{\varepsilon_0} q(r), \quad (10)$$

где $q(r)$ – полный заряд внутри сферы радиуса r , $E(r)$ – напряженность электрического поля. Получаем

$$E(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \varepsilon_0} \times \left(Ze - \int_{R_Z}^r 4\pi r^2 e n_{i0} \exp(-e\varphi/kT) dr \right). \quad (11)$$

Из (9)

$$n_e = \frac{Z}{R \int_{R_Z}^R 4\pi r^2 \exp(-e\varphi/kT) dr}, \quad (12)$$

тогда

$$E(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \varepsilon_0} \times \left(Ze - \int_{R_Z}^r r^2 \exp(-e\varphi/kT) dr \Big/ \int_{R_Z}^R r^2 \exp(-e\varphi/kT) dr \right). \quad (13)$$

Перейдем к безразмерным переменным. Потенциал будет иметь вид $\Phi = e\varphi/kT$, координата $x = r/R$, а электрическое поле $E = \frac{eR}{kT} E$. В этом случае

$$E(x) = \frac{Ze^2}{4\pi kT \varepsilon_0 R} \frac{1}{x^2} \times \left(1 - \int_{x_Z}^x x_1^2 \exp(-\Phi) dx_1 \Big/ \int_{x_Z}^1 x_2^2 \exp(-\Phi) dx_2 \right), \quad (14)$$

где $x_Z = R_Z/R$. Введем безразмерный параметр

$$\delta^2 = \frac{3Ze^2}{4\pi kT \varepsilon_0 R}. \quad (15)$$

Далее численно решаем следующую систему уравнений в области $x \in [x_Z, 1]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} E(x) = \frac{\delta^2}{3x^2} \times \\ \times \left(1 - \int_{x_Z}^x x_1^2 \exp(-\Phi) dx_1 \Big/ \int_{x_Z}^1 x_2^2 \exp(-\Phi) dx_2 \right), \\ \frac{d\Phi(x)}{dx} = -E(x). \end{array} \right. \quad (16)$$

Граничное условие $\Phi(1) = 0$. Распределение микроионов найдем следующим образом

$$n_{i0} = n_Z \frac{R^3}{3 \int_{R_Z}^R \exp(\Phi(r)) r^2 dr}. \quad (17)$$

Методом итераций подберем подходящий потенциал взаимодействия и распределение.

Также, было проведено сравнение полученного потенциала, во-первых, с тем, который формально получился бы при использовании условия линеаризации даже при низких температурах, а во-вторых, с потенциалом взаимодействия в ситуации, как если бы микроионы были распределены равномерно вокруг макроиона.

Получим потенциал в приближении LDH (linear Debye-Hückel) для системы $(-Z, +1)$. Запишем уравнение Пуассона-Больцмана (в центре отрицательный макроион)

$$\Delta\varphi_{LDH}(r) = -4\pi e n_i(r), \quad (18)$$

где n_i – плотность положительных микроионов, и условие линеаризации

$$\Delta\varphi_{LDH}(r) = -4\pi e n_i(r). \quad (19)$$

$$\Delta\varphi_{LDH}(r) = -4\pi e n_{i0} \left(1 - \frac{e\varphi_{LDH}(r)}{T} \right), \quad (20)$$

$$\Delta\varphi_{LDH}(r) - \kappa_{LDH}^2 \varphi_{LDH}(r) + 4\pi e n_{i0} = 0, \quad (21)$$

где $\kappa_{LDH}^2 = \frac{4\pi n_{i0} e^2}{T}$.

Общий вид задачи (здесь $C_1, C_2, C_3, \varphi_1, \varphi_2$ – константы):

$$\varphi_{LDH}(r) = \begin{cases} C_1 r^2 + \varphi_1, & 0 < r < R_Z, \\ \frac{C_2 \exp(\kappa_{LDH} r) + C_3 \exp(-\kappa_{LDH} r)}{r} + \varphi_2, & R_Z < r < R, \\ 0, & r = R. \end{cases} \quad (22)$$

Решением при $R_Z < r < R$ является

$$\varphi_{LDH}(r) = \frac{C_2 \exp(\kappa_{LDH} r) + C_3 \exp(-\kappa_{LDH} r)}{r} + \frac{4\pi \rho_0}{\kappa_{LDH}^2}. \quad (23)$$

Запишем граничные условия (φ_{in} – потенциал при $r \leq R$, φ_{mid} – потенциал при $R_Z \leq r \leq R$, φ_{out} – потенциал при $r \geq R$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_{in}(R_Z) = \varphi_{mid}(R_Z), \\ \varphi_{mid}(R) = \varphi_{out}(R) = 0, \\ \varphi'_{in}(R_Z) = \varphi'_{mid}(R_Z), \\ \varphi'_{mid}(R) = \varphi'_{out}(R) = 0. \end{array} \right. \quad (24)$$

$$Z = \int_{R_Z}^R 4\pi\rho_0 \left(1 - \frac{e\Phi_{LDH}(r)}{T}\right) r^2 dr - \text{условие электро-}$$

нейтральности.

Итоговый вид потенциала:

$$\Phi_{LDH}(r) = \frac{e\Phi_{LDH}(r)}{T} = \frac{\exp[\kappa(r-R)](\kappa R+1) + \exp[\kappa(R-r)](\kappa R-1)}{2\kappa r} + 1. \quad (25)$$

Теперь перейдем к искусственной ситуации равномерного распределения (uniform profile) микроионов вокруг макроиона. Найдем потенциал взаимодействия.

$$\Phi_{UP}(r) = \begin{cases} C_4 r^2 + \varphi_3, & 0 < r < R_Z, \\ C_4 r^2 + \frac{C_5}{r} + \varphi_4, & R_Z < r < R, \\ 0, & r = R. \end{cases} \quad (26)$$

Здесь $C_4, C_5, \varphi_3, \varphi_4$ – константы. Опять приравняем потенциалы и напряженности на границе макроиона и ячейки. В результате потенциал будет иметь вид

$$\Phi_{UP}(r) = \frac{e\Phi_{UP}(r)}{T} = \frac{e^2}{T} \times \left(-\frac{Z}{2(R^3 - R_Z^3)} r^2 - \frac{ZR^3}{(R^3 - R_Z^3)} \frac{1}{r} + \frac{3ZR^2}{2(R^3 - R_Z^3)} \right). \quad (27)$$

Пример зависимости безразмерных потенциалов от координаты представлены на рис. 1.

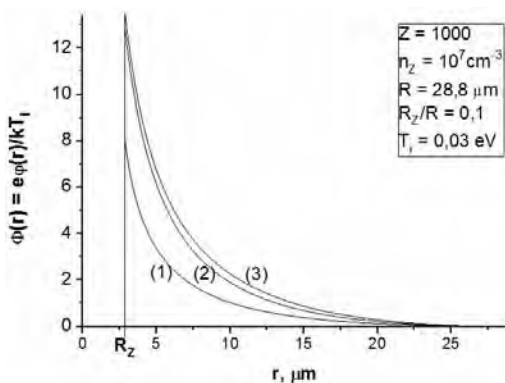


Рис. 1. Зависимость потенциала взаимодействия макроиона (с зарядом Ze и радиусом R_Z) с микроионом в ячейке радиуса R : 1 – численное решение уравнения Пуассона – Больцмана; 2 – аналитическое решение при формальном использовании условия линейаризации; 3 – аналитическое решение при искусственной ситуации, когда микроионы распределены равномерно; n_z – плотность всех макроионов; T_i – температура микроионов

На рис. 2 изображен пример распределения микроионов в ячейке. Видно, что макроион сильно экранируется микроионами. Поэтому на больших расстояниях макрочастица воспринимается как несущая меньший, так называемый видимый, заряд.

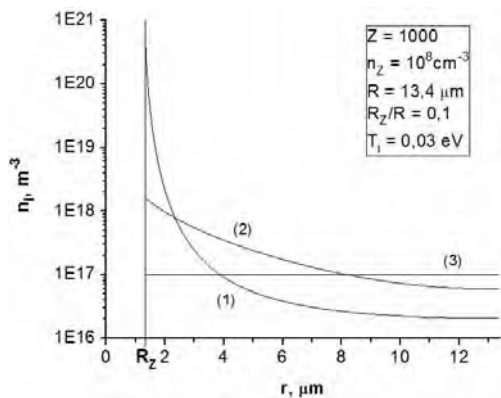


Рис. 2. Распределение микроионов в ячейке, в центре которой находится макроион с зарядом Ze и радиусом R_Z : 1 – распределение при потенциале взаимодействия, получаемым при решении уравнения Пуассона – Больцмана в ячейке; 2 – распределение, получаемое при формальном использовании условия линейаризации даже при низких температурах; 3 – искусственно удерживаемое однородное распределение микроионов

С учетом перенормировки зарядов можно построить фазовую диаграмму [6]. Параметр кулоновской неидеальности и структурный параметр будут выглядеть следующим образом:

$$\Gamma^* = \frac{Z^*}{Z} \Gamma, \quad \kappa^* = \frac{r_D^{lin}}{r_D^*} \kappa = \sqrt{\frac{n_{i0}^*}{n_{i0}^{lin}}} \kappa, \quad (28)$$

где n_{i0}^{lin} – концентрация микроионов на поверхности ячейки при использовании условия линейаризации, n_{i0}^* – концентрация микроионов на поверхности ячейки при решении уравнения Пуассона – Больцмана, Z – реальный заряд макроиона, Z^* – его видимый заряд. В обоих случаях эту концентрацию можно найти из условия электронейтральности ячейки

$$n_{i0} = \frac{Z}{R \int_{R_Z}^R 4\pi r^2 \exp(\Phi(r)) dr}. \quad (29)$$

Видимый заряд находится следующим образом:

$$Z^* = \int_{R_x}^R 4\pi r^2 \exp(\Phi(r)) dr, \quad (30)$$

где R_x – расстояние, на котором перестает выполняться условие линейаризации $k_B T_i = \Phi(R_x)$. Значения видимых зарядов для рассмотренных случаев сведены в таблицу.

Видимые заряды Z^* для $R_z/R = 0,1$ и различных значений δ

Z	$n_z, \text{м}^{-3}$	Z^*
1000	10^8	228
1000	10^7	462
1000	10^6	586
339	10^8	222
339	10^7	300
339	10^6	314

Выводы

1. Согласно существующим расчетам уравнения состояния [6,9] полное давление и сжимаемость равновесной двухкомпонентной системы становятся отрицательными с ростом Γ . Вследствие этого ожидается дополнительный фазовый переход типа газ – жидкость и/или газ – кристалл на фазовой диаграмме [6].

2. Численно решено уравнение Пуассона – Больцмана в ячейке. Получено распределение микроионов. Показано, что макроион сильно экранируется микроионами, в результате эффективный заряд макроиона становится меньше, чем реальный.

Работа поддержана РФФ, грант № 14-50-00124.

Литература

1. Фортов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. Учеб.пособие. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 528 С.
2. Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т. // Физика плазмы 11 / Ред. Смирнова В. – М.: Энергоиздат, 1984, 41 С.
3. Fortini A., Hynninen A.-P., Dijkstra M. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 094502.
4. Клумов Б. А., Морфилл Г. Е., Попель С. И. // ЖЭТФ 2005. Т. 127, вып.1. С. 171–185.

5. Potekhin A., Chabrier G. Equation of state of fully ionized electron–ion plasmas // Phys. Rev. E 1998. Vol. 58, № 4. P. 4941–4049.

6. Hamaguchi S., Farouki R. T. Dubin D. Triple point of Yukawa systems // Phys. Rev. E 1997. Vol. 56. P. 4671–4682.

7. Hamaguchi S., Farouki R. T. Thermodynamics of strongly coupled Yukawa systems near the one-component OCP limit. II. Molecular dynamics simulations. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 9885–9893.

8. Hamaguchi S., Farouki R. T. Thermodynamics of strongly coupled Yukawa systems near the one-component OCP limit. I. Derivation of the excess energy // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101. P. 9876–9884.

9. Khrapak S. A., Khrapak A. G. Ivlev A. V., Morfill G. E. Simple estimation of thermodynamic properties of Yukawa systems // Phys. Rev. E 2014. Vol. 89. P. 023102.

10. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. On melting density gap and non-congruence of phase transitions in models of dusty and colloid plasmas // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 653. P. 012141.

11. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Features of Phase Transitions in models of complex plasma // Contrib. Plasma Phys. 2016. Vol. 56, №5. P. 432–441.

12. Panagiotopoulos A. Z., Hynninen A. P. // Phys. Rev. Lett. 2007. 98. P. 198301.