

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЫ

И. А. Мартынова, И. Л. Иосилевский

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

Обсуждаются термодинамические свойства комплексной плазмы и границы применимости известной фазовой диаграммы для этой плазмы с потенциалом в форме Юкавы. Анализируется применимость исходного допущения, использованного при получении фазовой диаграммы, а именно линейризованного экранирования макроионов микроионами, приводящего к эффективному дебаевскому потенциалу взаимодействия макроионов. Уравнение Пуассона – Больцмана решается в ячейке Вигнера – Зейтца. Обнаружено два эффекта: (1) – приближенное деление всех микроионов на два сорта – связанных и свободных, (2) – значительное уменьшение эффективного заряда в сравнении с исходной величиной заряда макроиона за счет экранирования плотной сферой связанных микроионов.

Эффект нелинейного экранирования очень важен при описании термодинамики комплексной плазмы. Неучет этого эффекта может привести к неверным термодинамическим функциям. В настоящем докладе мы рассматриваем двухкомпонентную равновесную электронейтральную систему классических макроионов с зарядовым числом Z , концентрацией n_Z , радиусом R_Z и температурой T_Z и точечных микроионов с зарядовыми числами 1, концентрацией n_i и температурой T_i так, что система резко-асимметричная ($Z \gg 1$).

(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) ($Z \sim 10^2-10^3$) [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 ($Z \approx \text{const}$, $Z \sim 10-10^3$) [2];

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

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

Фазовая диаграмма комплексной плазмы рассчитана в [5]. На ней представлено три фазовых состояния: флюид, кристалл с объемно-центрированной решеткой и кристалл с грани-центрированной решеткой. Фазовая диаграмма построена в переменных κ - Γ :

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

где κ – структурный параметр, Γ – параметр кулоновской неидеальности, r_D – дебаевский радиус, n_Z – концентрация макроионов, n_i – средняя концентрация положительных микроионов, a – радиус Вигнера – Зейтца.

В данной работе мы будем рассматривать только однотемпературные двухкомпонентные системы.

В работе [6] подчеркивалось, что при использовании уравнений состояния [1], [7] и [8] на фазовой диаграмме [5] присутствуют обширные области отрицательного полного давления и отрицательной полной сжимаемости. В этом случае в равновесной системе должно наблюдаться фазовое расслоение на фазы разной плотности (фазовый переход типа газ–кристалл и (или) газ–жидкость (вследствие притяжения между макро- и микроионами). Уравнения состояния [5, 7, 8] были написаны для дебаевской системы, следовательно, в этих работах не учтен эффект нелинейного экранирования.

Перенормировка голого заряда макроиона Z

Мы решили уравнение Пуассона – Больцмана

$$\Delta\varphi(r) = -4\pi en_{i0} \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{kT_i}\right), \quad (2)$$

где n_{i0} – концентрация микроионов на границе сферически симметричной ячейки с центральным макроионом с отрицательным зарядовым числом –

Z (далее мы будем называть Z зарядом) и радиусом R_Z и точечными микроионами с зарядовым числом $+1$. Радиус ячейки R и $(4\pi/3)R^3 n_Z = 1$. Мы сравнили средний самосогласованный потенциал и абсолютное значение заряда в сфере радиуса r ($r > R_Z$), рассчитанные нами, с аналогичными величинами, посчитанными в работах [9] и [10]. Все результаты практически совпали [11].

Мы разделили все микроионы на два сорта – свободные и связанные. Эта процедура является хорошо известной (см., напр., [2, 12, 13]). Заряд макроиона кажется меньше на средних расстояниях между макроионами из-за связанных микроионов, в то время как экранирование осуществляется свободными микроионами. В таком случае, можно определить абсолютное значение эффективного заряда Z^* как заряд всех свободных микроионов

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

Авторы работы [12] тоже рассматривали макроионы конечных размеров и точечные микроионы так, что в целом вся система (электролит) была нейтральна. Они предполагали, что вследствие сильного электростатического взаимодействия между макроионами и микроионами полиэлектролит составлен из кластеров, содержащих один макроион и $1 \ll n \ll Z$ связанных микроионов. Таким образом, в [12] также было проведено разделение всех микроионов на два сорта. Однако в этой работе не решалось уравнение Пуассона – Больцмана. Таким образом, во всех формулах [12] была

произведена замена Z на Z^* , а эффективный заряд определен как $Z^* = Z - Z_b$, где Z_b – абсолютное значение заряда всех связанных микроионов. Мы сравнили нашу зависимость и ту, которая рассчитана в [12] для различных значений $\phi = (4\pi/3)n_Z R_Z^3$ (рис. 1). Сначала с ростом голгого заряда Z эффективный заряд Z^* растет прямо пропорционально, а затем Z^* выходит на насыщение. Это означает, что когда голый заряд маленький, связанные микроионы практически отсутствуют, а затем, когда эффективный заряд практически перестает зависеть от роста Z , число связанных микроионов начинает стремительно нарастать.

Сравнение термодинамика многокомпонентной равновесной резко-асимметричной комплексной плазмы в случае учета и неучета эффекта нелинейного экранирования

Рассмотрим поправку на неидеальность для энергии кулоновского взаимодействия на один макроион

$$u_{ex} = \frac{z_e}{2kT_i} \left(\varphi(r) - \frac{z_e}{r} \right) \Big|_{r \rightarrow R_Z}. \quad (4)$$

Для этого мы рассчитали эффективный потенциал, создаваемый микроионами, которые окружают макроион, на его границе

$$\frac{e\Delta\varphi(R_Z)}{kT_i} = \frac{e\varphi(R_Z)}{kT_i} - \frac{Ze^2}{R_Z kT_i} \quad (5)$$

(рис. 2). Аббревиатура ПБ означает, что потенциал $\varphi(r)$ рассчитывается из уравнения Пуассона-Больцмана. Потенциал линеаризованного приближения Дебая – Хюккеля (ЛДХ) получается из этого же уравнения с применением условия линеаризации. РР отвечает за ситуацию, когда все микроионы искусственным образом удерживаются равномерно распределенными. Сравнение ПБ, ЛДХ и РР потенциалов проводилось в статье [11]. Нефедов и др. [13] также ранее показал, что абсолютное значение потенциала, рассчитанного из уравнения Пуассона – Больцмана с применением условия линеаризации больше, чем без применения этого условия. Более того, авторы [13] обосновали, что эффективный заряд макроиона не совпадает с реальным, голым, зарядом. Однако в статье [13] не рассматривалась термодинамика системы.

ПБ, ЛДХ и РР потенциалы рассчитаны в явном приближении. Также, на рис. 4 мы нанесли кривую, отвечающую за внеячеечное приближе-

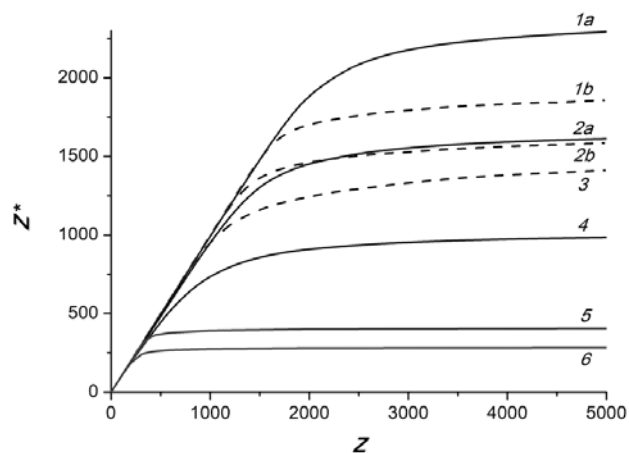


Рис. 1. Эффективный заряд Z^* в зависимости от реального заряда Z . Пунктирные линии рассчитаны в [12]. Сплошные линии рассчитаны нами. Радиус макроиона $R_Z = 5,9$ мкм для линий 1a, 2a и 4, $R_Z = 1$ мкм для линий 5 и 6. Линии 1a, 1b и 5 соответствуют $\phi = 5 \times 10^{-8}$, линии 2a, 2b и 6 – для $\phi = 5 \times 10^{-6}$, линия 3 – для $\phi = 5 \times 10^{-1}$, линия 4 – для $\phi = 5 \times 10^{-4}$

ние Дебая – Хюккеля $Ze^2/(rDkTi)$ и кривую, рассчитанную с помощью потенциала сферично-симметричной заряженной сферы $Ze^2/(RzkTi)$ с абсолютным зарядом Z . Потенциал сферически заряженного шара $3Ze^2/(2RkTi)$ практически совпадает с РР потенциалом, поэтому мы не стали наносить первый из них на рис. 4. Причина этого совпадения заключается в том, что радиус макроиона намного меньше размера ячейки.

Когда Z уменьшается, дебаевский радиус rD увеличивается. В том случае, когда rD становится больше радиуса ячейки R , кривая 4, соответствующая внеячеечному приближению Дебая – Хюккеля, становится ниже кривой 6, соответствующей потенциалу сферически заряженного шара. С другой стороны, когда заряд Z увеличивается, дебаевский радиус уменьшается. Когда rD становится равным радиусу макроиона Rz , весь заряд скапливается на поверхности макроиона. Это соответствует тому, что в этом случае линия 2 аппроксимируется линией 1. Когда же rD еще уменьшается и становится меньше Rz , линии 3 и 4 практически совпадают (они соответствуют $Rz = 0$).

Поправка на неидеальность для энергии кулоновского взаимодействия на один макроион изображена на рис. 3. Мы также рассчитали эти поправки по уравнениям состояния, приведенным

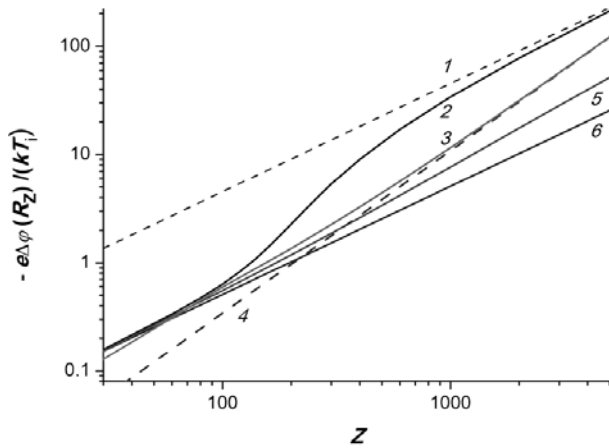


Рис. 2. Безразмерный потенциал, создаваемый микроионами на границе макроиона, в зависимости от заряда макроиона Z ($nZ = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kTi = 0,03 \text{ эВ}$, $Rz = 1 \text{ мкм}$, $Rz/R \approx 0,075$), рассчитанный по формуле (5). ПБ (сплошная кривая 2), ЛДХ (сплошная линия 5) и РР (сплошная линия 6) – потенциалы, когда соответствующее значение $\phi(r)$ было подставлено в (5). Линия 3 была посчитана с помощью уравнения состояния из [8]. Пунктирная линия 4 соответствует $\phi(r) = Ze^2/(rDkTi)$, а пунктирная линия 1 – потенциалу заряженной сферы с зарядом Z и радиусом R

в [5, 7, 8]. В этих работах использовался дебаевский потенциал и, следовательно, условие линеаризации. Видно, что полученные кривые 4 и 5 существенно отличаются от кривой 6, рассчитанной без учета этого условия.

Выводы

Мы рассчитали поправки на неидеальность для энергии кулоновского взаимодействия на один макроион по уравнениям состояния [5, 7, 8] и с учетом потенциала, получающегося из уравнения Пуассона – Больцмана (без условия линеаризации). Эти поправки значительно отличаются по величине. Мы предполагаем, что неучет эффекта нелинейного экранирования является как минимум одной из причин наличия обширных зон отрицательной сжимаемости, полученных из уравнений состояния [5, 7, 8] на диаграмме комплексной плазмы [5].

Более того, мы продемонстрировали, как эффективный заряд макроиона Z^* меняется в зависимости от значения реального, голого, заряда макроиона Z . Когда значение Z маленькое, связанные микроионы практически отсутствуют в системе. С ростом Z их количество начинает стремительно нарастать.

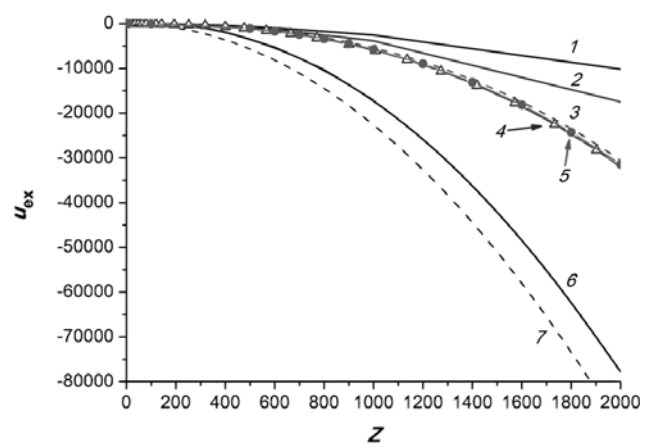


Рис. 3. Безразмерная поправка на неидеальность к энергии кулоновского взаимодействия на один макроион, рассчитанная по формуле (4) ($nZ = 10^8 \text{ см}^{-3}$, $kTi = 0,03 \text{ эВ}$, $Rz = 1 \text{ мкм}$, $Rz/R \approx 0,075$). ПБ (сплошная кривая 6), ЛДХ (сплошная линия 2) и РР (сплошная линия 1), линия 3 (внеячеечное приближение Дебая – Хюккеля) рассчитаны с использованием соответствующих потенциалов. Линия 4 с кружками была посчитана с помощью уравнения состояния из [8]. Линия 5 посчитана с помощью уравнения состояния из [5, 7]. Пунктирная линия 7 соответствует u_{ex} заряженной сферы

Работа проведена при поддержке гранта РФФ № 14-50-00124.

Список литературы

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

2. Фортон В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. Учеб. пособие. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.

3. Жуховицкий Д. И., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Ионизационное равновесие в сильно неидеальной плазме с конденсированной дисперсной фазой // *Теплофизика высоких температур*. 1984. Т. 22, № 5. С. 833–840.

4. Fortini A., Hynninen A.-P., Dijkstra M. Gas-liquid phase separation in oppositely charged colloids: stability and interfacial tension // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 094502.

5. Клумов Б. А., Морфилл Г. Е., Попель С. И. Формирование структур в запыленной ионосфере // *ЖЭТФ*. 2005. Т. 127, № 1. С. 171–185.

6. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Features of phase transitions in models of complex plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2016. V. 56. P. 432–441.

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. V. 101. P. 9885–9893.

8. 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.

9. Bystrenko O., Zagorodny A. Critical effects in screening of high-Z impurities in plasmas // *Phys. Lett. A*. 1999. V. 255. P. 325–330.

10. D'yachkov L. G. Screening of macroions in colloidal plasmas: accurate analytical solution of the Poisson-Boltzmann equation // *Phys. Lett. A*. V. 340. P. 440–448.

11. Martynova I. A., Iosilevskiy I. L. Macroions non-linear screening in complex plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* V. 946. P. 012147.

12. Diehl A., Barbosa M., Levin Y. Charge renormalization and phase separation in colloidal suspensions // *Europhys. Lett.* V. 53. P. 86–92.

13. Nefedov A. P., Petrov O. F., Khrapak S. A. Potential of electrostatic interaction in a thermal dusty plasma // *Plasma Phys. Rep.* V. 24. P. 1037–1040.