

Плазменный фазовый переход: роль связанных состояний и немного истории

А. Л. Хомкин и А. С. Шумихин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: shum_ac@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 июня 2020 г.

Аннотация. Рассмотрена проблема существования плазменного фазового перехода (ПФП) в методологическом и историческом аспекте. Главное внимание уделено роли связанных состояний. Показано, что существование связанных состояний и необходимость их учета во многом определило методологию поиска ПФП. Оказалось, что рекомбинация зарядов противоположных знаков является доминирующим процессом при численном моделировании.
<https://doi.org/10.33849/2020101>

1. ВВЕДЕНИЕ

Более 50 лет назад в работах Г.Э. Нормана и А.Н. Старостина [1, 2] была выдвинута гипотеза о возможном существовании в плазме неизвестного ранее фазового перехода, названного авторами “плазменный фазовый переход” (ПФП). Работа привлекла внимание многих исследователей. К настоящему времени активность вокруг проблемы существования ПФП несколько стихла. По нашему мнению, убедительных экспериментальных результатов в подтверждение существования ПФП получено не было. *Ab-initio* расчеты указывали на некоторые эффекты, но однозначно доказать на основе полученных результатов существование плазменного фазового перехода так и не удалось.

В настоящей работе мы рассмотрим данную проблему в историческом и методологическом аспекте, рассмотрев теоретические выкладки, которые послужили основанием для появления гипотезы о существовании ПФП. Особое внимание мы уделим роли связанных состояний, первоначально считавшейся проблемой несущественной, но которая в дальнейшем оказалась проблемой важной и принципиальной. Проведенный анализ, возможно, позволит понять причины отсутствия ПФП в природе. Публикацию и высказанные в ней соображения следует рассматривать как “авторские”. Мы приглашаем других участников этих исследований к дискуссии на эту тему на страницах “Вестника ОИВТ РАН”.

2. НЕМНОГО ИСТОРИИ

В 1969 году один из авторов (А.Л. Хомкин) был распределен в Теоретический отдел Института высоких температур Академии наук СССР (ИВТАН) после окончания физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и сразу был подключён (под руководством В.С. Воробьева) к исследованиям в области физики неидеальной плазмы и тем самым стал участником и свидетелем интересных и захватывающих событий. В это же время в журнале “Теплофизика высоких температур” (ТВТ) появились два обзора Г.Э. Нормана и А.Н. Старостина: “Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы” (1968 г.) и “Термодинамика сильно неидеальной плазмы” (1970 г.). В последнем и была сформулирована гипотеза о возможном существовании ПФП, ведущем к расслоению плазмы на две

фазы с разной степенью ионизации. Эти работы сразу привлекли внимание научной общественности, поскольку выдвигали смелую, интересную и достаточно экзотическую идею. К тому времени был известен единственный фазовый переход такого типа — переход пар–жидкость, качественно описываемый уравнением Ван-дер-Ваальса. Проблема существования ПФП являлась частью более широкого направления исследований, получившего название “Физика неидеальной плазмы”. Руководство теоретического отдела (Л.М. Биберман), да и института (А.Е. Шейндлин) поддерживали это направление исследований. Тем более, что в СССР в это же время были развернуты работы по ряду перспективных энергетических проектов с использованием плотной плазмы в качестве рабочего тела. Это прежде всего работы по созданию газофазного ядерного реактора [3] и магнито-гидродинамических генераторов.

В Теоретическом отделе ИВТАН в работу по исследованию свойств неидеальной плазмы в разное время были вовлечены В.С. Воробьев, В.М. Замалин, Б.В. Зеленер, Г.А. Кобзев, А.А. Ликальтер, Г.Э. Норман, В.С. Филинов, А.Л. Хомкин, А.Г. Храпак, И.Т. Якубов и другие. Да простят нас участники исследований из других организаций, где также развернулись экспериментальные и теоретические исследования теплофизических, электрофизических и оптических свойств плотной плазмы за отсутствие персонального списка. Надеемся увидеть их авторские заметки на страницах “Вестника ОИВТ РАН”.

К настоящему времени результаты проделанной работы отражены в десятках монографий, среди которых по праву наиболее известной является монография В.Е. Фортова, А.Г. Храпака и И.Т. Якубова “Физика неидеальной плазмы” [4], в которой можно ознакомиться с основными результатами проделанной работы, а также найти исчерпывающую библиографию по данной проблеме. Соответствующее направление научных исследований бесменно возглавлял и возглавляет поныне академик В.Е. Фортов. Наличие многочисленных монографий, где рассмотрены как экспериментальные, так и теоретические работы избавляет нас от необходимости включения в настоящую работу детального обзора достигнутых результатов.

3. КУЛОНОВСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ТЕОРИЯ ДЕБАЯ

Проблематика учета эффектов кулоновской неидеальности и, в частности, строгое рассмотрение эффекта экранирования отражена во многих монографиях. Мы ограничимся ссылкой на [4], где изложены все строгие результаты и имеется исчерпывающая библиография.

Рассмотрим одну из методик учета эффекта экранировки — главного результата, акцентируя внимание на упрощениях и допущениях, которые позволят указать границы применимости полученных результатов.

Рассмотрим электронейтральную систему электронов и однозарядных ионов с концентрациями n_e, n_i , находящихся в объеме V , при температуре $k_B T = 1/\beta$.

Заряды, главная компонента плазменного состояния вещества, находящиеся на расстоянии R друг от друга, взаимодействуют по закону Кулона. Одноименные — отталкиваются, разноименные — притягиваются:

$$V(R) = \pm \frac{e^2}{R}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона.

Кулоновское взаимодействие является определяющим как для плазмы в целом, так и для внутриаомных и для внутримолекулярных состояний. Оно же определяет структуру твердых и жидких металлов. При использовании кулоновского потенциала в статистической физике мы сталкиваемся с целым букетом проблем уже при вычислении второго вириального коэффициента, описывающего первую поправку на неидеальность к свободной энергии Гельмгольца ΔF :

$$\beta \Delta F \sim B(T) \sim \int d\mathbf{r} (\exp(-\beta V(r)) - 1). \quad (2)$$

Легко убедиться, что $B(T)$ для (1) расходится и на малых и на больших расстояниях. Причины этих расходимостей хорошо известны. На больших расстояниях необходимо учесть эффект поляризации плазмы или экранировки, которая приводит к появлению в теории радиуса экранировки R_D , а на малых расстояниях необходимо использовать квантовую механику, которая приводит к существованию связанных состояний и, следовательно, к существованию минимального радиуса сближения электрона и иона — боровскому радиусу a_0 . Квантовый второй вириальный коэффициент с учетом экранировки, свободный от расходимостей, и соответствующее уравнение состояния были получены А.А. Веденовым и А.И. Ларкиным в [5]. Использовался большой канонический ансамбль для физической модели плазмы, в которой состояния электрона не разделяются на свободные и связанные.

В химических моделях плазмы заряженная компонента сосуществует с атомарной компонентой, которая на первый взгляд является идеальной (нейтральной) и ее рассмотрение можно отделить от проблем заряженной компоненты. Но это только на первый взгляд.

Первый фундаментальный результат для системы зарядов противоположного знака был получен Дебаем и Хюккелем [6]. В методических целях и отдавая дань уважения авторам этой теории, приведем один из выводов основных ее соотношений. Рассмотрим однозарядную, электронейтральную систему точечных кулоновских ча-

стиц с концентрациями $n_e = n_i = n_0$, при температуре $k_B T = 1/\beta$. Не будем пока строго рассматривать влияние твердого кора. Это важный аспект, но не главный.

В отличие от системы частиц с короткодействием, которые, испытывая редкие и мгновенные столкновения, остаются в состоянии свободного пролета, кулоновские частицы постоянно взаимодействуют сразу с большим числом частиц и фактически не имеют свободного пробега. Так возникает понятие самосогласованного поля $\varphi(R)$ пробного заряда q на расстоянии R от него. Существование $\varphi(R)$ — первое и весьма важное предположение дебаевской теории. В самосогласованном поле $\varphi(R)$ заряды противоположных знаков $n_{\pm}(R)$, окружающие пробный заряд q , распределяются по закону Больцмана:

$$n_{\pm}(R) = n_0 \exp(\mp \beta e \varphi(R)). \quad (3)$$

Для нахождения $\varphi(R)$ необходимо решить уравнение Пуассона–Больцмана для потенциала, создаваемого пробным зарядом q , помещенным в начало координат:

$$\Delta \varphi(R) = -4\pi \rho_e(R) = -4\pi q \delta(R) - 4\pi e(n_+(R) - n_-(R)). \quad (4)$$

Подставляя (3) в (4) и линеаризуя правую часть, что требует выполнения неравенства

$$\beta e \varphi(R) < 1, \quad (5)$$

получим

$$\Delta \varphi(R) - \kappa^2 \varphi(R) = -4\pi q \delta(R), \quad (6)$$

$$\kappa^2 = 8\pi \beta e^2 n_0. \quad (7)$$

Для решения (6) перейдем к представлению Фурье:

$$\varphi(R) = \frac{1}{2\pi^3} \int \Phi_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d\mathbf{k}; \quad \delta(R) = \frac{1}{2\pi^3} \int 1 \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d\mathbf{k}, \quad (8)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор.

Получим алгебраическое уравнение:

$$(\mathbf{k}^2 + \kappa^2) \Phi_k = 4\pi q \quad (9)$$

и его решение:

$$\Phi_k = \frac{4\pi q}{k^2 + \kappa^2}. \quad (10)$$

Вернемся в координатное представление:

$$\varphi(R) = \frac{1}{2\pi^3} \int_0^\infty \frac{4\pi q}{k^2 + \kappa^2} k^2 dk \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{i\mathbf{k}\mathbf{R} \cos \theta} d\theta. \quad (11)$$

Интегралы по углам берутся и, учитывая чётность подынтегральной функции по k , получим:

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= \frac{1}{2} \frac{1}{2\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{4\pi q}{k^2 + \kappa^2} k^2 dk \frac{4\pi}{kR} \sin(kR) \\ &= \frac{q}{R} \operatorname{Im} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{(k + i\kappa)(k - i\kappa)} dk. \end{aligned} \quad (12)$$

Замыкая контур интегрирования в верхней полуплоскости и беря вычет в полюсе $k = i\kappa$

$$\frac{1}{\pi} 2\pi i \frac{e^{-\kappa R_1 \kappa}}{2i\kappa} = i e^{-\kappa R}, \quad (13)$$

получим:

$$\varphi(R) = \frac{q}{R} e^{-\kappa R} = \frac{q}{R} e^{-R/R_D}, \quad (14)$$

где

$$R_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi\beta e^2 n_0}} - \quad (15)$$

радиус Дебая.

При выводе (14) — основного соотношения дебаевской теории — был сделан ряд предположений. Первое, и на наш взгляд основное, это предположение о существовании самосогласованного поля. Оно предполагает, что взаимодействием пробного заряда с ЛЮБОЙ конкретной частицей можно пренебречь и считать, что основным будет взаимодействие пробного заряда с коллективом всех остальных, которое легко определяется из (14):

$$E_D = \left(e\varphi(R) - \frac{e^2}{R} \right)_{R \rightarrow 0} = -e^2 \kappa = -\frac{e^2}{R_D}. \quad (16)$$

А как же быть с взаимодействием иона с ближайшими зарядами

$$E_{\text{NNA}} = \pm \frac{e^2}{R_i}, \quad (17)$$

где

$$R_i = \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3} - \quad (18)$$

радиус ячейки Вигнера—Зейтца?

Эта энергия в плазме всегда больше дебаевской (16), поскольку приближение самосогласованного поля требует, чтобы в дебаевской сфере было много частиц:

$$R_D > R_i \rightarrow |E_{\text{NNA}}| > |E_D|. \quad (19)$$

Ответ таков. Все дело в том, что при линеаризации (4) мы сделали еще одно важное предположение: $\beta e\varphi(R) < 1$ (5), что привело к компенсации линейных слагаемых по плотности в (4). Это означает, что в слабо неидеальной плазме взаимодействие пробного заряда с ближайшими электронами и ионами, окружающими пробный заряд, в первом приближении компенсируют друг друга. В результате энергия пробного заряда эффективно определяется его взаимодействием с виртуальным зарядом, находящимся от пробного на расстоянии дебаевского радиуса. Подчеркнем, что это утверждение справедливо для плазмы слабонеидеальной, в которой роль Больцмановской экспоненты невелика. Становится очевидным, что по мере уменьшения R_D и приближении его к R_i на первый план выступает отброшенная нами энергия взаимодействия электрона с ближайшим к нему ионом, дающая главный вклад в энергию плазмы, да и в энергию Маделунга

ионной решетки тоже. В низкотемпературной плазме за счет Больцмановской экспоненты происходит поляризация ближайших электрона и иона, и электрон всегда будет находиться ближе к иону, чем ион. На этих соображениях основано приближение ближайшего соседа (ПБС) [7] — приближение, приходящее на смену дебаевскому.

Для анализа упрощающих предположений введем параметры неидеальности:

$$\Gamma_D = \frac{\beta e^2}{R_D}, \quad (20)$$

$$\Gamma_i = \frac{\beta e^2}{R_i}. \quad (21)$$

Между ними есть связь:

$$\Gamma_D^2 = 6\Gamma_i^3. \quad (22)$$

Приближение сплошной среды и условие существования самосогласованного поля в системе зарядов требует выполнения неравенства $R_D > R_i$, из которого с учетом (22) следует важнейшее неравенство, которое как правило игнорируется:

$$\Gamma_D < \frac{1}{6}. \quad (23)$$

При его выполнении условие малости кулоновского взаимодействия (5) выполняется автоматически.

Несколько слов об условии применимости теории Дебая к реальным электролитам, о чем часто забывается. Напомним, что электролиты разделяются на сильные, с большой величиной диэлектрической проницаемости, и на слабые, у которых диэлектрическая проницаемость близка к единице. Теория Дебая прекрасно описала свойства сильных электролитов и столкнулась с трудностями при описании электролитов слабых. Все-му виной было образование пар Бьеррума — классических связанных состояний заряженных шаров (аналог атомов в плазме), существование которых теория Дебая совершенно не учитывала [6]. Проводя аналогию с плазмой, можно сказать, что сильные электролиты — это плазма высокотемпературная, где кулоновское взаимодействие мало (5) и существованием атомов можно пренебречь, а вот слабые электролиты — это плазма низкотемпературная, где кулоновское взаимодействие велико, что и приводит неминуемо к образованию атомов. К этой поучительной истории мы еще вернемся.

4. ИДЕЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И ЕГО КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Рассмотрим, следуя [1, 2], трехкомпонентную плазму, состоящую из электронов, ионов и атомов с концентрациями n_e , n_i , n_a , соответственно, при температуре T . Будем считать газ атомов идеальным, а заряженную подсистему неидеальной. Начнем рассмотрение с формулы Саха, которую можно в достаточно общем виде, следуя [2], записать в виде:

$$n_a = n_e n_i \lambda_e^3 \frac{g_a}{2g_i} \exp(\beta I - \phi(\Gamma_D, \beta R_y)), \quad (24)$$

где g_a, g_i — статистические веса атома и иона, I, λ_e — потенциал ионизации атома и тепловая длина волны электрона, Ry — потенциал ионизации атома водорода. Функция $\phi(\Gamma_D, \beta Ry)$ описывает снижение потенциала ионизации, вызванное эффектами неидеальности свободных зарядов (дебаевское притяжение) и эффектами вырождения (квантовое отталкивание). Обращаем внимание, что необходимая нам неидеальность сосредоточена в заряженной компоненте. Высокие величины кулоновской неидеальности (20) достигаются либо повышением плотности, либо снижением температуры. В точности те же условия в соответствии с формулой Саха приводят к росту концентрации атомов, что уменьшает концентрацию свободных зарядов. На лицо два конкурирующих эффекта. Вопрос — кто победит?

В [2] рассмотрено два варианта выражений для снижения потенциала ионизации:

$$\phi_1(\Gamma_D, \beta Ry) = \Gamma_D(1 - \tilde{C}\Gamma_D), \quad (25)$$

$$\phi_2(\Gamma_D, \beta Ry) = \Gamma_D \frac{1}{1 + \tilde{C}\Gamma_D}, \quad (26)$$

где $\tilde{C} = C\sqrt{2\pi^2/3\beta Ry}$, а $C \cong 0.1$ по [2] или $C \cong 1/8$ по [8], известному как приближение “лямбда на восемь”. Буквенные константы связаны с переводом параметров из ранних работ в общепринятые на сегодня. Слагаемое с Γ_D в (25), (26) — это дебаевская энергия (16), а слагаемые, которые содержат константу $\tilde{C}$ учитывают эффекты вырождения электронного газа.

Для нахождения параметров критической точки предполагаемого фазового перехода для плазмы авторы [2] решают полученную ими систему уравнений устойчивости:

$$\frac{\partial n_a}{\partial n_i} = 0; \quad \frac{\partial^2 n_a}{\partial n_i^2} = 0. \quad (27)$$

Используя (26) получим два уравнения. Система уравнений для (25) получается при разложении правых частей по параметру $\tilde{C}\Gamma_D$:

$$2 = \frac{\Gamma_D}{2} \frac{1}{1 + \tilde{C}\Gamma_D}, \quad (28)$$

$$2 = \frac{\Gamma_D}{4} \frac{1 + 3\tilde{C}\Gamma_D}{(1 + \tilde{C}\Gamma_D)^3}. \quad (29)$$

Получаем для первого варианта: $\tilde{C} = 1/32$; $\Gamma_D^{(1)} = 8$ и для второго: $\tilde{C} = 1/16$; $\Gamma_D^{(2)} = 16$. Соответственно для критических температур $T_c^{(1)} = 2660$; $T_c^{(2)} = 10640$. Если решить только первое уравнение из (27), положив $\tilde{C} = 0$, то мы получим $\Gamma_D^{(3)} = 4$. Это решение указывает точку потери устойчивости уравнения Саха при учете только дебаевской поправки.

Именно эти две критические температуры были заявлены в [2] как критические температуры возможного плазменного фазового перехода.

5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПАР–ЖИДКОСТЬ И СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Теплофизические свойства инертных газов весьма успешно описываются законами классической статистики. Использование потенциала Леннарда-Джонса позволяет на современных ЭВМ рассчитать свойства инертных газов в твердом, жидком и газообразном состоянии, включая параметры фазового перехода пар–жидкость. Особенность такого фазового перехода — отсутствие связанных состояний в рассматриваемой системе. Назовем этот вариант перехода первым. Несколько иначе обстоит дело с другими веществами, такими как водород, кислород, азот и т.д. Они образуют связанные состояния и в атомарном виде в естественных условиях они не существуют. Образуются молекулы и фазовый переход происходит в газе молекул. Смоделировать свойства молекулярного газа исходя из рассмотрения атомарного (исходные атомы по А.М. Семенову [9]) непросто. Это второй вариант перехода. Предполагаемый ПФП происходит в заряженной компоненте атомарной плазмы. Если игнорировать атомы, то это скорее первый вариант перехода. Если учитывать атомы, то возможен и второй вариант.

6. КЛАССИЧЕСКИЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ

Полученные критические параметры ПФП $\Gamma_D^{(1,2,3)}$ лежат в области сильно неидеальной плазмы. В этой области нарушены абсолютно все допущения, сделанные при выводе основных соотношений дебаевской теории (5), (23). В такой ситуации возможны два варианта развития событий: либо полученные результаты следует считать неверными абсолютно, так как они лежат далеко за границами области их применимости, либо можно надеяться, что эти результаты все же указывают на район возможного существования эффекта, но абсолютно без всяких гарантий. В начале исследований большинство участников выбрало второй вариант, считая, что экзотичность и новизна эффекта стоят попыток его поиска.

Тем более, что в 1970 году была опубликована работа группы П.Н. Воронцова-Вельяминова [10], где сообщалось об обнаружении фазового перехода в кулоновской системе заряженных шаров при численном моделировании на ЭВМ (разыгрывался ансамбль из 32 частиц). Эта работа вдохновила сторонников существования ПФП. Сразу появилось мнение, что это и есть, пусть немного специфический, но все же ПФП. Забегая вперед, отметим, что эти надежды не оправдались. С появлением мощных ЭВМ параметры фазового перехода и другие свойства системы твердых заряженных шаров были тщательно исследованы методом Монте-Карло (разыгрывались ансамбли из нескольких тысяч частиц) для симметричных и несимметричных по размеру шаров, шаров с разными зарядами (см., например, [11, 12]). Фазовый переход фиксировался всегда, но для электролитов слабых. Оказалось, что переход есть, но не плазменный. Это обычный переход пар–жидкость в газе нейтральных комплексов, диполей в том числе [12]. Критическая температура перехода оказалась весьма низкой, в 20 раз меньшей энергии слипшихся раз-

ноименных шаров и при приближении к критической точке образование связанных состояний ничто не могло остановить. Для шаров реализовался второй вариант перехода, через связанные состояния.

Для поиска предполагаемого ПФП Б.В. Зеленером, Г.Э. Норманом и В.С. Филиновым также был использован численный метод Монте-Карло (МК), не ограниченный малыми плотностями. Правда существовала одна “маленькая” проблема, которая в итоге оказалась принципиальной. Метод МК применим к классическим системам. Заряженные шары таковыми являлись, а вот реальная плазма нет. Для исследования же свойств плазмы методом МК необходимо найти решение чисто квантовой проблемы образования атомов. Один из вариантов — использование псевдопотенциала. Эбелингом такой псевдопотенциал был предложен в [13].

Подробным вычислениям псевдопотенциала Эбелинга посвящено много работ, но в численных расчетах он был использован, насколько нам известно, всего один раз [14]. Причина все та же — образование атомов. Псевдопотенциал Эбелинга образование атомов описывал с использованием классического метода МК. И начало этого процесса было зафиксировано в первых сериях расчетов [14]. И здесь исследователи столкнулись все с той же проблемой связанных состояний. Все дело в том, что процесс образования атомов, пусть даже с псевдопотенциалом Эбелинга, процесс реальный, но медленный, обусловленный малой скоростью тройной рекомбинации. При увеличении времени счета наблюдался единственный эффект — рекомбинация зарядов и образование связанных состояний. Как тогда говорили главные участники — наблюдалось “слипание” зарядов. Мощности существовавших тогда ЭВМ были недостаточны для того, чтобы дождаться образования равновесной реальной трехкомпонентной плазмы и, тем более, с развитой неидеальностью ионизированной компоненты. А ведь еще могли образовываться некие аналоги молекул. Поиски ПФП в такой ситуации становились нереальными.

Чтобы решить возникшие проблемы и продолжить поиски ПФП для плазмы был предложен модельный потенциал “с полочкой” [15], который на первый взгляд, “решал” проблему малых расстояний, связанную с образованием атомов, просто отсекая область глубоких связанных состояний:

$$\beta V(R) = \begin{cases} -\frac{\beta e^2}{R}, & R > a \\ -\epsilon, & R < a \end{cases} \quad (30)$$

$$\epsilon = \frac{\beta e^2}{a} = \text{const.} \quad (31)$$

С определенными оговорками можно сказать, что была предложена модель ионизированной компоненты реальной плазмы. Связанные состояния, лежащие ниже “полочки” учитывались в виде идеально-газового слагаемого.

В монографиях [16, 17] отражены основные результаты пионерских работ 70–80 гг. для модели (30) с $\epsilon = 2, 4$. Фазовый переход обнаружен не был.

7. КЛАССИЧЕСКИЕ АТОМЫ В ПЛАЗМЕННЫХ МОДЕЛЯХ

Публикация первых результатов для модели “с полочкой” стимулировала теоретические, модельные подходы для их объяснения. Сначала в [18], а затем и в [19] было обращено внимание на то, что в модели (30) как и в любой другой, где присутствует притяжение между частицами, неминуемо происходит образование классических связанных состояний (лишь в квантовой механике в мелкой яме связанного состояния может не быть). Первоначально авторы модели “с полочкой” такую возможность исключали, считая, что модель (30) описывает полностью ионизованную, неидеальную плазму, в которой связанных состояний нет. Тем не менее, предложенные варианты трехкомпонентной модели для кулоновской модели “с полочкой” (30) неплохо описывали все полученные методом МК результаты [18, 19]. К модели “с полочкой” недавно вновь вернулись в связи с исследованиями свойств ридберговской материи — вещества из высоковозбужденных атомов. Мы обратили внимание авторов [15], на то, что в этой модели возможен фазовый переход, аналогичный [11, 12]. И, действительно, с использованием современных ЭВМ фазовый переход пар–жидкость для модели “с полочкой” был обнаружен [20, 21], но не плазменный. Критическая температура перехода оказалась низкой, практически как и для модели твердых шаров $\epsilon_c = 17$. При таких температурах неминуемо образовывались нейтральные комплексы, преимущественно парные, и переход в газе этих комплексов был самый обычный: пар–жидкость. Это снова оказался второй вариант перехода.

Итак, для проблемы существования фазового перехода в классических кулоновских моделях вопрос о связанных состояниях оказался принципиальным. В работе [22] был рассмотрен вопрос об ионизационном равновесии в классических кулоновских моделях (заряженные шары и модель “с полочкой”) и получена оценка степени ионизации в окрестности критических точек, найденных численным методом МК. Она оказалась весьма малой (об этом говорят и найденные критические температуры), что позволило сделать вывод о том, что найденные переходы не являются плазменными. Это обычные переходы пар–жидкость в газовой смеси нейтральных парных с небольшой примесью более тяжелых (но нейтральных) комплексов. Ранее кулоновские пары были зафиксированы непосредственно при молекулярно-динамическом моделировании [23].

8. КВАНТОВЫЙ МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО И ПФП

Параллельно с классическим методом МК начал развиваться и метод МК квантовый [24]. Свое развитие он получил в работах В.С. Филинова (см., например, [25]). Была предложена численная процедура расчёта конфигурационного интеграла кулоновских систем на основе квантовой механики. Метод был назван квантовый метод Монте-Карло (КММК), в английской аббревиатуре PIMC (Path Integral Monte Carlo). Созданная методика расчета была весьма сложной и ее формальное изложение занимало несколько журнальных страниц одних только формул. Удивительно было, что авторы [25], как и в случае классической модели “с по-

лочкой”, тоже обратились к псевдопотенциалу — псевдопотенциалу Кельбга [26], построенному на основе квантовой высокотемпературной матрицы плотности. До сих пор остается неясным, почему в “квантовом” методе МК нельзя было использовать реальный кулоновский потенциал, не прибегая к тому или иному варианту псевдопотенциала. Ведь расчет квантового второго вириального коэффициента для кулоновского потенциала общедоступен и выполнен в [5]. Выскажем свою точку зрения. Использование кулоновского потенциала в квантовом методе МК, конечно, возможно, но в результате исходная система зарядов, как ей и положено, будет медленно релаксировать к равновесию и при низких температурах должна достигнуть состояния атомарного, а затем и молекулярного водорода. Реализовать такой переход для создания равновесной плазменной конфигурации пока не реально даже для современных ЭВМ и, что главное, не приближает исследователей к цели поиска — ПФП.

В [27] были опубликованы параметры критической точки обнаруженного ПФП: $T_{cr} \approx 10000$ К и $\rho_{cr} \approx 0.05$ г/см³. Наши оценки, сделанные в рамках химической модели [28] показали, что водород при таких условиях будет молекулярный с небольшой степенью диссоциации и термической ионизации. В [29] рассмотрена методическая задача о свойствах гипотетического атомарного водорода (без молекул). И в нем обнаружен фазовый переход пар–жидкость (не ПФП) с критическими параметрами: $T_{cr} \approx 9750$ К, $\rho_{cr} \approx 0.1$ г/см³. Близость критических параметров двух этих переходов позволяют нам предложить такую интерпретацию результата [27]: возможно это близкие переходы, поскольку о наличии молекул в [27] для этих условий не сообщалось.

Проведенное сравнение результатов расчета квантовым методом МК [30] с бинодалью фазового перехода в экситонных каплях так же было скорее косвенным свидетельством существования ПФП, поскольку давала только далекие ветви бинодали. В [31] была предложена альтернативная модель, в которой этот переход трактовался как обычный переход пар–жидкость в газе экситонов, близкий по физике к переходу пар–жидкость в атомарном водороде (упоминаемом ранее) и парах щелочных металлов.

9. ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Исследования свойств неидеальной плазмы велись достаточно широким фронтом (см. [4]). Была исследована в первую очередь плотная плазма инертных газов и паров щелочных металлов. Конечно, при этом не забывали и о ПФП. Но явных следов его обнаружено не было, хотя максимальные параметры неидеальности, полученные в экспериментах, достигали значений $\Gamma_D = 4-8$. Ни результаты исследований уравнения состояния, ни проводимости и оптических свойств не демонстрировали существенных и необычных отклонений от теории. Большинство полученных данных в той или иной степени укладывались в рамки существующих представлений о плотной плазме [4]. Лишь поведение проводимости ударно-сжатых жидких инертных газов и водорода демонстрировали резкий, почти скачкообразный ее рост [32]. Однако, этот эффект, по нашему мнению, прямого отношения к ПФП не имеет [33].

10. ШИРОКОДИАПАЗОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ПФП

Вопрос о существовании ПФП имел не только общефизическое, но и прикладное значение. Специалисты разделились на два лагеря: верящих в существование ПФП и не верящих. Соответственно, в настоящее время существуют два набора химических моделей для расчета уравнения состояния и состава: с ПФП и без него. Одним из примеров многочисленных моделей из первого набора является математический код Saumon and Chabrier [34] с ПФП. В качестве примера из второй группы можно привести математический пакет SANA В.К. Грязнова и И.Л. Иосилевского, где ПФП отсутствует (см. [35]).

Обозначив достаточно узкую направленность настоящей работы, мы не будем подробно обсуждать достоинства и недостатки существующих широкодиапазонных методик.

11. НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ

Роль связанных состояний, на первый взгляд казавшаяся тривиальной, при поиске ПФП оказалась принципиальной. Надежно зафиксированные фазовые переходы в классических кулоновских моделях оказались не плазменными. Поиск экзотического эффекта — ПФП — пока не привел к желанной цели. Но проведенная работа привела к появлению большого количества интересных результатов и к формированию плеяды опытных исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Норман Г Э и Старостин А Н 1968 *ТВТ* **6** 410
2. Норман Г Э и Старостин А Н 1970 *ТВТ* **8** 413–38
3. Грязнов В К, Иосилевский И Л, Красников Ю Г, Кузнецова Н И, Кучеренко В И, Лаппо Г Б, Ломакин Б Н, Павлов Г А, Сон Э Е и Фортон В Е 1980 *Теплофизические свойства рабочих сред газофазного ядерного реактора* (Москва: Атомиздат)
4. Фортон В Е, Храпак А Г и Якубов И Т 2010 *Физика неидеальной плазмы* (Москва: Физматлит)
5. Веденов А А и Ларкин А И 1959 *ЖЭТФ* **36** 1139
6. Debye P and Hückel E 1923 *Phys. Z.* **24** 185
7. Хомкин А Л и Шумихин А С 2020 *Вестник ОИВТ РАН* **3** 4–9
8. Ebeling W, Kraeft W D and Kremp D 1976 *Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids* (Berlin: Akademie-Verlag)
9. Семенов А М 1984 *ДАН СССР* **278** 866
10. Воронцов-Вельяминов П Н, Ельяшевич А М, Моргенштерн Л А и Часовских В П 1970 *ТВТ* **8** 277–85
11. Romero-Enrique J M, Orkoulas G, Panagiotopoulos A Z and Fisher M E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4558
12. Yan Q and de Pablo J J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2054
13. Ebeling W 1967 *Ann. Phys.* **19** 104
14. Воробьев В С, Норман Г Э и Филинов В С 1969 *ЖЭТФ* **57** 838
15. Зеленер Б В, Норман Г Э и Филинов В С 1972 *ТВТ* **10** 1160
16. Зеленер Б В, Норман Г Э и Филинов В С 1981 *Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике* (Москва: Наука)
17. Замалин В М, Норман Г Э и Филинов В С 1977 *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике* (Москва: Наука)
18. Воробьев В С и Хомкин А Л 1976 *ТВТ* **14** 204

19. Муленко И А и Хомкин А Л 1991 *TBT* **29** 72
20. Butlitsky M A, Zelener B B and Zelener B V 2004 *J. Chem. Phys.* **141** 024511
21. Бутлицкий М А, Зеленер Б Б и Зеленер Б В 2015 *TBT* **53** 163
22. Хомкин А Л и Шумихин А С 2015 *TBT* **53** 645
23. Lankin A V and Norman G E 2009 *J. Phys. A* **42** 214032
24. Бронин С Я и Замалин В М 1974 *TBT* **12** 723
25. Филинов В С 2000 Method monte carlo and method of molecular dynamics in the theory of nonideal quantum plasma *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. Вводный том III ред. Фортов В Е и др (Москва: Наука) с. 243–52
26. Kelbg G 1964 *Ann. Phys.* **14** 394
27. Filinov V S, Bonitz M, Fortov V E, Levashov P R, Ebeling W and Schlanges M 2004 *Contrib. Plasma Phys.* **44** 388–94
28. Хомкин А Л и Шумихин А С 2012 *ЖЭТФ* **141** 101–08
29. Хомкин А Л и Шумихин А С 2013 *Физика плазмы* **39** 958
30. Filinov V S, Bonitz M, Levashov P R, Fortov V E, Ebeling W and Schlanges M 2003 *Contrib. Plasma Phys.* **43** 29
31. Хомкин А Л и Шумихин А С 2015 *ЖЭТФ* **147** 775–81
32. Фортов В Е, Терновой В Я, Жерноклетов М В, Мочалов М А, Михайлов А Л, Филимонов А С, Пяллинг А А, Минцев В Б, Грязнов В К и Иосилевский И Л 2003 *ЖЭТФ* **124** 288
33. Хомкин А Л и Шумихин А С 2019 *ЖЭТФ* **155** 869–77
34. Saumon D and Chabrier G 1992 *Phys. Rev. A* **46** 2084
35. Грязнов В К, Иосилевский И Л и Фортов В Е 2004 Термодинамика ударно-сжатой плазмы в квазихимическом представлении *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* т. III-1 ред. Фортов В Е и др (Москва: Наука) с. 111–39