

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ И ЖИДКОСТИ ЮКАВЫ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

*В. В. Решетняк**, *А. В. Филиппов*

*ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 февраля 2019 г.,
после переработки 28 февраля 2019 г.
Принята к публикации 12 марта 2019 г.

Изучены равновесные свойства системы частиц, взаимодействие которых описывается потенциалом Юкавы. Рассмотрены жидкость и кристаллы с ОЦК- и ГЦК-решетками вблизи линии плавления. Вычислены величины скрытой теплоты плавления кристаллов и изменения плотности при фазовом переходе. Проанализированы температурные зависимости термодинамических величин вблизи линии плавления, рассчитаны значения коэффициента теплового расширения и теплоемкости при постоянном давлении. Показано, что состояние системы Юкавы не может быть однозначно определено парой безразмерных величин: температурой и давлением, использующим в качестве масштабов параметры потенциала взаимодействия (произведение зарядов и длину экранирования). В частности, положение линии плавления неоднозначно определено на двухпараметрической фазовой диаграмме, построенной в безразмерных величинах.

DOI: 10.1134/S0044451019090189

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазма, содержащая погруженные в нее дисперсные частицы конденсированной фазы (КДФ), широко распространена в природе и технике и представляет значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для ряда приложений [1–4]. Взаимодействуя с окружающей плазмой, частицы КДФ приобретают электрический заряд, существенно превышающий по своей величине заряды электронов и ионов плазмы. Величина энергии электростатического взаимодействия макрочастиц при этом зачастую достигает либо заметно превышает значение энергии их теплового движения. Таким образом, использование модели идеальной плазмы при вычислении равновесных параметров системы оказывается некорректным.

Ансамбль сильно взаимодействующих частиц КДФ, удерживаемых полем конфайнмента в ограниченном объеме, может проявлять свойства конденсированного вещества и испытывать фазовые переходы. Это позволяет моделировать в лабораторных экспериментах различные процессы, протекающие в конденсированных средах, и дает возмож-

ность их изучения на наиболее подробном кинетическом уровне, отслеживая траектории движения «атомов», в роли которых выступают частицы КДФ [5–14].

Полное теоретическое описание свойств пылевой плазмы предполагает учет многокомпонентности, неравновесности, неидеальности, открытости системы и потому связано со значительными трудностями. Однако задачу можно упростить, используя приближение однокомпонентной системы частиц, взаимодействующих посредством псевдопотенциалов. Модель системы частиц Юкавы (дебаевская модель) является одним из наиболее распространенных приближений для теоретического изучения комплексной плазмы. Вычисление электростатического потенциала в плазме осуществляется в рамках теории Дебая–Хюккеля. Предполагается, что фоновая плазма равновесна, неподвижна, идеальна и слабо взаимодействует с частицами КДФ. Размером и формой частиц пренебрегают. Тогда парное взаимодействие в однокомпонентной системе частиц КДФ описывается потенциалом

$$u(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\lambda_D}\right) \equiv \frac{u_0}{r} \exp(-k_D r). \quad (1)$$

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

Здесь r_{ij} — расстояние между частицами с индексами i и j , которое далее будет обозначаться просто как r , $q_{i,j}$ — заряды частиц, которые часто принимаются равными между собой ($q_i = q_j = q$), u_0 — параметр, определяющий величину кулоновского взаимодействия частиц, λ_D и k_D — длина дебаевского экранирования и соответствующая ей обратная величина. Для изучения свойств систем Юкавы широко используются приведенные параметры потенциала (1): параметр неидеальности $\Gamma = \beta u_0 / \delta$ и структурный параметр $\kappa = \delta k_D$. Здесь и далее $\beta^{-1} = k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, n — концентрация частиц, $\delta = n^{-1/3}$ — среднее межчастичное расстояние.

Несмотря на простоту, дебаевская модель хорошо зарекомендовала себя для описания структуры и свойств плазменно-пылевых систем. В работах [15–18] потенциал парного взаимодействия был восстановлен с использованием экспериментально измеренных траекторий частиц. Результаты свидетельствуют о том, что потенциал парного взаимодействия хорошо описывается выражением (1), хотя параметры u_0 и λ_D могут отличаться от дебаевских значений. Аналитические и численные модели, учитывающие многокомпонентность системы, неравновесность и неидеальность фоновой плазмы, также указывают на экспоненциальную зависимость потенциальной энергии от расстояния между парой макроионов.

Для теоретического исследования фазовых превращений традиционно используются два подхода. Первый предполагает изучение равновесных свойств различных фаз в разных точках фазовой диаграммы. Второй подход связан с изучением релаксации неравновесной системы частиц при фазовом переходе (например, кристаллизация переохлажденной жидкости). Фазовые переходы в трехмерных системах частиц Юкавы исследовались ранее с использованием как первого, так и второго подхода [12, 13, 19–39]. Результаты свидетельствуют о том, что при определенных термодинамических условиях для системы Юкавы возможен фазовый переход первого рода между жидкой фазой и одной из двух кристаллических фаз: объемноцентрированной кубической (ОЦК) или гранцентрированной кубической (ГЦК). Переход между ОЦК- и ГЦК-фазами также изучался, в то время как о существовании стабильных трехмерных кристаллических фаз с другими структурами неизвестно. Заметим, однако, что, несмотря на обилие публикаций по данному вопросу, проблему фазовых переходов в системах Юкавы нельзя считать закрытой. Недо-

статочно изученными остаются свойства жидкости и кристалла на линии плавления. Сама же линия плавления определена приближенно, о чем, в частности, свидетельствуют заметные расхождения результатов работ разных авторов, достигающие 10 % [29]. Отчасти отмеченные расхождения можно объяснить тем фактом, что в ряде работ при исследовании фазовой диаграммы из рассмотрения был исключен скачок плотности, возникающий при фазовом переходе. Например, в работах [24, 26–30, 36] для определения фазового равновесия использовалось условие равенства свободной энергии Гельмгольца в различных фазах. Использование такого приближения может быть оправдано малостью скачка плотности на границах раздела фаз в системах Юкавы [23, 25].

Настоящая работа посвящена исследованию равновесных свойств системы частиц Юкавы в ОЦК-, ГЦК- и жидкой фазах вблизи линии плавления. Расчеты выполнены с использованием метода молекулярной динамики (МД). Сопоставление результатов расчетов с данными других авторов показало удовлетворительное согласие с ними. Кроме того, для жидкой фазы был применен метод интегральных уравнений (ИУ) теории жидкости [40], использующий приближения, отличные от стандартных допущений МД. Результаты вычислений методами МД и ИУ совпадают с достаточно высокой точностью.

В отличие от работ [22, 24, 26–30, 36], где изучение фазовой диаграммы системы частиц Юкавы выполнено в переменных κ и Γ , в настоящей работе для исследования выбраны безразмерные давление и температура \tilde{p} и \tilde{T} , связанные с соответствующими размерными величинами p и T формулами

$$\tilde{p} = p \frac{\lambda_D^3}{E_0}, \quad \tilde{T} = \frac{k_B T \lambda_D}{u_0}, \quad (2)$$

где E_0 — масштаб энергии, величина которого не изменялась в ходе расчетов и задавалась равной $k_B T_c$, $T_c = 300$ К — постоянное значение температуры, примерно соответствующее условиям экспериментов. Также неизменной в настоящей работе задавалась длина дебаевского экранирования $\lambda_D = 5 \cdot 10^{-3}$ см. Здесь и везде далее в статье безразмерные величины обозначаются символом с тильдой, а отсутствие тильды указывает на наличие размерности.

Такой выбор переменных обусловлен прежде всего тем фактом, что на линии фазового равновесия плотность испытывает скачок [23], следовательно, параметры κ и Γ определены неоднозначно. Аналогичный нашему выбор масштабов при исследовании

фазовой диаграммы системы Юкавы был использован в работах [23, 25].

Заметим, однако, что использование безразмерных параметров, введенных в настоящей работе, без указания значений размерных величин также могло бы привести к неоднозначности результатов. Так, к примеру, одному и тому же значению безразмерной температуры \tilde{T} могут соответствовать различные T , u_0 и λ_D . В отличие от обыкновенных конденсированных веществ, где параметры потенциала парного взаимодействия атомов неизменны, в ходе экспериментов с пылевой плазмой изменение величины \tilde{T} может быть достигнуто управлением как температурой частиц, так и параметрами потенциала взаимодействия, причем эквивалентность перечисленных способов неочевидна. В настоящей работе во всех расчетах дебаевская длина предполагалась неизменной, температура же и константа связи u_0 варьировались.

Сначала для заданного безразмерного давления выбиралось приближенное значение \tilde{T} , причем значение T задавалось равным T_c , а значение константы связи вычислялось таким образом, чтобы значение эффективного параметра неидеальности,

$$\Gamma^* = \Gamma (1 + \kappa + 0.5\kappa^2) e^{-\kappa},$$

примерно соответствовало критерию плавления [32, 34]. Согласно этому критерию плавление кристаллов Юкавы осуществляется при $\Gamma^* \approx 106$. Параметр κ определяется безразмерной плотностью $\kappa = \tilde{n}^{-1/3}$, $\tilde{n} = n\lambda_D^3$, которая, в свою очередь, вычислялась в программе LAMMPS [41, 42] для заданного давления с использованием методов расчета NPT -ансамбля [43].

Затем значение безразмерной температуры, соответствующей фазовому равновесию при заданном давлении, уточнялось путем исследования линейного отклика безразмерных термодинамических параметров на малые изменения \tilde{T} . Рассматривались температурные зависимости химического потенциала $\tilde{\mu} = \mu/E_0$, плотности \tilde{n} , энтропии одной частицы ансамбля $\tilde{s} = s/k_B$. При этом был проанализирован вопрос об эквивалентности двух разных способов изменения безразмерной температуры, для чего поочередно варьировались значения размерной температуры T и константы связи u_0 . Положение точки фазового равновесия вычислялось путем решения уравнений

$$\tilde{p}_1 = \tilde{p}_2, \quad \tilde{T}_1 = \tilde{T}_2, \quad \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2, \quad (3)$$

где индексы 1 и 2 обозначают различные фазы. При использовании безразмерной температуры в уравне-

нии (3) предполагается, что на границе раздела фаз выполняется равенство как температур, так и параметров потенциала (1). Использование уравнений (3) предполагает допущение о малости лапласового давления на границе раздела фаз, вклад которого не учитывается.

Анализируя температурную зависимость энтропии и объема при постоянном давлении, можно вычислить теплоемкость и коэффициент теплового расширения по формулам

$$\tilde{c}_p = \tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{T}} \right)_{p, u_0, \lambda_D}, \quad \tilde{\alpha} = -\frac{1}{\tilde{n}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{T}} \right)_{p, u_0, \lambda_D}. \quad (4)$$

Индекс p, u_0, λ_D указывает на то, что дифференцирование проводится при постоянных давлении и параметрах потенциала.

Кроме величин \tilde{c}_p и $\tilde{\alpha}$ в настоящей работе также были исследованы параметры \hat{c}_p и $\hat{\alpha}$, определенные аналогично (4) с тем лишь отличием, что при расчете безразмерных температурных зависимостей объема и энтропии постоянным считается значение размерной температуры, а значение параметра u_0 варьируется:

$$\hat{c}_p = \tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{T}} \right)_{p, T, \lambda_D}, \quad \hat{\alpha} = -\frac{1}{\tilde{n}} \left(\frac{\partial \tilde{n}}{\partial \tilde{T}} \right)_{p, T, \lambda_D}. \quad (5)$$

По аналогии с \tilde{c}_p и $\tilde{\alpha}$ далее в настоящей работе будем называть эти параметры эффективной теплоемкостью и эффективным коэффициентом теплового расширения. Еще раз подчеркнем, что поскольку эффективные теплоемкость и коэффициент теплового расширения вычисляются при постоянном значении T и переменном u_0 , их физический смысл отличен от смысла параметров \tilde{c}_p и $\tilde{\alpha}$. Например, величина \hat{c}_p характеризует работу по изменению энтропии плазменно-пылевой системы при изменении заряда (а не температуры) макроионов при постоянном давлении. Постоянство давления при этом обеспечивается за счет изменения плотности системы, которое характеризует величина $\hat{\alpha}$. Таким образом, численные значения теплоемкости и коэффициента теплового расширения также могут не совпадать с соответствующими значениями эффективных параметров.

Кроме того, заметим, что в настоящей работе расчеты выполнялись для однокомпонентной системы, без учета самосогласованного характера изменения параметров, имеющего место в реальной плазменно-пылевой системе.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

2.1. Метод молекулярной динамики

Расчет термодинамических потенциалов осуществлялся с использованием метода МД, реализованного в программе LAMMPS [41, 42]. Траектории вычислялись в кубической периодической ячейке для системы из 16000 атомов для ОЦК-кристалла и жидкости и 16384 атомов для ГЦК-кристалла. Взаимодействие частиц определялось потенциалом (1). Для вычисления радиуса обрезки r_{cut} потенциала Юкавы использовалась оценка относительного вклада хвостовой части интеграла для потенциальной энергии, детально обсуждавшаяся в работе [44]. При этом значения r_{cut} в зависимости от κ принимали значения от $13\lambda_D$ и выше. Размер вычислительной области во всех случаях превышал удвоенное значение r_{cut} .

Численное интегрирование уравнений движения выполнялось с использованием алгоритма Верле [45]. Временной шаг выбирался из условия $\Delta t \ll \ll t_0 = \delta/v_T$, где t_0 — характерное время, $v_T = (k_B T/M)^{1/2}$ — средняя скорость теплового движения частиц, а $M = 4.19 \cdot 10^{-12}$ г — масса частиц. Значение Δt задавалось равным $4 \cdot 10^{-4}$ с.

При расчете свойств кристаллов в начальный момент времени частицы располагались в узлах кристаллической решетки, а для жидкостей начальные атомные позиции задавались случайным образом. Объем системы подбирался из условия соответствия параметров системы критерию плавления $\Gamma^* = 106$ [32, 34]. Затем координаты и импульсы частиц релаксировались при заданном постоянном давлении и температуре с использованием реализованного в программе LAMMPS алгоритма для NPT -ансамбля [43]. На релаксацию отводилось 10000 расчетных шагов, что примерно на два порядка больше характерного времени t_0 . После релаксации системы вычислялся средний равновесный объем системы при заданных условиях. Для определения среднего объема выполнялось 10 статистически независимых вычислений, в каждом из которых усреднение проводилось на временном интервале 1000 шагов. Далее, при заданном объеме, вычисленном для выбранного давления согласно описанной выше процедуре, методом термодинамического интегрирования (ТИ) была рассчитана свободная энергия Гельмгольца системы частиц. При этом использовался термостат Ланжевена для NVT -ансамбля.

Метод ТИ подробно описан в литературе (см., например, [46]). Идея метода состоит в непрерывном изменении потенциала взаимодействия в систе-

ме частиц путем введения параметра связи λ : $u = u(\lambda)$. Параметр связи изменяют в пределах от 0 до 1 таким образом, чтобы при этом осуществлялся переход из опорного состояния 1 в конечное состояние 2. Конечное состояние — исследуемый ансамбль частиц, а в качестве опорного обычно выбирают состояние системы, свободная энергия которого может быть вычислена аналитически. Тогда избыточная свободная энергия может быть вычислена по изменению потенциальной энергии системы U согласно выражению

$$F_{ex} = F_2 - F_1 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (6)$$

При расчете свободной энергии жидкости Юкавы в качестве опорного состояния был выбран идеальный газ, свободная энергия которого известна [47]. Детали вычислений свободной энергии жидкости описаны в работе [44].

При расчете свободной энергии кристалла в качестве опорного состояния использовался кристалл Эйнштейна [46], который представляет собой совокупность невзаимодействующих частиц, связанных с узлами кристаллической решетки гармоническим потенциалом. Жесткость связей a определялась с использованием предварительно рассчитанного среднего квадратического смещения частиц в состоянии 2 (кристалле Юкавы):

$$a = \frac{3}{2\beta \langle (\Delta r)^2 \rangle}. \quad (7)$$

Свободная энергия системы не взаимодействующих друг с другом осцилляторов известна [46, 48]:

$$F_{harm} = -\frac{N}{\beta} \ln \left[\Lambda^{-3} \delta^3 \left(\frac{\pi}{a\delta^2\beta} \right)^{3/2} \right]. \quad (8)$$

Здесь $\Lambda = (\beta h^2/2\pi M)^{1/2}$, h — постоянная Планка. Запишем выражение для приходящейся на один атом свободной энергии эйнштейновского кристалла f_{harm} , выраженной через соответствующее значение для идеального газа f_{ig} :

$$f_{harm} = f_{ig} + \frac{1}{\beta} - \frac{3}{2\beta} \ln \frac{\pi}{a\delta^2\beta}. \quad (9)$$

Для исследования фазовой диаграммы вблизи линии плавления необходим учет ангармонизма колебаний атомов в решетке. Вклад в свободную энергию, связанный с ангармонизмом колебаний, вычислялся методом ТИ. Параметр связи λ при этом вво-

дился таким образом, что потенциальная энергия системы частиц u определялась выражением

$$u = \lambda^m u_p + (1 - \lambda^m) (u_b + u_p^0). \quad (10)$$

Здесь u_p — энергия парного взаимодействия частиц, u_b — потенциальная энергия гармонического осциллятора, u_p^0 — энергия парного взаимодействия частиц в кристалле, все атомы которого зафиксированы в узлах решетки. Показатель степени m — произвольное положительное число, которое в настоящей работе было выбрано равным 2.

После того как при заданных значениях температуры и объема были рассчитаны внутренняя энергия e_{int} и свободная энергия Гельмгольца, энтропия и химический потенциал вычислялись по формулам

$$\begin{aligned} s_{ex} &= s - s_{ig} = (e_{int} - f_{ex})/T, \\ \mu_{ex} &= \mu - \mu_{ig} = f_{ex} + pv - k_B T. \end{aligned} \quad (11)$$

Для каждого заданного значения давления описанная процедура расчета термодинамических параметров повторялась для пяти значений безразмерной температуры \tilde{T} , находящихся вблизи исходного значения. Варьирование безразмерной температуры осуществлялось двумя способами: при постоянном значении T путем изменения u_0 и наоборот, после чего результаты сравнивались. Затем вычислялись параметры линейной аппроксимации температурной зависимости термодинамических свойств системы вблизи исходной точки. Температура и химический потенциал в точке фазового равновесия вычислялись с использованием полученных линейных функций $\tilde{\mu}(\tilde{T})$ для разных фаз путем решения системы уравнений (3). Значения остальных термодинамических величин в этой точке определялись по предварительно рассчитанным в линейном приближении температурным зависимостям.

2.2. Метод интегральных уравнений

Использование метода ИУ связано с решением уравнения Орнштейна – Цернике (ОЦ), которое имеет вид [40]

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + n \int h(\mathbf{r}_1) c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{r}_1, \quad (12)$$

где $h(\mathbf{r})$ — парная корреляционная функция, $c(\mathbf{r})$ — прямая корреляционная функция. Для замыкания уравнения ОЦ использовалось гиперцепное (ГЦ) приближение [49]:

$$c(\mathbf{r}) = \exp[-\beta u(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r})] - \gamma(\mathbf{r}) - 1, \quad (13)$$

где $\gamma(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})$.

Статический структурный фактор связан с парной корреляционной функцией фурье-преобразованием:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + n \int h(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (14)$$

Учитывая изотропность системы и сферическую симметрию парного потенциала, перепишем выражение (14) в виде

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi n}{k} \int_0^\infty h(r) \sin(kr) r dr. \quad (15)$$

Уравнение ОЦ решалось методом итераций согласно алгоритму, описанному в работах [50, 51]. Для ускорения сходимости использовалась процедура, предложенная в работе [52]. Контроль самосогласованности решения осуществлялся путем сравнения вычисленных разными способами значений $S(k)$ в точке $k = 0$. Первый способ предполагал линейную экстраполяцию данных по двум ближайшим к нулю точкам, а второй — использование уравнения для изотермической сжимаемости K_T [47, 53]:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} S(k) &= nk_B T K_T, \\ K_T &= \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

При этом для определения производной давления P по концентрации пылевых частиц n уравнение ОЦ решалось при двух близких значениях n .

Давление вычислялось с использованием вириального уравнения состояния [40]:

$$P = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int \mathbf{r} \frac{\partial u(r)}{\partial \mathbf{r}} g(r) d\mathbf{r}, \quad (17)$$

которое для жидкости Юкавы принимает вид

$$P = nk_B T + \frac{2\pi u_0 n^2}{3} \int_0^\infty (1 + k_D r) e^{-k_D r} g(r) r dr. \quad (18)$$

Свободная энергия вычислялась с использованием метода термодинамического интегрирования, согласно описанному в [44] алгоритму.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения безразмерных термодинамических параметров систем Юкавы в ОЦК-, ГЦК- и жидкой фазах на линии плавления–кристаллизации представлены в табл. 1. Для жидкости отдельно приведены параметры в точках, соответствующих кристаллизации с образованием ГЦК- и ОЦК-фазы.

Таблица 1. Параметры системы Юкавы на линии плавления ОЦК- и ГЦК-кристаллов

| ОЦК | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------|--------------------|------------------|------------------------|----------|------------|--|--------------------|------------------|------------------------|----------|------------|
| $T = \text{const} = T_0$, варьируется u_0 | | | | | | | $u_0 = \text{const}$, варьируется T | | | | | |
| \tilde{p} | $\tilde{T} \cdot 10^4$ | $\tilde{\mu}_{ex}$ | \tilde{s}_{ex} | $\tilde{n} \cdot 10^2$ | κ | Γ^* | $\tilde{T} \cdot 10^4$ | $\tilde{\mu}_{ex}$ | \tilde{s}_{ex} | $\tilde{n} \cdot 10^2$ | κ | Γ^* |
| 0.025 | 0.034 | 30.45 | -4.53 | 0.117 | 9.49 | 130.1 | 0.035 | 29.98 | -4.63 | 0.119 | 9.44 | 132.7 |
| 0.05 | 0.155 | 36.06 | -4.51 | 0.200 | 7.94 | 117.4 | 0.145 | 37.00 | -4.52 | 0.195 | 8.00 | 118.1 |
| 0.10 | 0.552 | 42.86 | -4.46 | 0.343 | 6.63 | 106.7 | 0.484 | 45.15 | -4.50 | 0.325 | 6.75 | 109.3 |
| 0.20 | 1.365 | 53.88 | -4.50 | 0.558 | 5.64 | 104.2 | 1.338 | 54.68 | -4.49 | 0.549 | 5.67 | 103.5 |
| 0.40 | 2.919 | 67.97 | -4.52 | 0.906 | 4.80 | 102.0 | 2.749 | 70.57 | -4.52 | 0.870 | 4.86 | 102.3 |
| 0.80 | 5.766 | 84.95 | -4.48 | 1.488 | 4.07 | 97.5 | 5.146 | 90.69 | -4.53 | 1.389 | 4.16 | 100.7 |
| 1.60 | 10.03 | 106.8 | -4.44 | 2.419 | 3.46 | 94.8 | 7.951 | 123.3 | -4.60 | 2.090 | 3.63 | 103.0 |
| 3.20 | 13.66 | 146.8 | -5.29 | 3.624 | 3.02 | 101.3 | 12.83 | 154.4 | -4.63 | 3.435 | 3.08 | 102.9 |
| 6.40 | 22.60 | 177.3 | -4.84 | 6.086 | 2.54 | 92.8 | 17.26 | 214.4 | -4.68 | 5.058 | 2.70 | 105.6 |
| 12.8 | 24.93 | 260.7 | -4.72 | 8.563 | 2.27 | 106.8 | 26.36 | 269.7 | -4.56 | 8.261 | 2.30 | 98.6 |
| ГЦК | | | | | | | | | | | | |
| 0.025 | 0.037 | 29.93 | -4.61 | 0.120 | 9.41 | 128.6 | 0.036 | 30.08 | -4.65 | 0.119 | 9.44 | 129.0 |
| 0.05 | 0.161 | 35.73 | -4.60 | 0.203 | 7.90 | 117.1 | 0.146 | 37.02 | -4.62 | 0.196 | 7.99 | 117.3 |
| 0.10 | 0.534 | 43.29 | -4.58 | 0.341 | 6.64 | 109.1 | 0.480 | 45.13 | -4.61 | 0.326 | 6.74 | 110.2 |
| 0.20 | 1.292 | 54.67 | -4.62 | 0.549 | 5.67 | 107.2 | 1.310 | 54.63 | -4.61 | 0.550 | 5.67 | 105.7 |
| 0.40 | 2.785 | 68.98 | -4.63 | 0.892 | 4.82 | 104.6 | 2.658 | 70.47 | -4.65 | 0.871 | 4.86 | 105.8 |
| 0.80 | 5.051 | 89.00 | -4.67 | 1.417 | 4.13 | 105.1 | 4.927 | 90.56 | -4.67 | 1.390 | 4.16 | 105.2 |
| 1.60 | 8.333 | 115.7 | -4.70 | 2.238 | 3.55 | 105.5 | 7.641 | 123.2 | -4.73 | 2.092 | 3.63 | 107.2 |
| 3.20 | 13.26 | 148.6 | -5.37 | 3.580 | 3.03 | 103.3 | 12.29 | 154.3 | -4.74 | 3.437 | 3.08 | 107.5 |
| 6.40 | 20.01 | 189.6 | -5.00 | 5.741 | 2.60 | 100.3 | 16.31 | 214.2 | -4.82 | 5.060 | 2.70 | 111.7 |
| 12.8 | 26.23 | 255.0 | -4.67 | 8.763 | 2.25 | 103.1 | 23.95 | 269.4 | -4.76 | 8.267 | 2.30 | 108.6 |
| Жидкость-ОЦК | | | | | | | | | | | | |
| 0.025 | 0.034 | 30.45 | -3.82 | 0.114 | 9.57 | 120.6 | 0.035 | 29.98 | -3.85 | 0.116 | 9.51 | 123.3 |
| 0.05 | 0.155 | 36.06 | -3.80 | 0.197 | 7.98 | 113.2 | 0.145 | 37.00 | -3.81 | 0.192 | 8.04 | 113.8 |
| 0.10 | 0.552 | 42.86 | -3.75 | 0.338 | 6.66 | 103.7 | 0.484 | 45.15 | -3.79 | 0.321 | 6.78 | 106.6 |
| 0.20 | 1.365 | 53.88 | -3.79 | 0.552 | 5.66 | 102.4 | 1.338 | 54.68 | -3.77 | 0.543 | 5.69 | 101.6 |
| 0.40 | 2.919 | 67.97 | -3.80 | 0.898 | 4.81 | 100.8 | 2.749 | 70.57 | -3.80 | 0.863 | 4.88 | 101.1 |
| 0.80 | 5.766 | 84.95 | -3.76 | 1.479 | 4.07 | 96.8 | 5.146 | 90.69 | -3.82 | 1.381 | 4.17 | 100.0 |
| 1.60 | 10.03 | 106.8 | -3.70 | 2.408 | 3.46 | 94.4 | 7.951 | 123.3 | -3.89 | 2.081 | 3.64 | 102.6 |
| 3.20 | 13.66 | 146.8 | -3.86 | 3.614 | 3.02 | 101.1 | 12.83 | 154.4 | -3.90 | 3.425 | 3.08 | 102.7 |
| 6.40 | 22.60 | 177.3 | -3.62 | 6.071 | 2.54 | 92.6 | 17.26 | 214.4 | -3.97 | 5.047 | 2.71 | 105.4 |
| 12.8 | 24.93 | 260.7 | -3.99 | 8.552 | 2.27 | 106.8 | 26.36 | 269.7 | -3.83 | 8.247 | 2.30 | 98.5 |
| Жидкость-ГЦК | | | | | | | | | | | | |
| 0.025 | 0.037 | 29.93 | -3.77 | 0.116 | 9.52 | 116.6 | 0.036 | 30.08 | -3.79 | 0.116 | 9.52 | 119.8 |
| 0.05 | 0.161 | 35.73 | -3.77 | 0.199 | 7.95 | 111.7 | 0.146 | 37.02 | -3.79 | 0.191 | 8.06 | 111.6 |
| 0.10 | 0.534 | 43.29 | -3.78 | 0.335 | 6.68 | 105.3 | 0.480 | 45.13 | -3.80 | 0.321 | 6.78 | 107.5 |
| 0.20 | 1.292 | 54.67 | -3.83 | 0.543 | 5.69 | 105.2 | 1.310 | 54.63 | -3.81 | 0.544 | 5.69 | 104.1 |
| 0.40 | 2.785 | 68.98 | -3.85 | 0.884 | 4.84 | 103.3 | 2.658 | 70.47 | -3.87 | 0.864 | 4.87 | 104.8 |
| 0.80 | 5.051 | 89.00 | -3.90 | 1.408 | 4.14 | 104.3 | 4.927 | 90.56 | -3.91 | 1.382 | 4.17 | 104.5 |
| 1.60 | 8.333 | 115.7 | -3.93 | 2.229 | 3.55 | 105.1 | 7.641 | 123.2 | -3.96 | 2.082 | 3.64 | 106.8 |
| 3.20 | 13.26 | 148.6 | -3.90 | 3.569 | 3.04 | 103.0 | 12.29 | 154.3 | -3.99 | 3.427 | 3.08 | 107.3 |
| 6.40 | 20.01 | 189.6 | -3.82 | 5.727 | 2.59 | 100.1 | 16.31 | 214.2 | -4.07 | 5.050 | 2.71 | 111.6 |
| 12.8 | 26.23 | 255.0 | -3.92 | 8.750 | 2.25 | 103.0 | 23.95 | 269.4 | -4.02 | 8.253 | 2.30 | 108.5 |

Таблица 2. Параметры жидкости Юкавы на линии плавления ОЦК-фазы, определенные методами молекулярной динамики (МД) и интегральных уравнений жидкости (ИУ)

| $\tilde{n} \cdot 10^2$ | $\tilde{T} \cdot 10^4$ | МД | | | ИУ | | |
|------------------------|------------------------|----------------|-------------|------------------|----------------|-------------|------------------|
| | | $\tilde{\rho}$ | \tilde{u} | \tilde{s}_{ex} | $\tilde{\rho}$ | \tilde{u} | \tilde{s}_{ex} |
| 8.55 | 24.93 | 12.8 | 107.9 | -3.99 | 12.9 | 109.2 | -3.89 |
| 6.07 | 22.60 | 6.40 | 71.2 | -3.62 | 6.59 | 74.7 | -3.68 |
| 3.61 | 13.66 | 3.20 | 55.4 | -3.86 | 3.24 | 56.6 | -3.87 |
| 2.41 | 10.03 | 1.60 | 38.2 | -3.70 | 1.65 | 39.9 | -3.75 |
| 1.48 | 5.766 | 0.80 | 28.1 | -3.76 | 0.820 | 29.2 | -3.80 |
| 0.898 | 2.919 | 0.40 | 20.6 | -3.80 | 0.413 | 21.6 | -3.87 |
| 0.552 | 1.365 | 0.20 | 14.8 | -3.79 | 0.209 | 15.7 | -3.87 |
| 0.338 | 0.552 | 0.10 | 10.6 | -3.75 | 0.107 | 11.5 | -3.85 |
| 0.197 | 0.155 | 0.05 | 7.84 | -3.80 | 0.054 | 8.64 | -3.93 |
| 0.114 | 0.034 | 0.025 | 5.76 | -3.82 | 0.028 | 6.54 | -4.00 |

Вычисление значения параметра неидеальности Γ , структурного параметра κ , а также эффективного параметра неидеальности Γ^* осуществлялось по рассчитанным значениям безразмерных температуры и плотности согласно формулам $\kappa = \tilde{n}^{-1/3}$, $\Gamma = (\kappa\tilde{T})^{-1}$. Значения параметров Γ , κ и Γ^* для ОЦК- и ГЦК-структур в точках с одинаковыми значениями давлений, температур и параметров потенциала различаются незначительно: отличия соответствующих значений Γ и κ не превышают 0.2%, а значений Γ^* — 1%. В то же время для ОЦК-кристалла и жидкости различия более существенны: соответствующие параметры Γ и κ отличаются примерно на 1%, а параметры Γ^* — примерно на 8%.

Неопределенность, связанная с неоднозначностью выбора способа изменения безразмерной температуры, оказывается заметно больше: для одного и того же давления ОЦК-кристалла значения безразмерной температуры в точке плавления могут отличаться более чем на 30%, а вычисленная разница значений κ , Γ и Γ^* достигает 6%, 19% и 12% соответственно.

Для тестирования результатов вычислений использовались результаты, полученные в настоящей работе методом ИУ, а также данные, известные из работ других авторов. Уравнение ОЦ решалось для жидкости Юкавы при температуре $T = 300$ К, параметры которой (плотность и безразмерная температура) задавались с использованием представленных в табл. 1 данных в условиях фазового равновесия с ОЦК-кристаллом. Вычислялись давление, потенциальная энергия и избыточная энтропия, которые

затем сравнивались с результатами, полученными методом МД. Результаты сравнения представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, данные, полученные с использованием методов МД и ИУ, совпадают достаточно хорошо, при этом наилучшее согласие результатов имеет место при больших значениях \tilde{T} и \tilde{n} : максимальным значениям параметров соответствует разница вычисленных величин, не превышающая 1.5%. При уменьшении \tilde{T} и \tilde{n} разница становится более существенной и достигает 13% для минимальных значений параметров в выбранном диапазоне. Объяснением данного результата может служить ограниченная применимость метода ИУ для сильно неидеальных систем. Степень неидеальности системы определяется параметром Γ , который монотонно убывает с ростом \tilde{T} и \tilde{n} . Так, для параметров $\tilde{T} = 2.493 \cdot 10^{-3}$ и $\tilde{n} = 8.55 \cdot 10^{-2}$, при которых совпадение результатов наилучшее, значение параметра неидеальности $\Gamma \approx 176$, в то время как наибольшие различия наблюдаются при $\tilde{T} = 3.37 \cdot 10^{-6}$, $\tilde{n} = 1.14 \cdot 10^{-3}$ и $\Gamma \approx 3.094 \cdot 10^4$.

Результаты вычислений также находятся в неплохом согласии с данными других авторов. Среднее значение Γ^* на линии кристаллизации жидкости $\langle \Gamma^* \rangle_T \approx 103.2$, $\langle \Gamma^* \rangle_{u_0} \approx 103.7$ (см. табл. 3), в то время как по данным [32], где были обобщены и проанализированы результаты работы [29], $\langle \Gamma^* \rangle = 106.9$.

Сравнение результатов с данными [29] также указывает на разумное соответствие положений кривых плавления. Для сравнения результатов нас-

Таблица 3. Линия плавления в переменных κ , Γ и Γ^*

| κ | Γ | | | Γ^* | | |
|----------|----------------------|--------------------|-------------|----------------------|--------------------|-------------|
| | $u_0 = \text{const}$ | $T = \text{const}$ | Данные [29] | $u_0 = \text{const}$ | $T = \text{const}$ | Данные [32] |
| 2.26 | 161.3 | 169.2 | 166.8 | 97.8 | 103.0 | 101.3 |
| 3.22 | 273.3 | 261.0 | 273.0 | 102.7 | 98.1 | 102.3 |
| 4.19 | 472.8 | 460.6 | 470.8 | 100.0 | 97.4 | 99.1 |
| 4.84 | 728.1 | 726.7 | 735.1 | 101.1 | 100.9 | 102.3 |
| 5.80 | 1428 | 1434 | 1475 | 102.1 | 102.6 | 105.5 |
| 6.45 | 2353 | 2316 | 2380 | 105.1 | 103.4 | 106.6 |
| 7.42 | 5067 | 5033 | 5341 | 109.1 | 108.4 | 115.1 |
| 8.06 | 8511 | 8537 | 9343 | 111.7 | 112.0 | 122.6 |

тоящей работы с данными [29] была использована линейная интерполяция зависимостей $\Gamma(\kappa)$, рассчитанных для жидкости Юкавы на линии кристаллизации. При этом считалось, что если безразмерная температура плавления кристалла с ОЦК-решеткой в данной точке выше, чем для ГЦК-кристалла, то кристаллизация жидкости происходит с образованием ОЦК-фазы, а в обратном случае — с образованием ГЦК-фазы. Результаты сопоставления свидетельствуют о совпадении с результатами [29] для различных точек фазовой диаграммы в пределах 10%. Имеющиеся расхождения могут быть связаны как с неоднозначностью определения линии плавления в безразмерных величинах, так и с использованной в настоящей работе линейной аппроксимацией.

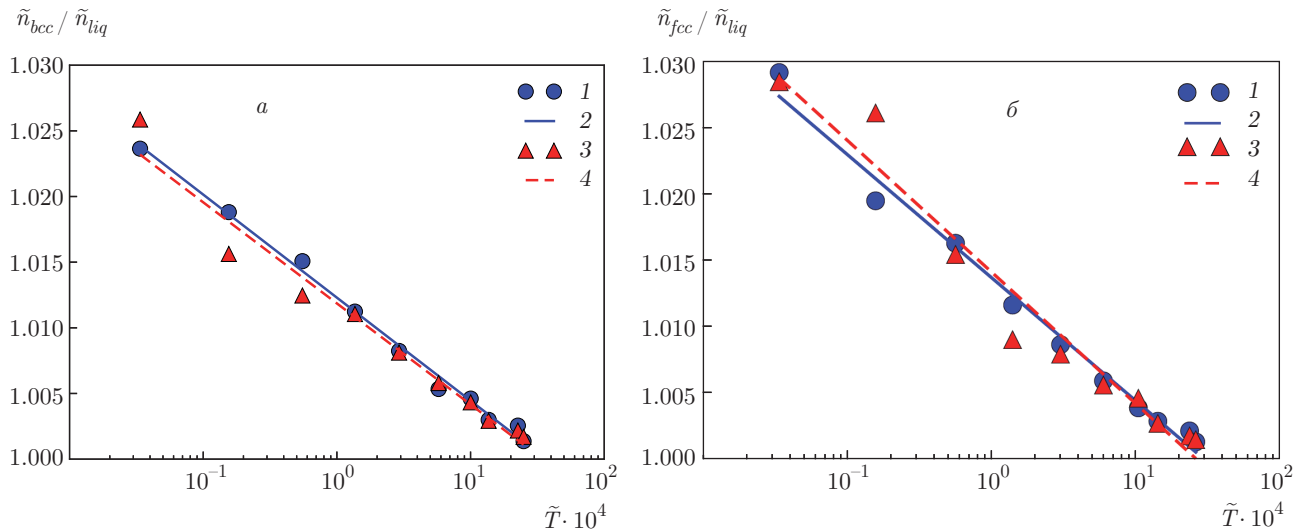
Анализ данных табл. 1 свидетельствует о слабой зависимости энтропии от давления. Кроме того, неоднозначность выбора способа изменения безразмерной температуры мало сказывается на значении энтропии (средние значения различаются примерно на 2%). Среднее значение энтропии ОЦК-кристалла составляет $\langle \tilde{s}_{ex}^{bcc} \rangle \approx -4.57$. Для ГЦК-кристалла $\langle \tilde{s}_{ex}^{fcc} \rangle \approx -4.69$. Энтропия жидкости выше, ее значения изменяются от -3.99 до -3.70 , а среднее $\langle \tilde{s}_{ex}^{liq} \rangle \approx -3.84$.

Разность энтропий на линии фазового равновесия позволяет вычислить скрытую теплоту перехода между фазами 1 и 2: $L_{21} = T(s_2 - s_1)$. Скрытая теплота входит в качестве параметра в уравнение Клапейрона–Клаузиуса, решение которого широко используется для описания фазовых переходов первого рода. Вычисленная в единицах E_0 с использованием средних значений энтропии скрытая теплота плавления ОЦК-кристалла $L_{bcc} = 0.73$, в то время как скрытая теплота плавления ГЦК-кристалла

несколько выше: $L_{fcc} = 0.85$. Этот результат неплохо согласуется с данными работы [23]. Положительное значение теплоты плавления кристаллов говорит о том, что плавление осуществляется при увеличении температуры. Заметим, что разность энтропий на линиях плавления ОЦК- и ГЦК-кристаллов $\Delta \tilde{s}$ мала и соизмерима со значением дисперсии. Таким образом, исследование фазовых переходов между ОЦК- и ГЦК-фазами требует повышения точности вычислений. В частности, может потребоваться увеличение выборки для снижения статистической ошибки вычислений, увеличение радиуса обрезки потенциала, уточнение положения точек фазового равновесия.

Другим важным параметром, входящим в уравнение Клапейрона–Клаузиуса, является разность удельных объемов для разных фаз — величина, характеризующая скачок плотности при фазовом переходе. Анализ табл. 1 свидетельствует о том, что плотности ГЦК- и ОЦК-кристаллов на линии плавления мало различаются. При плавлении плотность кристаллов изменяется скачком, причем величина этого изменения зависит от давления и температуры. Зависимость отношения плотностей кристаллических и жидкой фаз от температуры на линии плавления представлена на рисунке.

Из рисунка видно, что температурная зависимость отношения плотностей жидкой и кристаллических фаз неплохо аппроксимируется логарифмической функцией. С ростом температуры (соответственно, на линии плавления растет и давление) во всем рассмотренном диапазоне параметров величина $\tilde{n}_{cr}/\tilde{n}_{liq}$ медленно убывает, оставаясь при этом больше 1. Индексом «сг» здесь обозначен кристалл ОЦК-фазы (bcc) либо ГЦК-фазы (fcc). Видно так-



Температурные зависимости отношения плотностей кристаллов и жидкости на линии плавления: *a* — ОЦК, *b* — ГЦК, 1 — численный расчет при $T = \text{const}$, 2 — аппроксимация результатов, полученных при $T = \text{const}$, 3 — численный расчет при $u_0 = \text{const}$, 4 — аппроксимация результатов, полученных при $u_0 = \text{const}$

же, что соотношение плотностей слабо зависит от выбора способа изменения безразмерной температуры \tilde{T} . Заметим, что при слабой зависимости отношения плотностей от температуры и давления абсолютное значение разности объемов $\Delta\tilde{v} = \tilde{v}_{cr} - \tilde{v}_{liq}$ меняется в выбранном диапазоне параметров весьма существенно: давлению $\tilde{p} = 0.025$ соответствует величина $\Delta\tilde{v} \approx 20$, а для давления $\tilde{p} = 12.8$ характерно значение $\Delta\tilde{v} \approx 0.02$, что примерно в 1000 раз меньше.

По результатам исследования температурной зависимости энтропии и объема по формулам (4) были рассчитаны значения коэффициента теплового расширения и теплоемкости, а также по формулам (5) соответствующие значения эффективных параметров. Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что значения параметров $\tilde{\alpha}$ и \tilde{c}_p , вычисленные при постоянном значении константы связи u_0 по формуле (4), существенно отличаются от значений параметров $\hat{\alpha}$ и \hat{c}_p , рассчитанных при постоянной температуре по формуле (5). Более того, значения коэффициента теплового расширения $\tilde{\alpha}$ положительны, в то время как $\hat{\alpha} < 0$ во всем рассмотренном диапазоне параметров. Результат для $\hat{\alpha}$ находится в качественном соответствии с результатами [44], где исследовалась зависимость термодинамических свойств жидкости Юкавы от Γ^* при постоянном объеме и было показано, что давление жидкости — монотонно возрастающая функция Γ^* . Заметим, что в ходе исследований температура си-

стемы считалась неизменной и равной 300 К. Таким образом, поскольку $\Gamma^* \propto \tilde{T}^{-1}$, следует ожидать, что при постоянных температуре и объеме рост \tilde{T} приведет к уменьшению давления, а при постоянном давлении — к уменьшению объема, т. е. $\hat{\alpha} < 0$.

Аналогичный результат может быть получен аналитически, при рассмотрении почти идеального газа частиц Юкавы. Заметим, что хотя такая система не является моделью слабонеидеальной бoльцмановской плазмы [54], ее рассмотрение важно для понимания термодинамики юкавских систем.

Функция радиального распределения почти идеального газа может быть записана в виде [54]

$$g(r) \approx \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{u}{k_B T}. \quad (19)$$

Давление вычисляется с использованием вириального уравнения состояния (18). Подставляя выражение (19) в (18) и интегрируя, получим

$$p = nk_B T \left[1 + \frac{2\pi u_0 n}{k_B T k_D^2} \left(1 - \frac{u_0}{4k_B T \lambda_D} \right) \right]. \quad (20)$$

Дифференциал выражения (20) при постоянном давлении равен нулю:

Таблица 4. Параметры системы Юкавы на линии плавления

| ОЦК | | | | |
|-------------|--------------------|------------------------|---------------|-------------|
| \tilde{p} | $\tilde{\alpha}$ | $\tilde{\hat{\alpha}}$ | \tilde{c}_p | \hat{c}_p |
| 0.025 | $3.043 \cdot 10^4$ | $-5.453 \cdot 10^4$ | 2.956 | 0.609 |
| 0.05 | $4.743 \cdot 10^3$ | $-1.583 \cdot 10^4$ | 2.184 | 0.631 |
| 0.10 | $1.043 \cdot 10^3$ | $-5.625 \cdot 10^3$ | 1.870 | 0.682 |
| 0.20 | $3.371 \cdot 10^2$ | $-2.156 \cdot 10^3$ | 2.320 | 0.841 |
| 0.40 | $1.126 \cdot 10^2$ | $-1.179 \cdot 10^3$ | 1.998 | 0.923 |
| 0.80 | $4.632 \cdot 10^1$ | $-6.979 \cdot 10^2$ | 2.010 | 0.983 |
| 1.60 | $2.281 \cdot 10^1$ | $-4.847 \cdot 10^2$ | 1.947 | 1.042 |
| 3.20 | $1.021 \cdot 10^1$ | $-3.144 \cdot 10^2$ | 1.944 | 1.166 |
| 6.40 | 5.652 | $-2.508 \cdot 10^2$ | 1.874 | 1.190 |
| 12.8 | 2.890 | $-1.762 \cdot 10^2$ | 1.891 | 1.272 |
| ГЦК | | | | |
| 0.025 | $2.283 \cdot 10^4$ | $-5.390 \cdot 10^4$ | 2.067 | 0.612 |
| 0.05 | $4.392 \cdot 10^3$ | $-1.589 \cdot 10^4$ | 1.995 | 0.643 |
| 0.10 | $1.033 \cdot 10^3$ | $-5.619 \cdot 10^3$ | 1.938 | 0.707 |
| 0.20 | $3.045 \cdot 10^2$ | $-2.172 \cdot 10^3$ | 1.975 | 0.832 |
| 0.40 | $1.128 \cdot 10^2$ | $-1.184 \cdot 10^3$ | 1.908 | 0.920 |
| 0.80 | $4.550 \cdot 10^1$ | $-6.923 \cdot 10^2$ | 1.936 | 1.074 |
| 1.60 | $2.240 \cdot 10^1$ | $-4.818 \cdot 10^2$ | 1.878 | 1.086 |
| 3.20 | $1.027 \cdot 10^1$ | $-3.149 \cdot 10^2$ | 1.922 | 1.215 |
| 6.40 | 5.735 | $-2.509 \cdot 10^2$ | 1.925 | 1.214 |
| 12.8 | 5.411 | $-1.768 \cdot 10^2$ | 2.216 | 1.356 |
| Жидкость | | | | |
| 0.025 | $2.114 \cdot 10^4$ | $-5.490 \cdot 10^4$ | 1.920 | 0.580 |
| 0.05 | $4.296 \cdot 10^3$ | $-1.590 \cdot 10^4$ | 1.939 | 0.764 |
| 0.10 | $1.055 \cdot 10^3$ | $-5.604 \cdot 10^3$ | 1.882 | 0.697 |
| 0.20 | $2.943 \cdot 10^2$ | $-2.180 \cdot 10^3$ | 2.010 | 0.815 |
| 0.40 | $1.112 \cdot 10^2$ | $-1.183 \cdot 10^3$ | 1.864 | 1.041 |
| 0.80 | $4.503 \cdot 10^1$ | $-6.971 \cdot 10^2$ | 1.966 | 1.012 |
| 1.60 | $2.229 \cdot 10^1$ | $-4.833 \cdot 10^2$ | 1.908 | 1.083 |
| 3.20 | $1.011 \cdot 10^1$ | $-3.164 \cdot 10^2$ | 1.986 | 1.191 |
| 6.40 | 5.645 | $-2.497 \cdot 10^2$ | 1.871 | 1.372 |
| 12.8 | 2.865 | $-1.773 \cdot 10^2$ | 1.909 | 1.353 |

$$dp \equiv 0 = \left(nk_B + \frac{\pi n^2}{2k_D} \frac{u_0^2}{k_B T^2} \right) dT + \left(\frac{2\pi n^2}{k_D^2} - \frac{\pi n^2}{k_D} \frac{u_0}{k_B T} \right) du_0 + \left(k_B T + \frac{4\pi n u_0}{k_D^2} - \frac{\pi n u_0^2}{k_D k_B T} \right) dn. \quad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p_0, u_0} = -\frac{n}{T} \frac{\kappa^3 + \frac{\pi}{2} \tilde{T}^{-2}}{\kappa^3 + 4\pi \tilde{T}^{-1} - \pi \tilde{T}^{-2}}, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial u_0} \right)_{p_0, T} = -\frac{\pi n k_D (2 - \tilde{T}^{-1})}{k_B T (\kappa^3 + 4\pi \tilde{T}^{-1} - \pi \tilde{T}^{-2})}.$$

Выражения (22) свидетельствуют о том, что при постоянном объеме в почти идеальной системе Юкавы плотность является монотонно убывающей функцией как температуры, так и константы связи. Подставляя (22) в (4) и (5), получим

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{\tilde{T}} \frac{\kappa^3 + \frac{\pi}{2} \tilde{T}^{-2}}{\kappa^3 + 4\pi \tilde{T}^{-1} - \pi \tilde{T}^{-2}} > 0, \quad (23)$$

$$\hat{\alpha} = -\frac{\pi}{\tilde{T}^2} \frac{2 - \tilde{T}^{-1}}{\kappa^3 + 4\pi \tilde{T}^{-1} - \pi \tilde{T}^{-2}} < 0.$$

Неравенства (23) справедливы для почти идеального газа в силу малости \tilde{T}^{-1} . Заметим, что поскольку значение параметра неидеальности также определено с использованием соотношения константы связи и температуры, выводы настоящей работы, полученные для \tilde{T} , справедливы и для Γ .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы свойства жидкости, ГЦК-и ОЦК-кристаллов Юкавы вблизи линии плавления. Вычислены давления, температуры и химические потенциалы систем на линии фазового равновесия. Определены энтропии и плотности разных фаз. Показано, что вдоль линии плавления энтропия кристаллов и жидкостей слабо меняется и флуктуирует относительно некоторых средних значений, причем дисперсия этих флуктуаций для кристаллов не превышает 3%, а для жидкости примерно равна 4.2%. При этом энтропия кристаллов ниже, чем у жидкости, примерно на 30% (относительно энтропии жидкости). По разности энтропий была вычислена скрытая теплота плавления кристаллов, которая положительна как для ОЦК-фазы, так и для ГЦК-фазы.

Плотности разных фаз на линии плавления слабо различаются: не более чем на 3% для выбранного диапазона параметров. Вдоль линии плавления наблюдается монотонно убывающая логарифмическая температурная зависимость отношения плотностей n_{cr}/n_{liq} , для которой предложены аппроксимирующие выражения.

Проведенный в работе анализ свидетельствует о неоднозначной зависимости термодинамических параметров системы Юкавы от безразмерной температуры \tilde{T} . Эта неоднозначность обусловлена возможностью изменения \tilde{T} разными способами, при которых размерная температура и параметры потенциала взаимодействия могут либо изменяться, либо фиксироваться. Физический смысл отмеченных способов изменения безразмерной температуры различен: в то время как изменение T при постоянных значениях параметров потенциала означает нагрев вещества, изменяя параметры потенциала при постоянной температуре, мы получаем разные вещества при одинаковой температуре. В экспериментах с пылевой плазмой оба сценария могут быть легко реализованы.

Существенные различия, связанные с разными способами изменения безразмерной температуры при исследовании температурных зависимостей термодинамических величин, наблюдаются при вычислении положения точек фазового равновесия на фазовой диаграмме, а также плотности и энтропии в них. При исследовании линейного отклика плотности и энтропии на малое изменение безразмерной температуры при постоянных значениях параметров потенциала нами были вычислены коэффициент теплового расширения $\tilde{\alpha}$ и теплоемкость при постоянном объеме \tilde{c}_p . Кроме того, нами были проанализированы соответствующие эффективные значения параметров $\hat{\alpha}$ и \hat{c}_p , определенные при постоянной температуре и переменном значении константы u_0 в потенциале (1). Вычисленные таким образом параметры различны. Показано, что величина $\tilde{\alpha}$ положительна и вдоль линии плавления монотонно убывает с ростом давления и температуры, в то время как величина $\hat{\alpha}$ отрицательна и ее температурная зависимость монотонно возрастает. Для слабонеидеального газа Юкавы аналогичный результат получен аналитически. Выводы настоящей статьи о неоднозначности определения состояния системы Юкавы безразмерной температурой \tilde{T} справедливы также и для параметра неидеальности Γ .

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10424).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Fortov, A. V. Ivlev, S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, and G. E. Morfill, *Phys. Rep.* **421**, 1 (2005).

2. В. Н. Цытович, *УФН* **167**, 57 (1997).
3. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак, В. И. Молотков, О. Ф. Петров, *УФН* **174**, 495 (2004).
4. I. Mann, N. Meyer-Vernet, and A. Czechowski, *Phys. Rep.* **536**, 1 (2014).
5. D. Samsonov, S. K. Zhdanov, R. A. Quinn, S. I. Popel, and G. E. Morfill, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255004 (2004).
6. S. Nunomura, D. Samsonov, S. Zhdanov, and G. Morfill, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 025003 (2005).
7. A. I. Momot, A. G. Zagorodny, and O. V. Momot, *Phys. Plasmas* **25**, 073706 (2018).
8. B. Liu and J. Goree, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 055003 (2008).
9. S. Ratynskaia et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105010 (2006).
10. G. E. Morfill et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1598 (1999).
11. A. V. Filippov, V. N. Babichev, A. F. Pal', A. N. Starostin, and V. E. Cherkovets, *Contrib. Plasma Phys.* **56**, 286 (2016).
12. B. Klumov et al., *Europhys. Lett.* **92**, 15003 (2010).
13. B. Klumov et al., *Plasma Phys. Control. Fusion* **51**, 124028 (2009).
14. M. Rubin-Zuzic et al., *Nature Phys.* **2**, 181 (2006).
15. U. Konopka, L. Ratke, and H. M. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1269 (1997).
16. U. Konopka, G. E. Morfill, and L. Ratke, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 891 (2000).
17. O. S. Vaulina, O. F. Petrov, A. V. Gavrikov, and V. E. Fortov, *Plasma Phys. Rep.* **33**, 278 (2007).
18. О. С. Ваулина, Е. А. Лисин, А. В. Гавриков, О. Ф. Петров, В. Е. Фортов, *ЖЭТФ* **137**, 751 (2010) [O. S. Vaulina, E. A. Lisin, A. V. Gavrikov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *J. Exp. Theor. Phys.* **110**, 662 (2010)].
19. J. M. e Silva and B. J. Mokross, *Phys. Rev. B* **21**, 2972 (1980).
20. D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474 (1983).
21. K. Kremer, M. O. Robbins, and G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2694 (1986).
22. M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).

23. E. J. Meijer and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **94**, 2269 (1991).
24. R. T. Farouki and S. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2973 (1992).
25. C. F. Tejero, J. F. Lutsko, J. L. Colot, and M. Baus, *Phys. Rev. A* **46**, 3373 (1992).
26. G. Dupont, S. Moulinasse, J. P. Ryckaert, and M. Baus, *Mol. Phys.* **79**, 453 (1993).
27. R. T. Farouki and S. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **101**, 9885 (1994).
28. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *J. Chem. Phys.* **105**, 7641 (1996).
29. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *Phys. Rev. E* **56**, 4671 (1997).
30. S. Hamaguchi, *Plasmas Ions* **2**, 57 (1999).
31. G. P. Hoffmann and H. Löwen, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7359 (2000).
32. O. S. Vaulina and S. A. Khrapak, *ЖЭТФ* **117**, 326 (2000) [O. S. Vaulina and S. A. Khrapak, *J. Exp. Theor. Phys.* **90**, 287 (2000)].
33. О. С. Ваулина, С. А. Храпак, *ЖЭТФ* **119**, 264 (2001).
34. O. S. Vaulina, S. V. Vladimirov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245002 (2002).
35. M. J. Stevens and M. O. Robbins, *J. Chem. Phys.* **98**, 2319 (1993).
36. R. S. Hoy and M. O. Robbins, *Phys. Rev. E* **69**, 056103 (2004).
37. B. A. Klumov, M. Rubin-Zuzic, and G. E. Morfill, *JETP Lett.* **84**, 542 (2007).
38. Б. А. КлуMOV, УФН **180**, 1095 (2010) [B. A. Klumov, *Phys. Usp.* **53**, 1053 (2010)].
39. O. S. Vaulina and X. G. Koss, *Phys. Rev. E* **92**, 042155 (2015).
40. Н. П. Коваленко, И. З. Фишер, УФН **108**, 209 (1972) [N. P. Kovalenko and I. Z. Fisher, *Phys. Usp.* **15**, 592 (1973)].
41. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
42. LAMMPS <http://lammps.sandia.gov>.
43. W. Shinoda, M. Shiga, and M. Mikami, *Phys. Rev. B* **69**, 134103 (2004).
44. В. В. Решетняк, А. Н. Старостин, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **154**, 1258 (2018).
45. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
46. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Vol. 1, Elsevier (2001).
47. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, т. 5, Наука, Москва (1995).
48. T. J. H. Vlugt, J. P. J. M. Van der Eerden, M. Dijkstra, B. Smit, and D. Frenkel, *Introduction to Molecular Simulation and Statistical Thermodynamics*, ebook (2008).
49. T. Morita, *Prog. Theor. Phys.* **23**, 829 (1960).
50. A. V. Filippov, A. N. Starostin, I. M. Tkachenko, and V. E. Fortov, *Phys. Lett. A* **376**, 31 (2011).
51. A. V. Filippov, A. N. Starostin, I. M. Tkachenko, and V. E. Fortov, *Contrib. Plasma Phys.* **53**, 442 (2013).
52. K.-C. Ng, *J. Chem. Phys.* **61**, 2680 (1974).
53. N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics*, World Sci., New Jersey–London–Singapore–Hong Kong (2002).
54. Л. П. Кудрин, *Статистическая физика плазмы*, Атомиздат, Москва (1974).