ЖЭТФ/JETP, 2026, том 170, вып. 6 (12), стр. 694–706 © 2026

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ОГРАНИЧЕННОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ

Д. И. Жуховицкий [a*], ***Е. Е. Перевощиков*** [a,b]

[a] *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук*
125412, Москва, Россия

[b] *Московский физико-технический институт*
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2026 г.
после переработки 6 сентября 2026 г.
Принята к публикации 25 сентября 2026 г.

Методом молекулярной динамики исследована классическая однокомпонентная плазма, ограниченная сферической поверхностью. Расчеты, выполненные для ряда достаточно больших систем с числом ионов до 10^6 в широком диапазоне параметра кулоновской неидеальности Γ от 0.03 до 1000, позволяют установить размерную зависимость исследуемых величин и экстраполировать их к термодинамическому пределу. Полученные оценки значений полной электростатической энергии на один ион в пределе бесконечной ограниченной однокомпонентной плазмы согласуются с известными результатами моделирования однокомпонентной плазмы с периодическими граничными условиями методом Монте-Карло. Положение перехода кристалл–жидкость оценивается как $\Gamma_{\mathrm{m}} = 174 \pm 2$; показано, что переход имеет узкую метастабильную область. Введены две дополнительные сходящиеся энергетические характеристики ограниченной однокомпонентной плазмы: избыточная энергия ион-ионного взаимодействия и избыточная энергия взаимодействия ионов с фоном. Показано, что обе величины, как и полная электростатическая энергия системы, обращаются в нуль в пределе Дебая – Хюккеля. Напротив, в пределе $\Gamma \to \infty$ избыточная энергия ион-фонового взаимодействия не обращается в нуль, в отличие от случая однокомпонентной плазмы с периодическими граничными условиями. Показано, что данный результат является следствием сохраняющейся чувствительности системы к структуре нейтрального приграничного слоя даже в термодинамическом пределе.

Ключевые слова: однокомпонентная плазма, сильнонеидеальная плазма, электростатическая энергия, молекулярная динамика, термодинамический предел

DOI: 10.31857/S0044451026120141

1. ВВЕДЕНИЕ

Однокомпонентной плазмой (ОКП) называют систему одинаковых точечных зарядов, погруженных в однородный компенсирующий фон с фиксированной плотностью заряда [1,2]. Эта модель широко используется благодаря своей простоте, позволяющей разрабатывать и тестировать модели для слабо-, особенно, сильнонеидеальной плазмы. Введение фона позволяет избежать неустойчивости, присущей классическим кулоновским системам. Помимо фундаментального интереса, модель ОКП важна и для приложений. Она используется при описании вещества во внутренних областях белых карликов [3] и нейтронных звезд [4], а также жидких щелочных металлов [5]. Близость удерживающего поля в ионных ловушках к параболическому потенциалу делает модель ОКП естественной и для физики локализованных заряженных систем, в частности ионных кулоновских кристаллов, которые активно исследуются как теоретически, так и экспериментально [6–8]. В сферических плазмах, содержащих более $2 \cdot 10^5$ ионов, наблюдалось формирование кристаллического ядра с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, занимающего внутреннюю четверть диаметра системы [9].

* E-mail: dmr@ihed.ras.ru

Другие применения модели ОКП связаны с кулоновскими кластерами в пылевой плазме [10, 11], а также с лабораторной плазмой [12]. Наряду с классической ОКП широко изучается и квантовая ОКП [13]. В теоретических работах по сферическим кулоновским кластерам [14, 15], выполненных для чрезвычайно низких температур и систем размером до $1.2 \cdot 10^5$ частиц, была обнаружена внутренняя область с кристаллическим ядром, окруженная несколькими внешними сферическими оболочками.

Для классической ОКП наиболее подробно изучены внутренняя энергия, свободная энергия Гельмгольца и уравнение состояния. Для их исследования используются аналитические подходы [16–18], методы Монте-Карло (МК) [19–24] и молекулярной динамики (МД) [25]. Наиболее точные значения электростатической энергии достигаются, как правило, при экстраполяции данных МК к бесконечному числу ионов; их относительная погрешность обычно составляет около 0.1%. Широко исследованы также плавление ОКП [26,27], динамический переход от флюидоподобного состояния к газоподобному [28, 29] и транспортные свойства ОКП [30].

При численном моделировании ОКП обычно используются периодические граничные условия (ПГУ) [31]. В этом случае электростатическая энергия задается условно сходящимся рядом, который из-за медленной сходимости вычисляется методами типа суммирования Эвальда [32] (см. также [33]) и его более эффективными модификациями [34–36]. Однако для систем конечного размера с явной границей и конечным числом ионов N все соответствующие энергетические вклады формально конечны и могут быть вычислены прямым суммированием кулоновских взаимодействий без обращения к процедуре суммирования Эвальда. Поскольку кулоновская система конечного размера при определенных условиях имеет термодинамический предел, установление размерной зависимости исследуемых величин при больших N открывает для такой системы возможность достаточно надежной экстраполяции к этому пределу.

В работе [37] были исследованы кулоновские кластеры с конечным сферическим компенсирующим фоном. Было показано, что при $N > 2500$ в таком кластере формируется квазиоднородное ядро, которое можно рассматривать как приемлемое приближение к объемной системе с близкими характеристиками; в этом отношении результаты данной работы хорошо согласуются с [15]. В частности, было установлено, что ядро имеет поликристаллическую структуру и состоит из кристаллитов объемноцентрированной кубической, гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной решеток. В отличие от работ [14, 15], где рассматривались чрезвычайно большие значения параметра кулоновской неидеальности $\Gamma = 10^5$–10^6, в [37] исследовалась область существенно меньших значений, $\Gamma \gtrsim 200$, соответствующая переходу к плавлению кластера, и анализировалась зависимость сферической оболочечной структуры и размера ядра от Γ. Вместе с тем энергия системы оценивалась недостаточно точно, а при $\Gamma < 200$ существенной проблемой оказалось испарение ионов, заметно нарушающее как устойчивость системы, так и ее локальную квазинейтральность.

В работе [38] был рассмотрен кулоновский кластер, лишенный этих недостатков. Система была заключена в жесткую сферическую оболочку, расположенную на поверхности фоновой сферы и зеркально отражающую ионы. Будем называть такую систему ограниченной ОКП (ООКП). Был исследован термодинамический предел ионного фактора сжимаемости при $\Gamma = 15$, а также структура приграничных сферических оболочек.

В настоящей работе для ООКП рассмотрен весь диапазон Γ от слабонеидеальной до сильнонеидеальной плазмы и прослежена размерная зависимость исследуемых величин. Помимо обычной полной электростатической энергии вводятся две дополнительные энергетические характеристики: избыточная энергия ион-ионного взаимодействия и избыточная энергия взаимодействия ионов с фоном, исследуется их зависимость от Γ. В разд. 2 вводятся основные энергетические характеристики ООКП и рассматриваются их предельные случаи. Метод МД-моделирования, его обоснование и типичные параметры описаны в разд. 3.1. В разд. 3.2 представлены и обсуждаются результаты МД-моделирования ООКП, разд. 3.3 посвящен исследованию избыточных энергий.

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГРАНИЧЕННОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ

Рассмотрим систему из N частиц (ионов) массы m и заряда ze, погруженных в однородный фон с полным зарядом $-zeN$, занимающий сферу радиуса R. Чтобы предотвратить испарение ионов при высоких температурах, т. е. уход наиболее быстрых частиц на бесконечность, введем жесткую сферическую границу, от которой ионы отражаются зер-

кально. Поскольку нас интересует асимптотическая модель ОКП, радиус отражающей границы R_b должен совпадать с радиусом фона; в противном случае система не может оставаться однородной даже при малых значениях Γ. Однако из-за конечности шага интегрирования в МД-моделировании величина R_b должна быть немного меньше R (см. разд. 3.1).

В отличие от классической ОКП, ООКП характеризуется не только параметром кулоновской неидеальности $\Gamma = \epsilon/T$, но и числом ионов N. Здесь $\epsilon = z^2e^2/r_s$ — характерная электростатическая энергия, $r_s = (3/4\pi\bar{n})^{1/3} = RN^{-1/3}$ — радиус ионной сферы, $\bar{n} = 3N/4\pi R^3$ — средняя числовая плотность ионов, а T — температура в энергетических единицах; предполагается, что ООКП находится в состоянии равновесия, и что N достаточно велико. Далее будем пользоваться кулоновскими единицами, полагая $r_s = m = \epsilon = ze = 1$. Тогда характерный масштаб времени $\tau_0 = r_s(m/\epsilon)^{1/2} = (mr_s^2/\Gamma T)^{1/2}$ совпадает с обратной частотой колебаний иона в ионной сфере. В этих единицах $T = 1/\Gamma$, $R = N^{1/3}$ и $\bar{n} = 3/4\pi$. Здесь и далее все удельные энергетические характеристики приводятся в расчете на одну частицу (ион).

Полная удельная электростатическая энергия рассматриваемой системы равна

$$u(\Gamma, N) = u_p + u_b + u_c, \tag{1}$$

где энергия межионного взаимодействия

$$u_p = \frac{1}{N}\sum_{k<l}\frac{1}{r_{kl}} = \frac{1}{2N}\iint\limits_{V_R}\frac{n(\mathbf{r}_1')n(\mathbf{r}_2')}{r_{12}'}\,d\mathbf{r}_1'\,d\mathbf{r}_2', \tag{2}$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|,$$

$$n(\mathbf{r}') = \sum\nolimits_{k=1}^{N}\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k)$$

— численная плотность ионов, $\mathbf{r}_k$ — радиус-вектор k-го иона, а интегрирование ведется по объему фона V_R;

$$u_b = \frac{1}{2N}\sum_{k=1}^{N} r_k^2 - \frac{5}{2}u_c = \frac{1}{2N}\int\limits_{V_R} r'^2 n(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}' - \frac{5}{2}u_c \tag{3}$$

— удельная энергия взаимодействия ионов с фоном,

$$u_c = \frac{3}{5}N^{2/3} \tag{4}$$

представляет собой удельную энергию фона. В уравнении (3) начало координат совпадает с центром фона. Хотя величина u сходится при $N \to \infty$, энергии u_p и u_b расходятся как $N^{2/3}$. Однако можно ввести перенормированные величины, которые далее будем называть избыточной энергией ион-ионного взаимодействия и избыточной энергией взаимодействия ионов с фоном

$$u_{p\text{ex}} = u_p - u_c, \quad u_{b\text{ex}} = u_b + 2u_c \tag{5}$$

соответственно. Тогда полная энергия $u = u_{p\text{ex}} + u_{b\text{ex}}$ совпадает с полной электростатической энергией.

Отметим, что термин «избыточная» применительно к энергии является условным, введенным по аналогии с избыточными термодинамическими потенциалами, хотя кулоновская энергия к ним не относится. По определению, избыточные энергии (5) отсчитываются от кулоновских энергий межионного взаимодействия и взаимодействия ионов с фоном для случая, когда ионы равномерно распределены в пространстве, что характерно для идеального газа. Фактически u_c и $-2u_c$ равны энергии равномерно заряженного шара и энергии этого шара во внешнем параболическом потенциале, а (5) задает перенормировку расходящихся величин.

Покажем, что $u_{p\text{ex}}$ и $u_{b\text{ex}}$ сходятся как в пределе слабой, так и в пределе сильной неидеальности. Если система находится в газовой фазе и тройными, а также корреляциями более высокого порядка можно пренебречь, то

$$\langle n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)\rangle \simeq \langle n(0)n(r_{12})\rangle = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^2 f_p(r_{12}), \tag{6}$$

где угловые скобки обозначают усреднение по времени, и тогда

$$f_p(r) = \frac{1}{3r^2}\frac{dN_r}{dr} \tag{7}$$

является радиальной функцией распределения, а N_r — среднее число ионов в сфере радиуса r вокруг выбранного иона. Аналогично,

$$\langle n(\mathbf{r})\rangle = \langle n(r)\rangle = \frac{3}{4\pi}f_c(r),$$

где

$$f_c(r) = \frac{1}{3r^2}\frac{dN_c}{dr} \tag{8}$$

есть распределение численной плотности ионов, а N_c — среднее число ионов на расстоянии не более r от центра фоновой сферы. Тогда из уравнений (2), (3) получаем

$$\begin{aligned}\langle u_{p\text{ex}}\rangle &\simeq \frac{1}{2N}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^2\iint\limits_{V_R}\frac{f_p(r_{12})-1}{r_{12}}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\\ &= \frac{9}{4N}\int\limits_0^R\int\limits_0^R[f_p(r_{12})-1]\times\\ &\quad\times(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|)\,r_1 r_2\,dr_1\,dr_2\end{aligned} \tag{9}$$

и

$$\langle u_{b\text{ex}}\rangle = \frac{3}{2N}\int\limits_0^R r^4\left[f_c(r)-1\right]\,dr. \tag{10}$$

Поскольку при $\Gamma \to 0$ корреляции между ионами исчезают, имеем $f_p, f_c \to 1$, и из уравнений (9), (10) следует

$$\lim_{\Gamma\to 0}\langle u_{p\text{ex}}\rangle = \lim_{\Gamma\to 0}\langle u_{b\text{ex}}\rangle = 0. \tag{11}$$

Таким образом, в термодинамическом пределе получаем естественный результат: все избыточные электростатические энергии идеального газа обращаются в нуль

$$\lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to 0}\langle u_{p\text{ex}}\rangle = \lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to 0}\langle u_{b\text{ex}}\rangle = u_\infty = 0, \tag{12}$$

где

$$u_\infty = \lim_{N\to\infty}\langle u\rangle\,.$$

Отметим, что если рассматривать ионы в фоновом поле как самостоятельную систему, то ионная потенциальная энергия $u_i = u_p + u_b$ расходится при $N \to \infty$. В то же время избыточная ионная потенциальная энергия $u_i + u_c = u_{p\text{ex}} + u_{b\text{ex}}$, совпадающая с избыточной электростатической энергией, остается конечной.

Рассмотрим теперь предел $\Gamma \to \infty$, т. е. холодную равновесную конфигурацию. При преобразовании всех координат $\mathbf{r}_i \to \lambda\mathbf{r}_i$ из (2), (3) получим

$$u_p(\lambda) = \lambda^{-1}u_p,$$

$$u_b(\lambda) + \frac{5}{2}u_c = \lambda^2\left(u_b + \frac{5}{2}u_c\right).$$

При $\Gamma \to \infty$ равновесная конфигурация должна быть стационарной относительно такой бесконечно малой вариации

$$\left.\frac{du(\lambda)}{d\lambda}\right|_{\lambda=1} = \left.\frac{d\left(u_p(\lambda)+u_b(\lambda)\right)}{d\lambda}\right|_{\lambda=1} = 0,$$

откуда сразу следует

$$\lim_{\Gamma\to\infty}\left(u_p - 2u_b - 5u_c\right) = \lim_{\Gamma\to\infty}\left(u_{p\text{ex}} - 2u_{b\text{ex}}\right) = 0. \tag{13}$$

С другой стороны, известно, что при $T \to 0$ энергия системы стремится к энергии основного состояния

$$\lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to\infty} u = \lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to\infty}\left(u_{p\text{ex}} + u_{b\text{ex}}\right) = u_0,$$

где в данном случае $u_0 = -0.895929255682$ — константа Маделунга для решетки ОЦК. Следовательно,

$$\lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to\infty} u_{p\text{ex}} = \frac{2}{3}u_0, \quad \lim_{N\to\infty}\lim_{\Gamma\to\infty} u_{b\text{ex}} = \frac{1}{3}u_0. \tag{14}$$

Таким образом, величины (5) имеют термодинамические пределы как при малых, так и при больших значениях Γ, что указывает на существование такого предела и при произвольном Γ.

Поскольку целью настоящей работы является исследование термодинамического предела ООКП, необходимо определить размерную зависимость величины $u(\Gamma, N)$ (1). Здесь и далее будем считать энергетические величины усредненными по времени. Должен существовать термодинамический предел

$$\lim_{R\to\infty} U(\Gamma, N)/N = u_\infty(\Gamma),$$

где $U(\Gamma, N)$ — энергия всей системы. Будем предполагать, что отличие конечной системы от объемной возникает главным образом в слое толщиной $\ell \ll R$ вблизи границы. В таком случае объем возмущенного приграничного слоя пропорционален площади границы, а следовательно, и поправка к полной энергии $\Delta U_s \sim R^2$. Также необходимо учесть поправку, связанную с изменением геометрической структуры ввиду конечности кривизны границы $\Delta U_c \sim R$. В результате получим

$$U(\Gamma, N) = u_\infty(\Gamma)N + c_1(\Gamma)R^2 + c_2(\Gamma)R + \mathcal{O}(1),$$

или, переходя к энергии на один ион,

$$u(\Gamma, N) = u_\infty(\Gamma) + c_1(\Gamma)N^{-1/3} + c_2(\Gamma)N^{-2/3} + \mathcal{O}(N^{-1}). \tag{15}$$

В таком случае в термодинамическом пределе

$$\lim_{N\to\infty} u(\Gamma, N) = u_\infty(\Gamma).$$

Несмотря на то, что приведенные выше рассуждения могут казаться более подходящими для случая флюида, они могут быть обоснованы и в других случаях. Так, в режиме Дебая – Хюккеля при $\Gamma \ll 1$ ионы в глубине объема окружены полной дебаевской сферой, тогда как ионы на расстоянии порядка дебаевского радиуса $\lambda_D = 1/\sqrt{3\Gamma}$ имеют окружение, отличающееся от объемного — корреляционная длина при этом остается конечной. Подобная размерная зависимость обнаруживается в системе и при аналитическом рассмотрении равновесной статистической модели подобных объектов [39]. В случае кристалла можно разбить его на нейтральные ионные сферы [40], у которых отсутствуют дипольный и квадрупольный моменты. На границе ионные сферы оказываются обрезанными — и число таких сфер пропорционально площади поверхности. Несоизмеримость плоских граней с ограничивающей сферической поверхностью приводит к упругой деформации r_s/R, имеющей плотность энергии $\omega_{\text{el}} \sim r_s^2/R^2$,

но тогда полный вклад поправки $\Delta U_c \sim R^3\omega_{\rm el} \sim R$. Более подробно случай кристалла рассматривался в работах [15, 41].

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ООКП МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

3.1. Метод моделирования

При конечном N в системе отсутствуют расходящиеся величины, поэтому все интересующие характеристики, включая u, u_p и u_b, могут быть определены непосредственно. Для обычной ОКП с ПГУ, напротив, вычисление полной потенциальной энергии требует специальных методов суммирования, таких как потенциал Эвальда [19, 32], усредненный по углу потенциал Эвальда [24], метод «Particle-Particle Particle-Mesh» (PPPM) [42] и др. Для ООКП эта величина находится *ab initio* прямым суммированием межионных кулоновских взаимодействий и энергии взаимодействия ионов с фоном. Основные недостатки такого подхода очевидны: чрезвычайно высокие вычислительные затраты при отсутствии эффективных процедур ускорения, и необходимость моделировать широкий набор размеров ООКП для последующей экстраполяции к термодинамическому пределу.

Ниже рассматривается МД-моделирование движения ионов внутри фоновой сферы. Переход к безразмерным динамическим переменным, т. е. замена времени

$$t \to t/\tau_0,$$

радиуса-вектора i-го иона

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i/r_s$$

и силы, действующей на этот ион,

$$\mathbf{f}_i \to (r_s/\epsilon)\mathbf{f}_i = \left(\tau_0^2/mr_s\right)\mathbf{f}_i,$$

позволяет записать уравнения движения в виде [37, 38]

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_{zi} + \mathbf{f}_{bi} + \mathbf{f}_{Li}, \tag{16}$$

где

$$\mathbf{f}_{zi} = \sum_{j\neq i} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}^3} \tag{17}$$

— сила межионного взаимодействия,

$$\mathbf{f}_{bi} = \begin{cases} -\mathbf{r}_i, & r_i \le R, \\ -N\dfrac{\mathbf{r}_i}{r_i^3}, & r_i > R \end{cases} \tag{18}$$

— сила притяжения к фону, а

$$\mathbf{f}_{Li} = -\gamma\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{f}_{{\rm st}i} \tag{19}$$

— сила со стороны термостата Ланжевена. Здесь γ — коэффициент трения, а $\mathbf{f}_{{\rm st}i}$ — случайная сила с гауссовым распределением, для которой

$$\left\langle f_{{\rm st}i}^2 \right\rangle = \frac{2\gamma\left\langle v^2\right\rangle}{\tau_{\rm st}} = \frac{6\gamma}{\Gamma\tau_{\rm st}}, \tag{20}$$

где $\tau_{\rm st}$ — время затухания автокорреляции, принятое равным шагу интегрирования по времени τ, $\left\langle v^2\right\rangle \equiv \left\langle v_i^2\right\rangle$ — среднеквадратичная скорость ионов, не зависящая от i в состоянии равновесия. При этом учтено равенство $\left\langle v^2\right\rangle = 3T = 3/\Gamma$.

Использование термостата заметно сокращает время установления равновесия и обеспечивает очень малое отклонение величины $\left\langle v^2\right\rangle/3$ от заданной температуры T, если γ не слишком мало, что существенно уменьшает вычислительные затраты. Тестовые расчеты показали, что при любом Γ результаты совершенно нечувствительны к выбору γ. Во всех расчетах ООКП принимаем $\gamma \simeq 0.09$, как и в [37].

В уравнениях движения (16) используются граничные условия зеркального отражения: если ион пересекает поверхность сферы радиуса R_b, то его скорость $\mathbf{v}_i$ преобразуется по закону

$$\mathbf{v}_i' = \mathbf{v}_i - \frac{2\mathbf{r}_i\mathbf{v}_i}{r_i^2}\mathbf{r}_i. \tag{21}$$

Из-за конечности шага по времени преобразование скорости происходит лишь в точке, где уже выполнено условие $r_i > R_b$. Поэтому профиль плотности ионов $f_c(r)$ не является ступенчатым, а плавно уменьшается при $r > R_b$. Если бы выполнялось равенство $R_b = R$, то за поверхностью компенсирующего фона возникал бы искусственный заряженный слой, нарушающий нейтральность заряда внутри ООКП. Полностью устранить этот эффект нельзя, но его можно минимизировать, немного уменьшив R_b так, чтобы он совпадал с эквимолярным радиусом ионной подсистемы. Поскольку среднее расстояние, проходимое ионом за один временной шаг τ, равно $\tau/\sqrt{2\pi\Gamma}$, то выбор $R_b = R - \tau/\sqrt{8\pi\Gamma}$ минимизирует граничный эффект. Следует отметить, что увеличение или уменьшение этого сдвига в несколько раз не приводит к заметному изменению результатов, однако заметно увеличивает тот минимальный размер ООКП, начиная с которого размерная зависимость $u(\Gamma)$ подчиняется уравнению (15). Это указывает на усиление граничного эффекта. Кроме того, на каждом временном шаге для каждого

иона компоненты скорости масштабировались так, чтобы модуль скорости принудительно устанавливался равным $\sqrt{2/\Gamma}$, если он превышал $\sqrt{25/\Gamma}$, для предотвращения случайного возникновения в системе сверхбыстрых частиц, для которых не работает описанная выше разностная схема.

Выбор временного шага зависит от Γ: функция $\tau(\Gamma)$ должна возрастать по мере замедления теплового движения. Если τ слишком мало, то для перехода системы в состояние равновесия требуется слишком большое количество временных шагов N_τ, превышающее вычислительные ресурсы. При слишком большом τ точность используемой схемы интегрирования оказывается недостаточной, и в интересующих нас величинах возникают заметные ошибки. Поэтому для каждого значения Γ подбиралось оптимальное значение τ, при котором определяемые параметры практически не менялись при варьировании шага. Опытным путем было установлено, что оптимальной является зависимость

$$\tau(\Gamma) = 10^{-3}(0.2\Gamma + 2). \qquad (22)$$

МД-моделирование ООКП проводилось для набора размеров $N = 2500$, 3540, 5000, 7070, 10000, 14000, 21200, 30000, 50000 и 10^6 для всех Γ. Величина N_τ для всех размеров составляла порядка 10^7. При $\Gamma \le 174$ начальные положения N ионов задавались случайным однородным распределением внутри сферы радиуса R_b, а при $\Gamma \ge 176$ в узлах решетки ОЦК. Дополнительно для установления ширины метастабильной области были проведены моделирования при $\Gamma = 174$ с инициализацией ионов в узлах решетки ОЦК, а также при $\Gamma = 176$ с инициализацией ионов случайным равномерным распределением. Затем уравнения (16) численно интегрировались с помощью алгоритма Верле. После релаксации системы к равновесию в течение $N_\tau/2$ временных шагов данные записывались через каждые 100 шагов. При расчете функции $f_p(r)$ (7) на том же временном интервале выбирался ион, ближайший к центру ООКП. Для каждой величины выполнялось усреднение, а погрешность оценивалась отдельно (см. разд. 3.2). В дальнейшем эти данные использовались для определения свойств ООКП в термодинамическом пределе.

3.2. Результаты моделирования

На рис. 1 приведены типичные распределения плотности ионов и радиальные функции распределения, полученные в наших расчетах. В области ядра ООКП функция $f_p(r)$ практически совпадает с

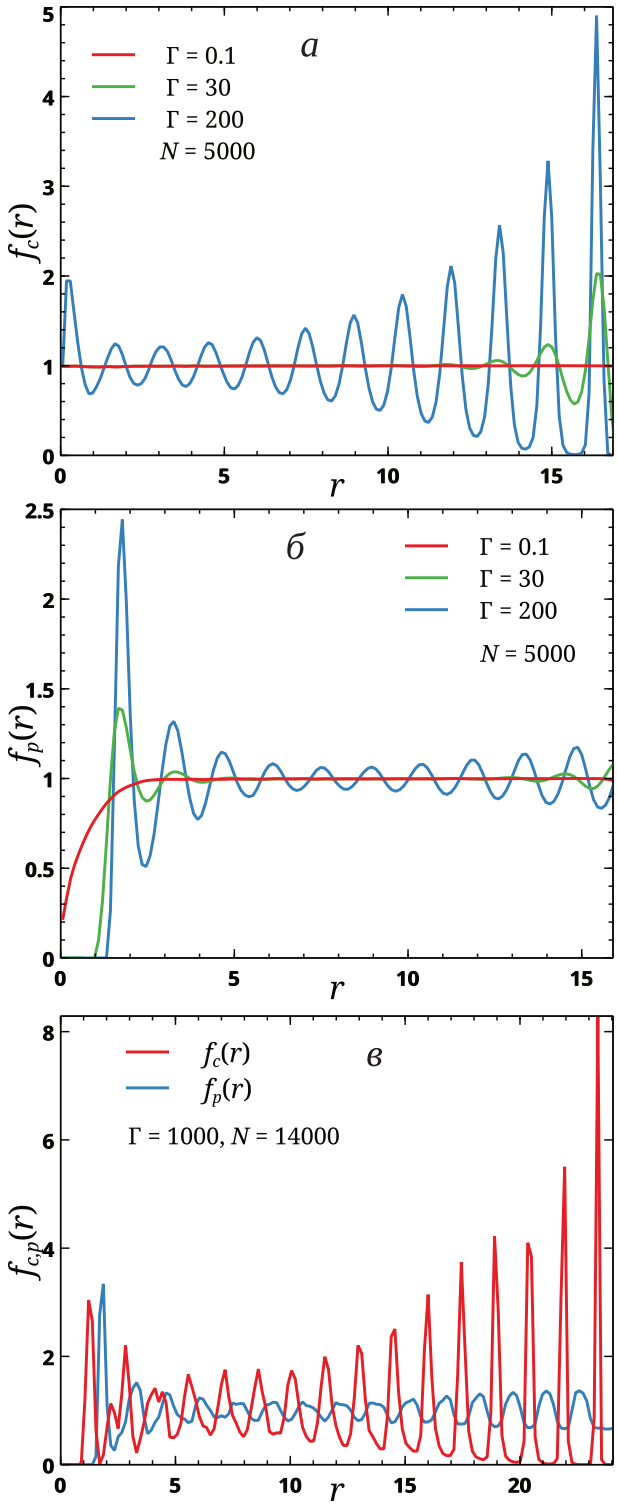


Рис. 1. Функции распределения ионов для ООКП при различных значениях Γ: *а* — распределение плотности ионов $f_c(r)$ (8), *б* — радиальная функция распределения $f_p(r)$ (7) при $\Gamma = 0.1$, 30 и 200 (красная, зеленая и синяя линии соответственно), $N = 5000$; *в* — $f_c(r)$ (красная линия) и $f_p(r)$ (синяя линия) при $\Gamma = 1000$ и $N = 14000$. Радиусы ООКП равны 17.1 (*а*, *б*) и 24.1 (*в*)

тем, что известно для ОКП из расчетов МК, начиная с работы [19] (рис. 1 *б*). Так, при $\Gamma = 0.1$ провал $f_p(r)$ на малых расстояниях отражает кулоновское отталкивание; при $\Gamma = 30$ ясно видны два максимума, соответствующие плавному переходу от газоподобного состояния ко флюидоподобному; при $\Gamma = 200$, т. е. немного ниже точки плавления для системы с $N = 5000$, возникает несколько максимумов. Пики при больших r обусловлены сферическими оболочками, формирующимися вблизи границы ООКП; две такие оболочки хорошо различимы при $\Gamma = 30$. Распределение плотности $f_c(r)$ на рис. 1 *а* качественно отражает ту же картину: при $\Gamma = 0.1$ и $\Gamma = 30$ ионы в большей части объема распределены почти равномерно, хотя при $\Gamma = 30$ две оболочки уже заметны. Для $\Gamma = 200$ функция $f_c(r)$ отражает оболочечную структуру более отчетливо, чем $f_p(r)$ на рис. 1 *б*, поскольку в последнем случае смещение выбранного иона относительно центра ООКП дополнительно сглаживает соответствующие пики. На рис. 1 *а* видно, что при больших Γ оболочки занимают существенную часть объема системы. Наконец, из рис. 1 *в* следует, что при $\Gamma = 1000$ обе функции $f_p(r)$ и $f_c(r)$ имеют нерегулярные зубчатые пики, характерные для твердого состояния.

Размерная зависимость $u(\Gamma, N)$, полученная в расчетах МД, показана на рис. 2. Формальная статистическая погрешность данных МД, определяемая стандартным методом по размеру выборки, имеет порядок 10^{-6} и в принципе может быть дополнительно уменьшена увеличением N_τ. Однако различие между двумя эквивалентными запусками, отличающимися только случайной инициализацией, оказывается на порядки больше. Это означает, что реальная ошибка моделирования имеет физическое, а не чисто статистическое происхождение. Она может быть связана либо с низкочастотным ненулевым крылом фононного спектра, когда обратная фононная частота оказывается сравнимой с τN_τ, либо с различием поликристаллических структур, формирующихся при $\Gamma \gg 1$. Поэтому для каждого набора параметров (Γ, N) моделирование выполнялось дважды; величина $u(\Gamma, N)$ определялась как среднее по двум запускам, а в качестве оценки погрешности брался модуль их разности. Для $\Gamma = 30$ такая погрешность не превышает $4 \cdot 10^{-5}$, но при этом заметно превышает погрешность самой аппроксимации. Тот же подход использовался и для всех остальных величин, зависящих от размера системы. Именно эта оценка погрешности показана полосами на рис. 2. В большинстве случаев величина погрешности меньше размера маркера.

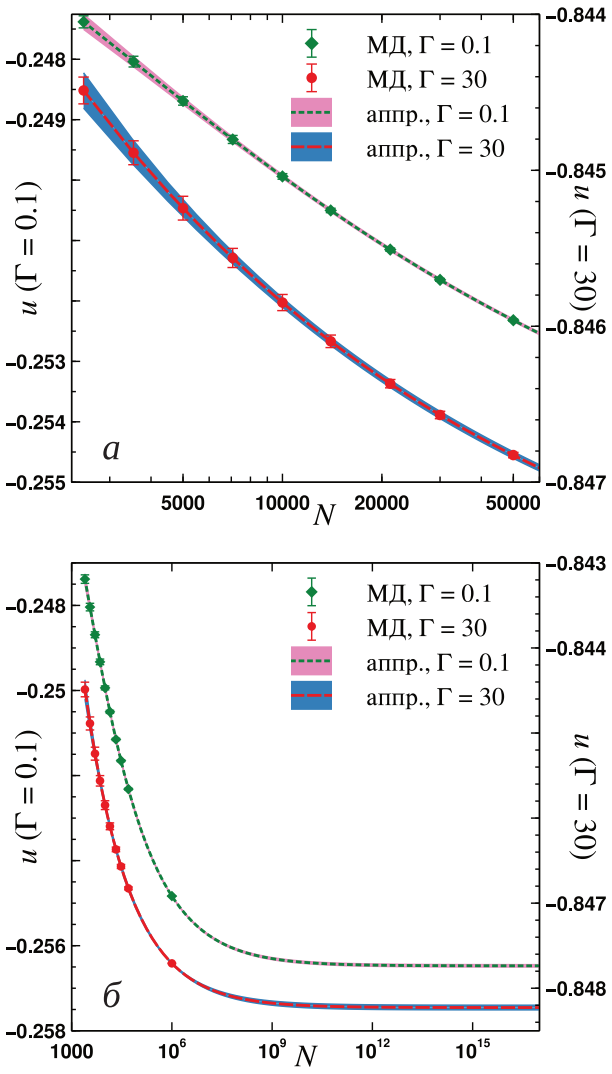


Рис. 2. Зависимость полной электростатической энергии ООКП от размера выборки в различных диапазонах (*а*, *б*), полученная в результате МД-моделирования (символы), и ее аппроксимация уравнением (15) (линии): ромбы и пунктирные линии — $\Gamma = 0.1$, кружки и штриховые линии — $\Gamma = 30$. Закрашенными полосами вокруг линий обозначен доверительный интервал 95% соответствующих аппроксимационных кривых

Для оценки коэффициентов аппроксимации (15) использовалась взвешенная линейная регрессия. Модель является линейной по параметрам, поэтому они оценивались методом наименьших квадратов, минимизирующим взвешенную сумму квадратов отклонений. Ковариационная матрица полученных оценок коэффициентов вычислялась как обратная матрица нормальных уравнений. На ее основе для произвольной точки N определялась стандартная неопределенность аппроксимирующей кривой $\sigma[u(N)]$ — как квадратный корень из

квадратичной формы вектора базисных функций с этой ковариационной матрицей. Полученная таким образом величина $\sigma[u]$ использовалась для построения доверительных интервалов и оценки качества аппроксимации. На рис. 2 *а* и *б* доверительный интервал 95% обозначен закрашенными полосами вокруг соответствующих аппроксимационных кривых, т. е. $u \pm 1.96\sigma[u]$. На рис. 2 *б* видно, что зависимость (15) имеет довольно медленную сходимость к пределу, а потому экстраполяция действительно необходима. Как уже было сказано, для каждого Γ экстраполированное значение есть

$$\lim_{N\to\infty} u(\Gamma, N) = u_\infty(\Gamma),$$

аналогичным образом экстраполированная стандартная неопределенность определялась как

$$\lim_{N\to\infty} \sigma[u(\Gamma, N)].$$

Полная электростатическая энергия $u_\infty(\Gamma)$, определенная по результатам МД-моделирования, приведена в таблице. Для этих данных была использована аппроксимация, функциональный вид которой заимствован из работы [43]:

$$u_{\text{fit}} = \sqrt{\Gamma}\left[\frac{A_1}{\sqrt{\Gamma + A_2}} + \frac{A_3}{\Gamma + 1}\right] + \\ + \frac{B_1\Gamma}{\Gamma + B_2} + \frac{B_3\Gamma}{\Gamma^2 + B_4}, \qquad 0.03 \le \Gamma \le 174, \quad (23)$$

где

$$A_1 = -0.907015, \quad A_2 = 0.630462,$$
$$B_1 = 3.56 \cdot 10^{-3}, \quad B_2 = 139.3,$$
$$B_3 = -3.1 \cdot 10^{-5}, \quad B_4 = -1.85 \cdot 10^{-5},$$
$$A_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{A_1}{\sqrt{A_2}},$$

а также аппроксимация, основанная на теоретической зависимости [44]:

$$u_{\text{fit}} = \beta_0 + \frac{\beta_1}{\Gamma} + \frac{\beta_2}{\Gamma^2}, \quad 174 < \Gamma \le 1000, \qquad (24)$$

где $\beta_0 = -0.895917$, $\beta_1 = 1.546$ и $\beta_2 = 8.8$.

Параметры β_0 и β_1 в уравнении (24), определяемые в результате аппроксимации, оказываются близки к значениям, следующим из гармонического приближения решетки: $\beta_0 \approx u_0$ с той же точностью $\sim 10^{-5}$, что и в таблице, а $\beta_1 \approx 3/2$. Коэффициент первой ангармонической поправки незначительно отличается от приведенного в работе Байко и Чугунова [44], где для классической ОКП $\beta_2 = 10.2$, а также от результата МД-моделирования ОКП с ПГУ 9.65 [25].

Таблица. Параметры ООКП в термодинамическом пределе. Приведена полная потенциальная энергия u_∞, экстраполированная к пределу $N \to \infty$, а также избыточные энергии ион-ионного и ион-фонового взаимодействий для $N = 21200$. Цифры в скобках обозначают ошибку в последних знаках

Γ	u_∞	u_{pex}	$2u_{bex}$
0.03	−0.14790(15)	−0.279(22)	−0.006(18)
0.1	−0.25709(22)	−0.271(3)	−0.03(3)
0.3	−0.402348(14)	−0.37714(17)	−0.0419(7)
1.0	−0.573221(14)	−0.5073(6)	−0.1341(8)
3.0	−0.70453(10)	−0.59704(29)	−0.2143(6)
10.0	−0.800312(15)	−0.61464(17)	−0.3708(3)
17.0	−0.827254(14)	−0.60783(7)	−0.43836(11)
30.0	−0.84810(4)	−0.59848(9)	−0.49965(7)
100.0	−0.875363(13)	−0.59346(11)	−0.56357(20)
174.0	−0.8866(14)	−0.5941(13)	−0.5769(17)
176.0	−0.8866(14)	−0.5943(4)	−0.5773(4)
178.0	−0.88689(14)	−0.59446(5)	−0.57774(3)
182.0	−0.88712(14)	−0.59459(4)	−0.57834(7)
190.0	−0.88768(15)	−0.59499(6)	−0.57978(7)
200.0	−0.88807(15)	−0.59569(23)	−0.5808(5)
210.0	−0.88828(14)	−0.59600(16)	−0.5822(3)
300.0	−0.89061(14)	−0.59672(6)	−0.58623(12)
650.0	−0.89360(15)	−0.59639(9)	−0.59206(12)
1000.0	−0.89431(15)	−0.59566(5)	−0.59360(8)

Полученные значения энергии сопоставлены с результатами других работ на рис. 3. Отметим, что на этом рисунке погрешности работ значительно меньше размеров маркеров. Видно, что наши результаты согласуются с данными из ранних работ Браша и др. [19] и Хансена [20], хотя разброс этих результатов значительно превышает точность, достигнутую в настоящей работе. Результаты ДеВитта и др. [22] практически совпадают с данными Демьянова и Левашова [24] и данными, полученными в нашей работе, и близки к результатам Кайоля [45] и Кайоля и Жиль [23] при $\Gamma \ge 1$. При $\Gamma < 1$ данные [23] лежат выше всех остальных. В области $\Gamma \le 0.1$ результаты данной работы асимптотически приближаются к модели Дебая – Хюккеля. При $\Gamma > 174$ данные настоящей работы асимптотически приближаются к уровню энергии u_0 для решетки ОЦК и в этой области находятся в очень хорошем согласии с [46] (см. рис. 4).

Наглядной характеристикой плавления служит тепловая доля кулоновской энергии $\Gamma[u(\Gamma, N) - u_0]$.

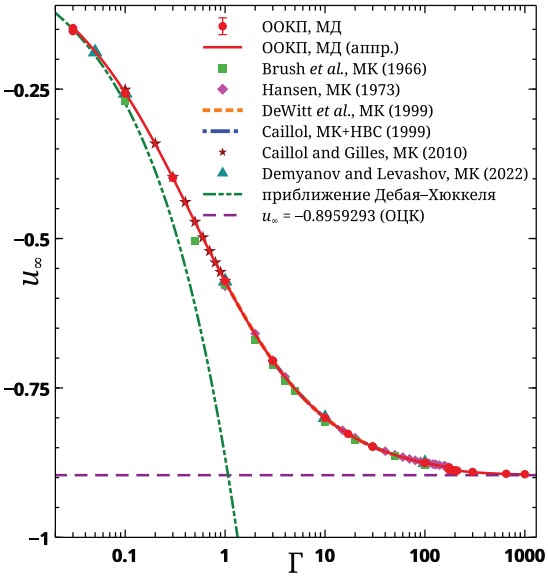


Рис. 3. Термодинамический предел электростатической энергии ООКП в сравнении с результатами МК-моделирований для ОКП с ПГУ. Показаны результаты МД настоящей работы (кружки) и их аппроксимация функциями (23), (24) (сплошная линия); квадраты — МК, Браш и др. [19]; ромбы — Хансен [20]; звездочки — Кайоль и Жиль [23]; треугольники — Демьянов и Левашов [24]. Штриховая оранжевая и штрихпунктирная линии — аппроксимация результатов ДеВитта и др. [22] и Кайоля (МК в условиях гиперсферической границы) [45] соответственно. Двойная штрихпунктирная линия — приближение Дебая–Хюккеля, штриховая фиолетовая — константа Маделунга для решетки ОЦК

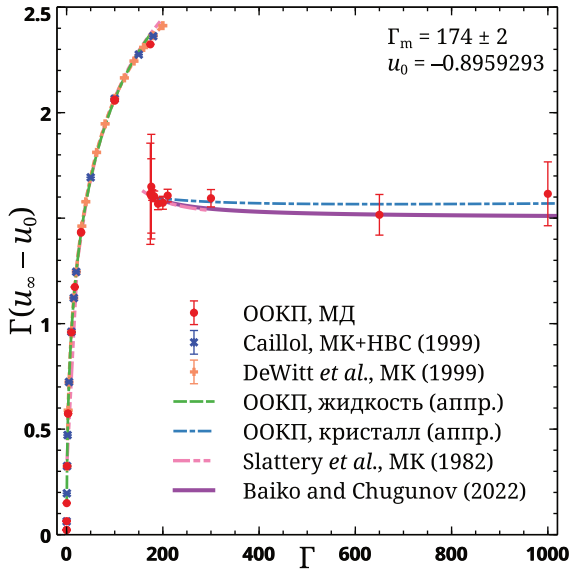


Рис. 4. Тепловая доля электростатической энергии в термодинамическом пределе как функция Γ. Настоящая работа: результаты молекулярной динамики (точки) и их аппроксимация функциями (23) (штриховая линия) и (24) (штрихпунктирная линия). Сплошная линия — расчеты, основанные на модели гармонической решетки, дополненной поправками на ангармоничность [44], синие крестики — результаты МК-моделирования [45], оранжевые крестики — результаты МК-моделирования [22], двойная штрихпунктирная линия — МК-моделирования [46] при $\Gamma \geq 178$

Хорошо известно, что в системах конечного размера фазовые переходы сильно размыты по сравнению с объемным случаем. Тем не менее в термодинамическом пределе эта величина резко меняется при изменении Γ (рис. 4). В данной работе зависимость имеет выраженный излом при $\Gamma_m = 174 \pm 2$; оценка неопределенности здесь связана с тем, что при $\Gamma = 174$ система, в которой ионы инициализировались в узлах решетки ОЦК, не перешла в то же флюидоподобное состояние, что и система, в которой изначальное положение ионов задавалось случайным распределением. Однако уже при $\Gamma = 176$ система, в которой ионы инициализировались случайным распределением, пришла к кристаллическому состоянию, как и система, в которой начальное положение ионов задавалось в узлах решетки ОЦК. Тем не менее большие ошибки в определении u_∞ указывают на сильные структурные флуктуации ООКП при $\Gamma \approx \Gamma_m$: по-видимому, доступное при данных вычислительных ресурсах число шагов N_τ здесь недостаточно для достижения полного равновесия. В то же время для $\Gamma < 174$ и $\Gamma > 176$ системы, вероятно, уже находятся достаточно близко к состоянию равновесия.

Как и по рис. 3, по рис. 4 можно судить о хорошем согласии полученных результатов с работами [22, 45] при $\Gamma < \Gamma_m$, а также [46] при $\Gamma \simeq \Gamma_m$. При больших Γ результаты настоящей работы согласуются с аналитическими расчетами Байко и Чугунова [44]. Полученное значение Γ_m совпадает с результатами Дубина и О'Нила [47], а также С. А. Храпака и А. Г. Храпака [48] и в пределах погрешности совпадает с величинами $\Gamma_m = 175.0 \pm 0.4$ и 175.7, полученными в работах [43] и [44] соответственно. Примечательно также отсутствие заметной метастабильной области вблизи Γ_m. Это означает, что переход жидкость – твердое тело происходит очень быстро, по крайней мере за время, меньшее чем τN_τ. Возможное объяснение состоит в том, что кристаллоподобные сферические оболочки вблизи границы ООКП инициируют кристаллизацию, быстро распространяющуюся затем к центру системы.

3.3. Избыточные энергии

Перейдем теперь к избыточной энергии ионионного взаимодействия и избыточной энергии взаимодействия ионов с фоном. Найденные в моделировании зависимости $u_{pex}(\Gamma, N)$ и $u_{bex}(\Gamma, N)$ в целом демонстрируют слабое уменьшение с ростом N. Однако это уменьшение настолько мало, что в исследованном диапазоне параметров нам не удалось надежно установить его функциональный вид, поэтому в качестве оценки мы используем значения при $N = 21200$. Погрешности здесь оценивались так же, как и для $u(\Gamma, N)$. Полученные зависимости $u_{pex}(\Gamma)$ и $u_{bex}(\Gamma)$ приведены на рис. 5. Их поведение согласуется с асимптотическими аналитическими предсказаниями (12), (14), что позволяет рассматривать рис. 5 как удовлетворительную оценку этих величин в термодинамическом пределе. Видно, что при уменьшении Γ величина $u_{bex}(\Gamma)$ стремится к нулю быстрее, чем $u_{pex}(\Gamma)$. Это естественно связать с различием между функциями $f_p(r)$ (7) и $f_c(r)$ (8). Действительно, при $\Gamma = 0.1$ имеем $f_c \simeq 1$ (рис. 1 *а*), так что интеграл в (10) практически обращается в нуль, тогда как $f_p(r)$ заметно отклоняется от единицы на малых расстояниях (рис. 1 *б*), что и дает ненулевое значение $u_{pex}(\Gamma)$ согласно (9). Поскольку уравнения (9), (10) записаны в приближении парных корреляций для однородной среды, очевидно, что для $u_{bex}(\Gamma)$ такого приближения недостаточно: его аналитический расчет потребовал бы учета корреляций более высокого порядка. В этом смысле быстрое уменьшение $u_{bex}(\Gamma)$ уже при $\Gamma > 0.3$ отражает неприменимость приближения Дебая–Хюккеля в этой области. Примечательно, что недавний анализ [30] приведенных коэффициентов самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности ОКП, основанный на модели Дебая–Хюккеля + вакансия [49], приводит к сходному выводу: подходы, основанные на бинарных столкновениях, перестают работать при $\Gamma > 0.3$, когда ОКП выходит из области слабой неидеальности.

При больших Γ величина $u_{pex}(\Gamma)$ достигает значения, характерного для твердого состояния, уже при $\Gamma = 30$, тогда как $u_{bex}(\Gamma)$ выходит на соответствующий уровень лишь к $\Gamma = 650$. Интересно, что функция $u_{pex}(\Gamma)$ имеет неглубокий минимум при $\Gamma \approx 10$. Это значение близко к динамическому переходу от газоподобного состояния ко флюидоподобному в ОКП, обсуждавшемуся в [28, 29], так что данный минимум может служить еще одним способом определения линии Френкеля для ООКП.

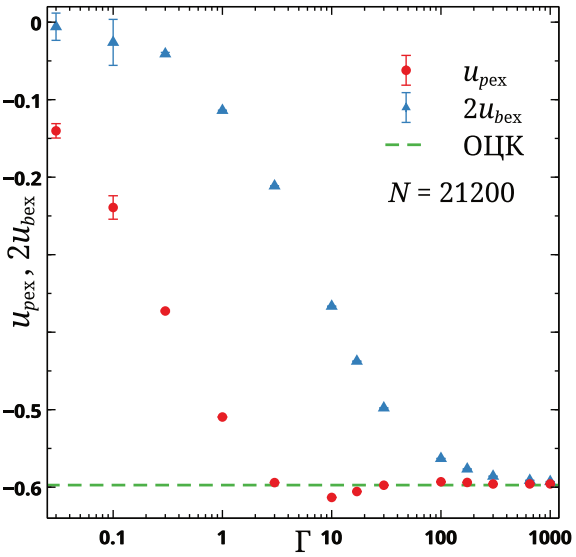


Рис. 5. Избыточная энергия межионного взаимодействия (кружки) и избыточная энергия взаимодействия ионов с фоном (треугольники) как функции Γ. Штриховая линия указывает предел этих величин при $\Gamma \to \infty$ для решетки ОЦК; $N = 21200$

Сравним величину u_{bex} в ОКП и ООКП. Выбор порядка суммирования в ОКП может быть сформулирован как условие на объемный электростатический потенциал. А именно, при определении кулоновской суммы исключается поверхностный вклад, связанный с нулевой фурье-гармоникой потенциала, что эквивалентно выбору нулевого среднего объемного потенциала. Если ввести распределение полного заряда $\rho(\mathbf{r}) = n_i(\mathbf{r}) - \bar{n}$, где $n_i(\mathbf{r})$ — плотность заряда ионов, то нулевая потенциальная компонента, возникающая при изменении порядка суммирования, выражается через второй момент этого распределения [50]

$$U_0 = -\frac{2\pi}{3V}\int\limits_V r^2\rho(r)\,dr. \tag{25}$$

С другой стороны, перенормированная энергия взаимодействия ионов с фоном имеет вид

$$u_{bex} = \frac{1}{2N}\int\limits_V r^2\rho(r)\,dr, \tag{26}$$

где в используемых единицах $V = 4\pi N/3$, откуда $U_0 = -u_{bex}$. Следовательно, условие $U_0 = 0$, принятое в потенциальной формулировке, эквивалентно условию $u_{bex} = 0$, которое принципиально отличает ОКП от ООКП, поскольку для ООКП $u_{bex} < 0$ при любом Γ (рис. 5).

Здесь нужно учесть, что $u_{b\mathrm{ex}}$ не является локальной объемной характеристикой. Она непосредственно чувствительна ко второму моменту распределения заряда относительно центра системы (10). Поэтому исчезающе малая доля частиц в приграничной области может давать конечный вклад при $N \to \infty$. Поскольку области с $f_c > 1$ всегда находятся ближе к поверхности ООКП, чем компенсирующие области с $f_c < 1$, у нейтрального приграничного слоя возникает конечный первый момент.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследован термодинамический предел ограниченной однокомпонентной плазмы без использования периодических граничных условий и процедуры суммирования Эвальда. Для полной электростатической энергии получена физически мотивированная размерная зависимость, в которой ведущие конечномерные поправки имеют поверхностное происхождение и учитывают кривизну границы. Эта зависимость описывает результаты МД-моделирований в диапазоне $0.03 \le \Gamma \le 1000$ и позволяет выполнить экстраполяцию к пределу $N \to \infty$.

Полученные значения $u_\infty(\Gamma)$ согласуются с известными результатами МК-моделирования ОКП с периодическими и гиперсферическими граничными условиями. В области слабой неидеальности они асимптотически приближаются к результату Дебая – Хюккеля, а в кристаллической области асимптотически приближаются к энергии решетки ОЦК. Коэффициенты аппроксимации низкотемпературной ветви зависимости энергии от Γ также согласуются с гармоническим приближением и оценкой первой ангармонической поправки. Резкое изменение тепловой части энергии позволило определить положение перехода жидкость – твердое тело: $\Gamma_\mathrm{m} = 174 \pm 2$. Малая ширина наблюдаемой метастабильной области, по-видимому, связана с тем, что сформированные у границы сферические оболочки служат центрами кристаллизации.

Помимо полной энергии введены две перенормированные сходящиеся характеристики: избыточная энергия ион-ионного взаимодействия $u_{p\mathrm{ex}}$ и избыточная энергия взаимодействия ионов с фоном $u_{b\mathrm{ex}}$. Результаты моделирования согласуются с их теоретическими предельными значениями: обе энергии обращаются в нуль при $\Gamma \to 0$, тогда как при $\Gamma \to \infty$ они стремятся соответственно к $2u_0/3$ и $u_0/3$. При этом $u_{p\mathrm{ex}}$ достигает значения, характерного для твердого состояния, существенно раньше, чем $u_{b\mathrm{ex}}$. Неглубокий минимум $u_{p\mathrm{ex}}$ вблизи $\Gamma \approx 10$ может рассматриваться как возможный энергетический индикатор перехода от газоподобной ко флюидоподобной динамике ООКП.

Существенно, что $u_{b\mathrm{ex}}$ не является локальной объемной характеристикой. Она определяется вторым моментом распределения полного заряда и поэтому в сферической системе остается чувствительной к первому моменту нейтрального приграничного слоя даже при $N \to \infty$, когда относительное число частиц в этом слое обращается в нуль. В стандартной ОКП выбранный порядок кулоновского суммирования соответствует $u_{b\mathrm{ex}} = 0$, тогда как для ООКП $u_{b\mathrm{ex}} \le 0$ при конечных Γ. Таким образом, совпадение полной энергии ОКП и ООКП в термодинамическом пределе не означает совпадения отдельных перенормированных кулоновских вкладов: их значения сохраняют информацию о способе задания граничного условия.

Полученные результаты естественным образом ставят вопрос о поведении вириала и давления в ООКП. В частности, представляет интерес установить, сохраняется ли обнаруженная для отдельных энергетических вкладов чувствительность к граничному условию при переходе к вириальным характеристикам системы. Поэтому логичным продолжением настоящей работы является исследование термодинамического предела вириала и давления ООКП и их сравнение с соответствующими характеристиками стандартной ОКП.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-00270-26-00).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Вклад авторов равноценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ichimaru, Rev. Mod. Phys. **54**, 1017 (1982).
2. E. H. Lieb, *The Stability of Matter: From Atoms to Stars*, ed. by W. Thirring, Springer, Berlin (2005).
3. B. Hansen, Phys. Rep. **399**, 1 (2004).
4. P. Haensel, A. Y. Potekhin, and D. G. Yakovlev, *Neutron Stars 1: Equation of State and Structure*, Springer, New York (2007).
5. M. Iwamatsu, Physica B+C **138**, 310 (1986).

6. D. J. Wineland, J. C. Bergquist, W. M. Itano, J. J. Bollinger, and C. H. Manney, Phys. Rev. Lett. **59**, 2935 (1987).

7. W. M. Itano, J. J. Bollinger, J. N. Tan, B. Jelenković, X.-P. Huang, and D. J. Wineland, Science **279**, 686 (1998).

8. L. L. Yan, W. Wan, L. Chen, F. Zhou, S. J. Gong, X. Tong, and M. Feng, Sci. Rep. **6**, 21547 (2016).

9. J. J. Bollinger, T. B. Mitchell, X.-P. Huang, W. M. Itano, J. N. Tan, B. M. Jelenković, and D. J. Wineland, Phys. Plasmas **7**, 7 (2000).

10. O. Arp, D. Block, M. Klindworth, and A. Piel, Phys. Plasmas **12**, 122102 (2005).

11. S. W. S. Apolinario, J. A. Aguiar, and F. M. Peeters, Phys. Rev. E **90**, 063113 (2014).

12. V. Fortov, I. Iakubov, and A. Khrapak, *Physics of Strongly Coupled Plasma*, Oxford Univ. Press, Oxford (2006) [В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, *Физика неидеальной плазмы*, Физматлит, Москва (2004)].

13. G. Chabrier, Astrophys. J. **414**, 695 (1993).

14. H. Totsuji, T. Kishimoto, C. Totsuji, and K. Tsuruta, Phys. Rev. Lett. **88**, 125002 (2002).

15. R. W. Hasse, J. Phys. B **36**, 1011 (2003).

16. G. Chabrier and A. Y. Potekhin, Phys. Rev. E **58**, 4941 (1998).

17. J. M. Caillol, J. Chem. Phys. **111**, 9695 (1999).

18. N. Brilliantov, V. Malinin, and R. Netz, Eur. Phys. J. D **18**, 339 (2002).

19. S. G. Brush, H. L. Sahlin, and E. Teller, J. Chem. Phys. **45**, 2102 (1966).

20. J. P. Hansen, Phys. Rev. A **8**, 3096 (1973).

21. W. L. Slattery, G. D. Doolen, and H. E. DeWitt, Phys. Rev. A **21**, 2087 (1980).

22. H. DeWitt and W. Slattery, Contrib. Plasma Phys. **39**, 97 (1999).

23. J.-M. Caillol and D. Gilles, J. Phys. A **43**, 105501 (2010).

24. G. S. Demyanov and P. R. Levashov, Phys. Rev. E **106**, 015204 (2022).

25. R. T. Farouki and S. Hamaguchi, Phys. Rev. E **47**, 4330 (1993).

26. J. W. Lee and F. H. Ree, Phys. Rev. A **38**, 5714 (1988).

27. C. N. Likos and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **69**, 316 (1992).

28. D. Huang, M. Baggioli, S. Lu, Z. Ma, and Y. Feng, Phys. Rev. Res. **5**, 013149 (2023).

29. N. Yu, D. Huang, S. Lu, S. Khrapak, and Y. Feng, Phys. Rev. E **109**, 035202 (2024).

30. S. A. Khrapak, Y.-F. Wu, and C.-R. Du, Phys. Plasmas **32**, 092114 (2025).

31. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Univ. Press, Oxford (2017).

32. P. P. Ewald, Ann. Phys. **369**, 253 (1921).

33. B. Nijboer and F. De Wette, Physica **23**, 309 (1957).

34. N. Karasawa and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. **93**, 7320 (1989).

35. E. Yakub and C. Ronchi, J. Chem. Phys. **119**, 11556 (2003).

36. G. S. Demyanov, A. S. Onegin, and P. R. Levashov, Contrib. Plasma Phys. **64**, e202300164 (2024).

37. D. I. Zhukhovitskii and E. E. Perevoshchikov, High Temp. **62**, 421 (2024) [Д. И. Жуховицкий, Е. Е. Перевощиков, ТВТ **62**, 484 (2024)].

38. D. I. Zhukhovitskii, High Temp. **64**, №3–4 (2026) [Д. И. Жуховицкий, ТВТ **64**, №3–4 (2026)].

39. A. Torres and G. Téllez, J. Stat. Phys. **118**, 735 (2005).

40. E. S. Shpil'ko and D. I. Zhukhovitskii, Plasma Phys. Rep. **49**, 1207 (2023) [Е. С. Шпилько, Д. И. Жуховицкий, Физика плазмы **49**, 1003 (2023)].

41. R. W. Hasse and V. V. Avilov, Phys. Rev. A **44**, 4506 (1991).

42. R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, CRC Press, Boca Raton (2021).

43. A. Y. Potekhin and G. Chabrier, Phys. Rev. E **62**, 8554 (2000).

44. D. A. Baiko and A. I. Chugunov, Mon. Not. R. Astron. Soc. **510**, 2628 (2022).

45. J. M. Caillol, J. Chem. Phys. **111**, 6538 (1999).

46. W. L. Slattery, G. D. Doolen, and H. E. DeWitt, Phys. Rev. A **26**, 2255 (1982).

47. D. H. E. Dubin and T. M. O'Neil, Rev. Mod. Phys. **71**, 87 (1999).

48. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, Contrib. Plasma Phys. **56**, 270 (2016).

49. S. Nordholm, Chem. Phys. Lett. **105**, 302 (1984).

50. E. V. Kholopov, Phys. Usp. **47**, 965 (2004) [Е. В. Холопов, УФН **174**, 1033 (2004)].

Thermodynamic Limit of a Bounded One-Component Plasma

D. I. Zhukhovitskii [a*], ***E. E. Perevoshchikov*** [a,b]

[a] Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences
125412, Moscow, Russia

[b] Moscow Institute of Physics and Technology
141701, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

[*] E-mail: dmr@ihed.ras.ru

Received April 29, 2026
Revised September 6, 2026
Accepted September 25, 2026

Abstract

Classical one-component plasma bounded by a spherical surface bounded one-component plasma is investigated using the molecular dynamics method. Calculations performed for a series of sufficiently large systems — with up to 10^6 ions and a Coulomb coupling parameter Γ ranging from 0.03 to 1000 — make it possible to determine the size dependence of the quantities under study and extrapolate them to the thermodynamic limit. The estimated values for the total electrostatic energy per ion in the limit of an infinite bounded one-component plasma are consistent with known Monte Carlo simulation results for a one-component plasma with periodic boundary conditions. The crystal–liquid transition point is estimated as $\Gamma_{\mathrm{m}} = 174 \pm 2$; it is shown that the transition exhibits a narrow metastable region. Two additional convergent energy characteristics of the bounded one-component plasma are introduced: the excess ion–ion interaction energy and the excess ion–background interaction energy. It is shown that both quantities, like the total electrostatic energy of the system, vanish in the Debye – Hückel limit. In contrast, in the limit $\Gamma \to \infty$, the excess ion–background interaction energy does not vanish, unlike in the case of a one-component plasma with periodic boundary conditions. This result is shown to stem from the system's persistent sensitivity to the structure of the neutral boundary layer, even in the thermodynamic limit.

Keywords: one-component plasma, strongly coupled plasma, electrostatic energy, molecular dynamics, thermodynamic limit

Funding. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment No. 075-00270-26-00).

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. The contributions of the authors are equal.