

# ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ НЕИДЕАЛЬНОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ — ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД

С. А. Храпак\*, А. Г. Храпак\*\*

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 декабря 2025 г.,  
после переработки 24 января 2026 г.  
Принята к публикации 24 января 2026 г.

Избыточная энергия однокомпонентной плазменной жидкости рассчитывается с использованием вариационного подхода в сочетании с различными вариантами избыточной энтропии жидкости твердых сфер, которая используется в качестве референтной системы. Сравнение с недавними результатами расчета Монте-Карло для избыточной энергии однокомпонентной плазмы указывает на вириальную энтропию Перкуса–Йефика как наиболее подходящую энтропию для использования в вариационных расчетах. Кратко обсуждаются причина этого и потенциальные возможности развития настоящего анализа. Показано, что оригинальная формулировка скейлинга Розенфельда–Таразоны для тепловой составляющей избыточной энергии однокомпонентной плазмы отлично согласуется с недавними результатами расчета Монте-Карло.

**Ключевые слова:** однокомпонентная плазма, неидеальная плазма, жидкость твердых сфер, скейлинг Розенфельда–Таразоны, вариационный метод

DOI: 10.7868/S3034641X26030099

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для оценки свойств многочастичной системы можно установить связь с другой системой отсчета, свойства которой известны с большей точностью. В частности, для этой цели широко используется вариационное неравенство Боголюбова [1]. Оно представляет собой фундаментальный результат в статистической физике, устанавливающий верхнюю границу свободной энергии Гельмгольца многочастичной системы:

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (1)$$

где  $F$  и  $F_0$  — свободные энергии Гельмгольца реальной и референтной систем, а  $H$  и  $H_0$  — их соответствующие гамильтонианы, вычисленные для заданного состояния эталонной системы. Для классических систем частиц, взаимодействующих с парными

потенциалами, гамильтонианы различаются только потенциальными (избыточными) энергиями, вычисленными для заданного состояния референтной системы. Это можно выразить через радиальную функцию распределения (radial distribution function, RDF)  $g_0(r)$  референтной системы с помощью интегрального уравнения энергии [1]. Особенно заманчиво использовать модель твердых сфер (hard spheres, HS) в качестве референтной системы, так как потенциальная энергия тождественно равна нулю, а свойства системы, такие как  $g_0(r)$ , достаточно хорошо известны и зависят от одного параметра — коэффициента упаковки  $\eta = \pi n \sigma^3 / 6$ , где  $n$  — плотность сфер, а  $\sigma$  — их диаметр. Приняв этот выбор, мы можем переписать неравенство Боголюбова как

$$F \leq -TS_0(\eta) + \frac{N}{2}n \int g_0(r; \eta)\phi(r)dr, \quad (2)$$

где  $T$  — температура,  $S_0$  — энтропия системы твердых сфер (связанная с соответствующим уравнением состояния),  $N$  — число частиц, а  $\phi(r)$  — потенциал взаимодействия рассматриваемой системы. Правая часть уравнения (2) зависит от коэффициента

\* E-mail: Sergey.Khrapak@gmx.de

\*\* E-mail: khrapak@mail.ru

упаковки  $\eta$ , который выступает в качестве вариационного параметра, а ее минимизация по  $\eta$  дает наилучшую оценку свободной энергии рассматриваемой системы. Именно так на практике применяется вариационный расчет с использованием системы твердых сфер.

Естественно, следует ожидать, что модель HS более подходит для систем с резкими взаимодействиями, таких как система Леннарда-Джонса [2, 3] или обратностепенных потенциалов с достаточно большими показателями [4, 5]. Удивительно, но она остается полезной феноменологической моделью даже в случае чрезвычайно мягких и дальнедействующих взаимодействий, подобных кулоновским, хотя не все ее реализации обеспечивают хорошую точность [6]. На самом деле оказывается, что процедура довольно чувствительна к точному виду энтропии HS. Точность вариационного расчета определяется не точностью члена  $S_0(\eta)$  *per se*, а его согласованностью с функцией распределения  $g_0(r; \eta)$ , используемой для расчета избыточной энергии.

В данной работе мы рассматриваем сильнонеидеальную однокомпонентную плазму (one-component plasma, OCP), представляющую собой классическую жидкость заряженных частиц, взаимодействующих посредством кулоновского потенциала взаимодействия и погруженных в однородный компенсирующий фон противоположного заряда для обеспечения квазинейтральности [7, 8]. Мы вычисляем избыточную внутреннюю энергию, применяя вариационный подход, используя в качестве системы отсчета жидкость HS с пятью различными уравнениями состояния. Таким образом, мы количественно оцениваем точность различных приближений для  $S_0(\eta)$  в этом важном частном случае. Важно отметить, что наше сравнение основано на результатах недавно опубликованных исследований термодинамических свойств жидкостей HS методами молекулярной динамики (molecular dynamics, MD) [9] и жидкостей OCP методом Монте-Карло (Monte Carlo, MC) с использованием усредненного по углу потенциала Эвальда (angle-averaged Ewald potential, AAEP) [10, 11]. Поскольку эти результаты, по-видимому, достигают уровня точности, необходимого для большинства практических приложений, систематическая оценка влияния различных предположений об энтропии HS жидкостей представляется актуальной и своевременной. Кроме того, мы используем эту возможность для обоснования применимости масштабирования Розенфельда–Таразоны в случае жидкой OCP.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

OCP характеризуется одним безразмерным параметром кулоновской неидеальности

$$\Gamma = \frac{q^2}{aT},$$

где  $q$  — электрический заряд, а  $a = (4\pi n/3)^{-1/3}$  — радиус Вигнера–Зейтца. При  $\Gamma \ll 1$  реализуется режим слабой неидеальности, и OCP демонстрирует газоподобное поведение. При  $\Gamma \gtrsim 1$  имеет место сильная неидеальность, и OCP демонстрирует жидкоподобное поведение. Переход от газоподобной к жидкоподобной динамике был недавно идентифицирован при  $\Gamma \sim 10$  [12–14]. При  $\Gamma \gtrsim 50$  колебательная доминация определяет динамическое поведение и транспортные свойства OCP [15, 16]. Фазовый переход жидкость–твердое тело происходит при  $\Gamma \simeq 174$ , где пересекаются свободные энергии Гельмгольца жидкой и твердой фаз, и OCP кристаллизуется в объемно-центрированную кубическую решетку [8, 17, 18]. Существование стеклования при высоких значениях  $\Gamma$  также обсуждалось в литературе с различных точек зрения [19–23]. Здесь нас интересует в основном режим сильнонеидеальной жидкости.

Опуская члены, соответствующие идеальному газу, перепишем уравнение (2) в общепринятых введенных единицах [7]

$$f_{\text{ex}} \leq -s_{\text{ex}}(\eta) + u_{\text{ex}}(\Gamma, \eta). \quad (3)$$

Расчет избыточной энергии следует выполнять с учетом конкретных свойств OCP. Учитывая наличие нейтрализующего фона, потенциал кулоновского взаимодействия  $\phi(r) = q^2/r$  и вводя приведенное расстояние  $x = r/\sigma$ , член, выражающий избыточную энергию, представим в виде

$$u_{\text{ex}}(\Gamma, \eta) = 6\Gamma\eta^{2/3} \int_0^{\infty} [g_0(x; \eta) - 1] x dx. \quad (4)$$

Следует отметить, что из-за наличия нейтрализующего фона, обеспечивающего сходимость внутренней энергии OCP, интегрирование следует начинать с нуля. Для более крутых взаимодействий, когда нейтрализующий фон отсутствует, естественно установить нижний предел интегрирования равным 1, поскольку величина  $g_0(x; \eta)$  тождественно равна нулю при  $x < 1$ . Интеграл можно вычислить, учитывая, что

$$\int_0^\infty [g_0(x; \eta) - 1] x dx = \lim_{t \rightarrow 0} \int_0^\infty e^{-tx} [g_0(x; \eta) - 1] x dx = \lim_{t \rightarrow 0} \left[ G(t, \eta) - \frac{1}{t^2} \right]. \quad (5)$$

В теории Перкуса–Йевики (Percus–Yevick, PY) функция  $G(t, \eta)$  известна аналитически [24]. Вычисление предела — хорошее упражнение, дающее

$$u_{\text{ex}}(\Gamma, \eta) = -3\Gamma\eta^{2/3} \frac{1 - \frac{1}{5}\eta + \frac{1}{10}\eta^2}{1 + 2\eta}. \quad (6)$$

Этот результат был получен Джонсом [25], хотя в оригинальной версии была допущена опечатка [26].

Избыточная энтропия связана с коэффициентом сжимаемости  $Z = P/nT$  (мы измеряем температуру в единицах энергии, так что  $Z$  — безразмерная величина) через интегральное уравнение

$$s_{\text{ex}}(\eta) = - \int_0^\eta \frac{Z(\eta') - 1}{\eta'} d\eta'. \quad (7)$$

Далее мы тестируем пять различных уравнений состояния для жидкости HS. Первые два — это обычные PY-результаты [24, 27], полученные либо через *вириальное* уравнение

$$Z_v(\eta) = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (8)$$

либо через *сжимаемость*

$$Z_c(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (9)$$

Различие обусловлено термодинамической несогласованностью, связанной с приближенным характером теории PY. Более точное уравнение состояния Карнахана–Старлинга (Carnahan–Starling, CS) [28] можно рассматривать как линейную суперпозицию  $Z_v$  и  $Z_c$ ,

$$Z_{\text{CS}}(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (10)$$

Четвертое уравнение состояния — это недавний результат, который получен в теории PY с использованием *химического потенциала* [29],

$$Z_\mu = -9 \frac{\ln(1 - \eta)}{\eta} - 8 \frac{1 - \frac{31}{16}\eta}{(1 - \eta)^2}. \quad (11)$$

Пятое — полуэмпирическое уравнение состояния Колафы–Лабика–Малиевского на основе функциональной формы, предложенной в работе [30]

и модифицированной (modified Kolafa–Labík–Malihevský, mKLM) с учетом новых результатов MD-моделирования [9]. Это уравнение состояния имеет следующую аналитическую форму:

$$Z_{\text{mKLM}}(\eta) = 1 + \sum_{i=1}^8 B_i x^i + B_{10} x^{10} + B_{14} x^{14} + B_{22} x^{22}, \quad (12)$$

где  $x = \eta/(1 - \eta)$  и коэффициенты равны

$$\begin{aligned} B_1 &= 4, & B_2 &= 6, & B_3 &= 2.364768, & B_4 &= -0.8698551, \\ B_5 &= 1.1062803, & B_6 &= -1.1014221, & B_7 &= 0.66605866, \\ B_8 &= -0.03633431, & B_{10} &= -0.20965164, \\ B_{14} &= 0.10555569, & B_{22} &= -0.00872380. \end{aligned}$$

Это уравнение хорошо описывает термодинамику жидкости HS (стабильной и метастабильной) до  $\eta \simeq 0.534$  [9].

Мы не выводим соответствующие выражения для  $s_{\text{ex}}$ , поскольку они не требуются в вариационном методе. Поскольку нам необходимо минимизировать правую часть уравнения (3), основные интерес представляют производные избыточной энергии и энтропии по  $\eta$ . Получаем

$$\frac{\partial u_{\text{ex}}}{\partial \eta} = -\Gamma \frac{(1 - \eta)^2(2 + \eta)}{\eta^{1/3}(1 + 2\eta)^2}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial s_{\text{ex}}}{\partial \eta} = -\frac{Z(\eta) - 1}{\eta}. \quad (14)$$

Требую, чтобы производная правой части уравнения (3) была равна нулю, получаем простое соотношение между  $\Gamma$  и  $\eta$ :

$$\Gamma = \frac{[Z(\eta) - 1](1 + 2\eta)^2}{\eta^{2/3}(1 - \eta)^2(2 + \eta)}. \quad (15)$$

Это соотношение, очевидно, зависит от конкретной формы уравнения состояния HS, выбранной для расчета. Избыточная энергия как функция  $\Gamma$  может быть легко получена из уравнения (6). Это обеспечивает легкий доступ к термодинамике жидкости ОСП в простой параметрической форме.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Среди пяти рассмотренных уравнений состояния HS можно ожидать, что уравнение состояния mKLM является наиболее точным среди доступных в настоящее время, как показано на рис. 1 из [9]. Все уравнения состояния относительно точны в области низкой плотности (малые  $\eta$ ), поскольку два первых

вириальных коэффициента точны. Отклонения становятся заметными с увеличением  $\eta$ . Чтобы продемонстрировать степень этих отклонений, мы рассчитали несколько важных свойств жидкости HS при степени упаковки, соответствующей затвердеванию при  $\eta \simeq 0.4918$  [9]. Были выбраны три свойства: сам коэффициент сжимаемости, избыточная энтропия и скорость звука. Результаты обобщены в таблице.

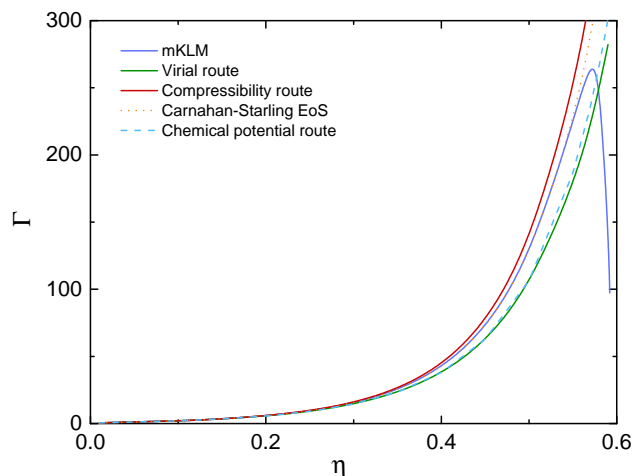
**Таблица.** Коэффициент сжимаемости  $Z$ , приведенная избыточная энтропия  $s_{ex}$  и приведенная скорость звука  $c_s/v_T$  (где  $v_T$  — тепловая скорость) жидкости HS при замерзании,  $\eta = 0.4918$  [9]. Расчеты выполнены для пяти моделей уравнения состояния: PY с использованием вириального метода (PY-v), PY для сжимаемости (PY-c), PY с использованием химического потенциала (PY- $\mu$ ), через уравнение состояния CS и уравнение состояния mKLM

	PY-v	PY-c	PY- $\mu$	CS	mKLM
$Z$	10.49	13.21	10.92	12.30	12.31
$s_{ex}$	-4.45	-4.98	-4.55	-4.81	-4.82
$c_s/v_T$	10.66	13.23	11.07	12.39	12.40

Мы видим, что уравнение состояния CS дает результаты, весьма близкие к наиболее точному уравнению mKLM. Другие подходы приводят к значительным отклонениям. Относительная величина этих отклонений может достигать 20%. Подходы PV-v и PV- $\mu$  занижают коэффициент сжимаемости и скорость звука, но завышают избыточную энтропию. Напротив, подход PY-c завышает коэффициент сжимаемости и скорость звука, но занижает избыточную энтропию.

Зависимость  $\Gamma(\eta)$ , рассчитанная по уравнению (15) с использованием различных приближений для уравнения состояния HS, показана на рис. 1. Кривые практически совпадают при низких значениях  $\eta$ , но затем начинают расходиться в режиме плотной жидкости. Во всех приближениях, кроме mKLM, величина  $\Gamma$  монотонно растет с ростом  $\eta$ . Напротив, в подходе mKLM параметр неидеальности демонстрирует нефизическое уменьшение с ростом  $\eta$  при высоких плотностях. Однако это происходит при плотностях выше верхнего предела применимости mKLM (при  $\eta \gtrsim 0.55$ ) и, следовательно, просто отражает неточность уравнения состояния mKLM в этом режиме.

Далее мы вычисляем избыточную энергию жидкости OCP, используя уравнение (6). Для большей



**Рис. 1.** Зависимость  $\Gamma(\eta)$ , рассчитанная по уравнению (15) с использованием различных сжимаемостей HS

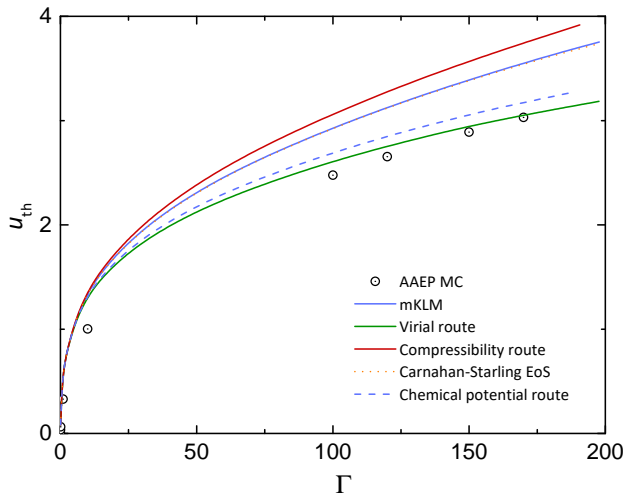
наглядности статическая энергия жидкости (энергия Маделунга жидкости, также известная как энергия в модели ионной сферы [7, 8, 18, 31, 32]),

$$u_{st} = -0.9\Gamma \tag{16}$$

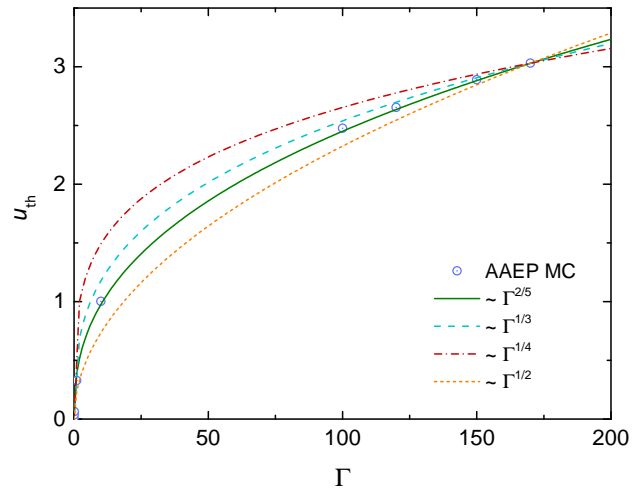
была вычтена из полной избыточной энергии (обратите внимание, что результат модели ионной сферы уравнения (16) может быть получен путем подстановки в уравнение (6) нефизического значения  $\eta = 1$ ; это общая процедура, которую также можно применять для других потенциалов; см., например, [32] для случая потенциала взаимодействия Юкавы). Оставшаяся часть обычно называется тепловой составляющей избыточной энергии, поскольку она зависит от температуры. Она представлена на рис. 2 вместе с последними MC-данными из [11]. Неудивительно, что различные уравнения состояния HS обеспечивают разные уровни точности для избыточной тепловой энергии OCP. При этом наиболее точные модели mKLM и CS не воспроизводят хорошо эталонные MC-данные. Наиболее точное приближение основано на вириальном уравнении PY [33]. Подход, основанный на химическом потенциале, немного менее точен. Другие подходы переоценивают тепловую составляющую избыточной энергии.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первое важное наблюдение заключается в том, что точность уравнения состояния и энтропии HS *per se* не гарантирует точности вариационного расчета избыточной энергии OCP. Скорее, гораздо бо-



**Рис. 2.** Тепловая составляющая избыточной энергии сильнонеидеальной жидкости ОСП. Кружки соответствуют численным данным ААЕР МС из [11]. Разные кривые соответствуют вариационным расчетам с использованием различных выражений для энтропии HS. При сильной неидеальности теория PY, дополненная вириальным методом, обеспечивает наилучшее согласие с данными МС



**Рис. 3.** Тепловая составляющая избыточной энергии сильнонеидеальной жидкости ОСП. Кружки соответствуют численным данным ААЕР МС из [11]. Кривые соответствуют обобщенному RT-скейлингу  $u_{th} \propto \Gamma^\beta$  с различными показателями  $\beta$ . Изначально предложенный показатель  $\beta = 2/5$  обеспечивает лучшее согласие с численными результатами

более важную роль играет согласованность между RDF  $g_0(r)$ , используемой для оценки энтропии системы HS, и избыточной энергией системы ОСП. На это уже указывалось ДеВиттом и Розенфельдом [33], которые отметили, что, хотя уравнение состояния CS лучше подходит для твердых сфер, чем вириальное уравнение состояния PY или уравнение состояния сжимаемости PY, энтропия CS несовместима с функцией  $g_0(r)$  PY, используемой для оценки избыточной энергии ОСП. Однако вириальная энтропия PY жидкости HS согласована в том смысле, что она получается из той же функции  $g_0(r)$ , используемой для оценки избыточной энергии ОСП. Вот почему более точное уравнение состояния mKLM не дает никаких преимуществ по сравнению с другими уравнениями состояния; его эффективность в вариационном расчете очень близка к эффективности уравнения состояния CS. Уравнение PY для химического потенциала концептуально ближе к вириальному уравнению PY, чем к уравнению сжимаемости PY [29], и это может объяснить его лучшее согласие с результатами МС.

Точность вариационного уравнения PY, представленного на рис. 2, может показаться не особенно впечатляющей. Однако следует понимать, что тепловая составляющая избыточной энергии составляет лишь малую долю от общей избыточной энергии для мягких и дальнедействующих взаимодей-

ствий, таких как в жидкости ОСП. Вблизи фазового перехода жидкость–твердое тело тепловая составляющая вносит лишь около 2% от общей избыточной энергии. Это означает, что некоторая неточность в тепловой составляющей не оказывает существенного влияния на значение общей избыточной энергии. Например, при  $\Gamma = 150$  результат МС-моделирования для  $N = 10^5$  частиц составляет  $u_{ex} = -132.1104$  [11]. Вариационный расчет, использующий вириальное уравнение PY, дает  $u_{ex} \simeq -132.06$ , что соответствует относительному отклонению всего 0.04%. Наибольшее отклонение среди различных рассмотренных уравнений состояния HS наблюдается для модели сжимаемости PY, но даже в этом случае рассчитанная полная избыточная энергия составляет  $u_{ex} \simeq -131.41$ , что соответствует относительному отклонению 0.5%. Хорошая точность вариационного подхода с вириальной энтропией HS может быть потенциально полезна в контексте других систем, таких как, например, сильнонеидеальная жидкость Юкавы.

Наше последнее замечание касается масштабирования Розенфельда–Таразоны (Rosenfeld–Tarazona, RT) тепловой составляющей приведенной избыточной энергии. Розенфельд и Таразона смогли продемонстрировать, что разложение потенциальной энергии жидкостей при высокой плотности определяется энергией Маделунга жидкости с

тепловой поправкой, пропорциональной  $T^{3/5}$  [34]. Используя наши обозначения, их основной результат можно выразить как

$$u_{\text{th}}(\Gamma) \simeq \alpha \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{fr}}} \right)^{2/5}, \quad (17)$$

где  $\Gamma_{\text{fr}} \simeq 174$  — параметр неидеальности при фазовом переходе жидкость–твердое тело в ОСР, а  $\alpha$  — системно-зависимый параметр, часто близкий примерно к трем [31, 35, 36]. Исходное масштабирование RT дает достаточно хорошие результаты для различных систем [37] и представляет собой полезный инструмент для разработки простых практических уравнений состояния для систем с мягкими взаимодействиями [31, 35, 36]. Недавно, используя большой объем доступных данных по реальным и модельным системам, мы эмпирически продемонстрировали, что исходный показатель степени  $2/5$  скейлинга RT не всегда представляет собой оптимальный выбор [38, 39]. Поэтому был предложен обобщенный скейлинг RT, в котором показатель степени рассматривается как параметр, зависящий от конкретной системы [39]. Более того, можно показать, что обобщенный скейлинг RT естественным образом возникает в двухфазной модели, которая рассматривает жидкость как суперпозицию газообразных и твердоподобных компонентов, относительное содержание которых количественно определяется параметром жесткости жидкости [40].

Вышеизложенное представляет собой отличную возможность для тестирования масштабирования RT в частном случае жидкости ОСР. Тепловая составляющая избыточной энергии, полученная в недавнем моделировании ААЕР МС в [11], представлена на рис. 3. Различные кривые, показанные на рисунке, соответствуют обобщенному скейлингу RT вида  $u_{\text{th}} = \alpha(\Gamma/\Gamma_{\text{fr}})^{\beta}$  с различными показателями степени  $\beta = 1/4, 1/3, 2/5, 1/2$ . Все кривые имеют общую точку пересечения при  $\Gamma = 170$  и  $u_{\text{th}} \simeq 3.03$ . Мы видим, что наилучшее согласие с результатами МС обеспечивается оригинальным показателем скейлинга RT  $\beta = 2/5$ . Соответствующий параметр  $\alpha$  равен  $\alpha \simeq 3.06$ . Это хорошо коррелирует со значением, использованным для построения простого практического уравнения состояния для жидкости Юкавы [31, 35, 36].

В данной работе выполнен вариационный расчет избыточной энергии жидкости ОСР с помощью различных вариантов уравнения состояния HS, включая три результата теории PY (с использованием вириального метода, сжимаемости и химического потенциала), уравнения состояния CS и, возможно,

наиболее точное в настоящее время доступное уравнение состояния mKLM из [9]. Хотя уравнения состояния, соответствующие вириальному PY и CS, ранее были протестированы в рамках вариационного подхода [26, 33], уравнение PY для химического потенциала и уравнение состояния mKLM, насколько нам известно, не использовались. Наше сравнение показывает, что вириальное уравнение состояния PY наилучшим образом согласуется с недавними результатами МС для избыточной энергии жидкости ОСР. Мы извлекли важный урок: согласованность между функциями распределения (RDF), используемыми для расчета давления, энтропии HS и энергии ОСР, важнее точности самого уравнения состояния HS. Продемонстрированная очень высокая точность при сильной неидеальности дает надежду, что данный подход может быть полезен и для других родственных систем, в частности, для сильнонеидеальной жидкости Юкавы. Это может потребовать проверки в будущих исследованиях. Мы также показали, что оригинальное RT-масштабирование тепловой составляющей избыточной энергии жидкости ОСР очень хорошо согласуется с последними данными МС-вычислений.

**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. J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Elsevier, Amsterdam (2006).
2. G. A. Mansoori and F. B. Canfield, *Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I*, J. Chem. Phys. **51**, 4958 (1969).
3. G. A. Mansoori and F. B. Canfield, *Variational Approach to Melting. II*, J. Chem. Phys. **51**, 4967 (1969).
4. M. Ross, *Shock Compression and the Melting Curve for Argon*, Phys. Rev. A **8**, 1466 (1973).
5. D. A. Young and F. J. Rogers, *Variational Fluid Theory with Inverse 12th Power Reference Potential*, J. Chem. Phys. **81**, 2789 (1984).

6. M. Ross, H. E. DeWitt, and W. B. Hubbard, *Monte Carlo and Perturbation-Theory Calculations for Liquid Metals*, Phys. Rev. A **24**, 1016 (1981).
7. M. Baus and J. P. Hansen, *Statistical Mechanics of Simple Coulomb Systems*, Phys. Rep. **59**, 1 (1980).
8. S. Ichimaru, *Strongly Coupled Plasmas: High-Density Classical Plasmas and Degenerate Electron Liquids*, Rev. Mod. Phys. **54**, 1017 (1982).
9. S. Pieprzyk, M. N. Bannerman, A. C. Brańka, M. Chudak, and D. M. Heyes, *Thermodynamic and Dynamical Properties of the Hard Sphere System Revisited by Molecular Dynamics Simulation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 6886 (2019).
10. G. S. Demyanov and P. R. Levashov, *One-Component Plasma of a Million Particles via Angular-Averaged Ewald Potential: A Monte Carlo Study*, Phys. Rev. E **106**, 015204 (2022).
11. G. S. Demyanov and P. R. Levashov, *One-Component Plasma Equation of State Revisited via Angular-Averaged Ewald Potential*, arXiv:2509.02390 [physics.plasm-ph].
12. D. Huang, M. Baggioni, S. Lu, Z. Ma, and Y. Feng, *Revealing the Supercritical Dynamics of Dusty Plasmas and their Liquidlike to Gaslike Dynamical Crossover*, Phys. Rev. Res. **5**, 013149 (2023).
13. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, *Minima of Shear Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients of Classical Fluids*, Phys. Fluids **34**, 027102 (2022).
14. S. A. Khrapak, Y.-F. Wu, and C.-R. Du, *A Binary Collision Approach in One-Component Plasma: How Close to the Frenkel Line Can We Go?* Phys. Plasmas **32**, 092114 (2025).
15. S. A. Khrapak, *Self-Diffusion in Simple Liquids as a Random Walk Process*, Molecules **26**, 7499 (2021).
16. S. A. Khrapak, *Elementary Vibrational Model for Transport Properties of Dense Fluids*, Phys. Rep. **1050**, 1 (2024).
17. D. H. E. Dubin and T. M. O'Neil, *Trapped Non-neutral Plasmas, Liquids, and Crystals (The Thermal Equilibrium States)*, Rev. Mod. Phys. **71**, 87 (1999).
18. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, *Internal Energy of the Classical Two- and Three-Dimensional One-Component Plasma*, Contrib. Plasma Phys. **56**, 270 (2016).
19. S. Tanaka and S. Ichimaru, *Dynamic Theory of Correlations in Strongly Coupled, Classical One-Component Plasmas: Glass Transition in the Generalized Viscoelastic Formalism*, Phys. Rev. A **35**, 4743 (1987).
20. S. Ichimaru and S. Tanaka, *Generalized Viscoelastic Theory of the Glass Transition for Strongly Coupled, Classical, One-Component Plasmas*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2815 (1986).
21. M. Cardenas and M. P. Tosi, *Mean-Field Theory of the Glass Transition in the One-Component Classical Plasma*, Physica B **351**, 137 (2004).
22. A. Yazdi, A. Ivlev, S. Khrapak, H. Thomas, G. E. Morfill, H. Löwen, A. Wysocki, and M. Sperl, *Glass-Transition Properties of Yukawa Potentials: From Charged Point Particles to Hard Spheres*, Phys. Rev. E **89**, 063105 (2014).
23. S. A. Khrapak, *Shoving Model and the Glass Transition in One-Component Plasma*, J. Chem. Phys. **160**, 166101 (2024).
24. M. S. Wertheim, *Exact Solution of the Percus – Yevick Integral Equation for Hard Spheres*, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
25. H. D. Jones, *Method for Finding the Equation of State of Liquid Metals*, J. Chem. Phys. **55**, 2640 (1971).
26. D. Stroud and N. W. Ashcroft, *Comment on the Thermodynamics of a Classical One-Component Plasma*, Phys. Rev. A **13**, 1660 (1976).
27. E. Thiele, *Equation of State for Hard Spheres*, J. Chem. Phys. **39**, 474 (1963).
28. N. F. Carnahan and K. E. Starling, *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).
29. A. Santos, *Chemical-Potential Route: A Hidden Percus – Yevick Equation of State for Hard Spheres*, Phys. Rev. Lett. **109**, 120601 (2012).
30. J. Kolafa, S. Labík, and A. Malijevský, *Accurate Equation of State of the Hard Sphere Fluid in Stable and Metastable Regions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 2335 (2004).
31. Y. Rosenfeld, *Excess-Entropy and Freezing-Temperature Scalings for Transport Coefficients: Self-Diffusion in Yukawa Systems*, Phys. Rev. E **62**, 7524 (2000).
32. S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, A. V. Ivlev, and H. M. Thomas, *Ion Sphere Model for Yukawa Systems (Dusty Plasmas)*, Phys. Plasmas **21**, 123705 (2014).
33. H. E. DeWitt and Y. Rosenfeld, *Derivation of the One-Component Plasma Fluid Equation of State in Strong Coupling*, Phys. Lett. A **75**, 79 (1979).

34. Y. Rosenfeld and P. Tarazona, *Density Functional Theory and the Asymptotic High Density Expansion of the Free Energy of Classical Solids and Fluids*, Mol. Phys. **95**, 141 (1998).
35. S. A. Khrapak and H. M. Thomas, *Practical Expressions for the Internal Energy and Pressure of Yukawa Fluids*, Phys. Rev. E **91**, 023108 (2015).
36. S. A. Khrapak, N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko, and H. M. Thomas, *Practical Thermodynamics of Yukawa Systems at Strong Coupling*, J. Chem. Phys. **142**, 194903 (2015).
37. T. S. Ingebrigtsen, A. A. Veldhorst, T. B. Schroder, and J. C. Dyre, *Communication: The Rosenfeld-Tarazona Expression for Liquids' Specific Heat: A Numerical Investigation of Eighteen Systems*, J. Chem. Phys. **139**, 171101 (2013).
38. S. A. Khrapak, *Entropy of Strongly Coupled Yukawa Fluids*, Phys. Rev. E **110**, 034602 (2024).
39. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, *Generalized Rosenfeld–Tarazona Scaling and High-Density Specific Heat of Simple Liquids*, Phys. Fluids **36**, 117119 (2024).
40. S. A. Khrapak and A. G. Khrapak, *Heat Capacity of Dense Liquids: A Link between Two-Phase Model and Melting Temperature Scaling*, JETP Lett. **122**, 240 (2025) [С. А. Храпак, А. Г. Храпак, *Теплоемкость плотных жидкостей: связь между двухфазной моделью и скейлингом по температуре плавления*, Письма в ЖЭТФ **122**, 227 (2025)].

## Excess Energy of Strongly Coupled One-Component Plasma from Variational Approach

*S. A. Khrapak, A. G. Khrapak*

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

### Abstract

The excess energy of the one-component plasma fluid is calculated using the variational approach combined with different variants of the excess entropy of the hard-sphere fluid, which is used as a reference system. Our comparison with recent Monte Carlo results for the excess energy of the one-component plasma identifies the Percus–Yevick virial entropy as the most accurate entropy to be used in the variational calculation of this kind. The reason for this and potential developments of the present analysis are briefly discussed. We demonstrate that the original Rosenfeld–Tarazona scaling of the thermal component of the excess energy of the one-component plasma fluid is in excellent agreement with recent Monte Carlo results.

**Keywords:** one-component plasma, strongly-coupled plasma, hard-sphere fluid, Rosenfeld–Tarazona scaling, variational approach

**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 no conflict of interest.

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