

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН

На правах рукописи

Парамонов Михаил Анатольевич

**Исследование термодинамических свойств плотной
плазмы W, Mo и Zr методом квантовой
молекулярной динамики**

1.3.9 – Физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н., с.н.с.

Минаков Д.В.

Москва – 2023

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Метод квантовой молекулярной динамики для расчетов термодинамических свойств плотной плазмы и интерпретации экспериментальных данных	13
1.1. Метод квантовой молекулярной динамики	13
1.1.1. Метод функционала плотности	14
1.1.2. Псевдопотенциальный подход	18
1.1.3. Учет движения ионов	22
1.2. Экспериментальные методы изучения термодинамических свойств кристаллов и плотной плазмы	24
1.2.1. Статические эксперименты при высоких давлениях	24
1.2.2. Ударно-волновые эксперименты	26
1.2.3. Эксперименты со стационарным нагревом	30
1.2.4. Эксперименты с быстрым нагревом проводников мощным импульсом тока	32
1.3. Определение параметров критической точки	33
Глава 2. Методы интерпретации динамических экспериментов и оценки критических параметров	38
2.1. Расчет ударных адиабат по результатам атомистического моделирования	38
2.2. Расчет изоэнтропы по результатам атомистического моделирования	39
2.2.1. Метод повторных ударных адиабат (ПА)	39
2.2.2. Подход Ферми–Зельдовича	40
2.2.3. Прямой метод расчета изоэнтропы на основе двухфазной термодинамической модели (ПВ)	44

2.3.	Метод последовательного приближения к критической изотерме для оценки параметров критической точки	47
Глава 3.	Результаты моделирования плотной плазмы W, Mo и Zr	49
3.1.	Вольфрам	51
3.1.1.	Параметры моделирования	51
3.1.2.	Интерпретация ударно-волновых экспериментов	54
3.1.3.	Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников и оценка параметров критической точки	57
3.1.4.	Энтальпия при $P \approx 1$ кбар	61
3.2.	Молибден	64
3.2.1.	Параметры моделирования	64
3.2.2.	Интерпретация ударно-волновых экспериментов	66
3.2.3.	Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников и энтальпия при $P \approx 1$ бар	70
3.2.4.	Оценка параметров критической точки	78
3.2.5.	Термодинамические коэффициенты	83
3.3.	Цирконий	89
3.3.1.	Параметры моделирования	89
3.3.2.	Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников	90
3.3.3.	Энтальпия при $P \approx 1$ бар	93
3.3.4.	Оценка критических параметров	97
3.3.5.	Термодинамические коэффициенты	100
	Заключение	104
	Список литературы	105
	Приложение А. Численные данные	135

Список сокращений и условных обозначений:

- ГПУ — гексагональная плотноупакованная решетка
- ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка
- КГП — квазигармоническое приближение (quasiharmonic approximation)
- КМД — квантовая молекулярная динамика (QMD, quantum molecular dynamics)
- ОЦК — объемно-центрированная кубическая решетка
- УА — ударная адиабата
- УРС — уравнение состояния
- DFT — метод функционала плотности (density functional theory)
- ESL — электростатическая левитация (electrostatic levitation)
- GGA — обобщенно-градиентное приближение (generalized gradient approx.)
- ИЕХ — изобарическое расширение (isobaric expansion)
- ITS-90 — международная температурная шкала 1990 года (The International Temperature Scale of 1990)
- LDA — приближение локальной плотности для обменно-корреляционного функционала (local density approximation)
- PAW — потенциал проекционно-присоединенных волн (projector augmented-wave)
- PBE — поправки Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof)
- SW — ударная волна (shock wave)
- XC — обменно-корреляционный (exchange correlation)

Введение

Актуальность темы.

Знание высокотемпературных термодинамических свойств материалов атомной энергетики и их уравнений состояния (УРС) крайне необходимо для анализа безопасности атомных реакторов, эксплуатируемых в настоящее время или планируемых к эксплуатации в будущем. Это важно, в том числе, для моделирования поведения атомных энергетических установок при критических воздействиях, прогнозирования условий, которые могут привести к тяжелым техногенным авариям, а также анализа их последствий. Особое значение для практики имеют фазовые диаграммы различных веществ с надежно определенными параметрами фазовых переходов.

УРС является основной количественной характеристикой вещества, которая определяет функциональную зависимость между термодинамическими параметрами [1—5]. Эксперименты по ударному сжатию важны для получения данных УРС в широкой области фазовой диаграммы, включая область высокого давления и температуры. Область плотной плазмы вещества и сверхкритическое состояние могут быть достигнуты в экспериментах по адиабатическому расширению [6—8]. Однако типичные ударно-волновые эксперименты дают лишь неполное описание вещества в форме $E(P, V)$, где E — внутренняя энергия, P — давление и V — удельный объем. Для термодинамически полного описания требуются дополнительно температура и энтропия [9]. Тем не менее, доступно только несколько измерений температуры в сжатых металлах [10; 11], а также аналогичных измерений в волнах изоэнтропического расширения [12; 13]. С этой точки зрения особое значение имеют термодинамически полные данные, полученные с использованием метода изобарического расширения (isobaric expansion, IEX). Однако интерпретация экспериментов по IEX часто затруднена из-за скорости и сложности происходящих физических явлений [14—18]. Этот факт может объяснить часто встречающееся несоответствие между экспериментальными данными по изобарическому

расширению для некоторых металлов, особенно для тугоплавких. В случае вольфрама, молибдена и циркония эта проблема стоит особенно остро. Тугоплавкие металлы имеют большое практическое значение из-за их уникальных свойств. В первую очередь, это касается их высокой механической прочности, высокой температуры плавления, исключительной стойкости к нагреву и коррозии, а также хорошей электропроводности. Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления при атмосферном давлении среди всех металлов. Этот факт затрудняет получение надежных экспериментальных данных для жидкого металла в статических экспериментах. Поэтому неудивительно, что свойства жидкого вольфрама изучаются, в основном, в динамических экспериментах. Основная проблема заключается в том, что имеющиеся данные по ПЕХ противоречивы; по этой причине они редко используются для построения полуэмпирических УРС. Молибден играет важную роль в металлургии и используется для упрочнения сплавов, применяемых в аэрокосмической и атомной промышленности. Он также полезен в качестве стандарта давления для статических экспериментов сверхвысокого давления [19; 20]. Ввиду своей важной роли в области науки о материалах и конденсированных средах молибден в последнее время очень активно исследуется с помощью как экспериментальных, так и теоретических подходов. Цирконий широко используется в металлургии, медицине и ядерной промышленности. Он является одним из основных конструкционных материалов атомных электростанций и активно используется для изготовления тепловыделяющих элементов реакторов с кипящей водой из-за низкого сечения поглощения нейтронов и устойчивости к коррозии. Однако высокая температура плавления, а также примеси других металлов в жидком цирконии затрудняют измерение его теплофизических свойств.

Таким образом, отсутствие надежных экспериментальных данных является основной проблемой для построения надежных полуэмпирических многофазных УРС для W, Mo и Zr в области низких плотностей и умеренных давлений [3]. С другой стороны, теоретическое описание тугоплавких металлов в области плотной плазмы также является очень сложной задачей. Как и многие другие переходные

металлы, W, Mo и Zr имеют сложную электронную структуру, которая приводит к целому ряду необычных физических эффектов, таких как положительный знак коэффициента Зеебека и Холла вблизи нормальных условий, аномальная самодиффузия Mo вблизи точки плавления [21], динамическая стабилизация кристаллической структуры Mo и Zr при высокой температуре за счет ангармонических эффектов [22] и т.д. Кроме того, изменение электронной плотности при переходе из жидкого в газообразное состояние [23] оказывает сильное влияние на характер межатомного взаимодействия. Все эти факты делают практически невозможным создание адекватной теоретической модели теплофизических свойств жидких вольфрама, молибдена и циркония без учета влияния электронной структуры [24].

Изучение динамики атомов и молекул на квантовом уровне необходимо для фундаментального понимания широкого круга явлений в физических и химических исследованиях. Атомистическое моделирование в настоящее время активно применяется в различных областях, таких как разработка новых материалов, проектирование новых лекарств и создание новых химических соединений. Первопринципный метод квантовой молекулярной динамики (КМД) — это мощный вычислительный инструмент, объединяющий принципы квантовой механики и классической молекулярной динамики для моделирования систем частиц на атомистическом уровне. В последнее время КМД расчеты активно используются для получения температурной информации, соответствующей экспериментальным условиям ударно-волновых экспериментов [25—28] или для расчета фазовых переходов при относительно высоких плотностях [29—31]. Однако на текущий момент имеется весьма ограниченное количество КМД расчетов для веществ в неупорядоченном состоянии с плотностью, существенно меньше нормальной [32—34]. Это объясняется огромным объемом вычислений, требуемых для моделирования подобных условий, который стало возможным выполнить благодаря развитию современных суперкомпьютеров только в последнее десятилетие [35]. Другая причина заключается в том, что теория функционала плотности (DFT), зачастую, считается менее надежной для описания газового состояния. В этой связи

следует упомянуть совместные экспериментальные и первопринципные (*ab initio*) исследования термодинамических и транспортных свойств расширенных металлов [36; 37], которые продемонстрировали обоснованность КМД при низких плотностях. Особенно стоит подчеркнуть недавнее всестороннее исследование УРС и фазовой диаграммы тантала из первых принципов, выполненное Миячичем *и др.* [38], в котором была сделана попытка прямого расчета критической точки по результатам КМД-расчетов.

Несмотря на большую практическую значимость вольфрама, молибдена и циркония для промышленности, имеется существенная неопределенность в знании теплофизических свойств плотной плазмы этих металлов. В данной работе рассматриваются свойства как твердого, так и жидкого W, Mo и Zr при высоких температурах. В рамках одной модели вырожденной сильнонеидеальной плазмы изучаются давление, энтальпия, тепловое расширение, теплоемкость, параметр Грюнайзена и скорость звука; последовательно выполняется интерпретация экспериментальных данных по адиабатическому и изобарическому расширению; производится оценка кривых сосуществования жидкость—газ и критических точек для W, Mo и Zr на основе численных расчетов. Автор полагает, что полученные новые данные помогут улучшить существующие определяющие соотношения для этих металлов, исключив неопределенность в их теплофизических свойствах при высоких температурах и в состоянии плотной плазмы.

Цели и задачи диссертационной работы. Цель работы состоит в применении метода КМД для получения надежных данных о теплофизических свойствах тугоплавких металлов при высоких температурах в окрестности границы двухфазной области жидкость-газ вплоть до критической точки. Для достижения этой цели решены следующие задачи:

1. Проведены расчеты давления и энергии на сетке изотерм и изохор для твердой и жидкой фаз вольфрама, молибдена и циркония.

2. На основе полученных данных вычислены удельная энтальпия (в том числе энтальпия плавления), скорость звука, теплоемкость и коэффициент Грюнайзена в различных точках фазовой диаграммы.
3. Выполнены расчеты ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки для вольфрама и молибдена, соответствующие экспериментальным параметрам.
4. На основе данных КМД-моделирования выполнена оценка параметров критических точек, границ двухфазных областей жидкость-газ и изобар нормального давления для трех металлов.
5. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментальных данных по импульсному нагреву, ударному сжатию и изоэнтропическому расширению.

Научная новизна. В данной работе продемонстрирована возможность использования первопринципного метода квантовой молекулярной динамики для надежного определения теплофизических свойств плотной плазмы тугоплавких металлов W, Mo и Zr в широком диапазоне температур, включая область критической точки жидкость-пар. Подобные расчеты ранее не проводились, поэтому полученные результаты являются уникальными.

Научная и практическая ценность. Рассчитанные термодинамические свойства плотной плазмы тугоплавких металлов в широком диапазоне параметров могут быть использованы в табличном виде для интерпретации экспериментов и для калибровки полуэмпирических уравнений состояния.

Предложенный метод расчета критических точек металлов может применяться для определения критических параметров широкого круга веществ.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Результаты описания экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно-сжатых сплошных и пористых образцов W и Mo методом квантовой молекулярной динамики.

2. Результаты теоретической интерпретации экспериментов по изобарическому расширению для W, Mo и Zr методом квантовой молекулярной динамики.
3. Зависимости изохорной и изобарной теплоемкости, параметра Грюнайзена и скорости звука от температуры и плотности для плотной плазмы Mo и Zr на основе аппроксимаций данных квантовых молекулярно-динамических расчетов.
4. Метод оценки критических параметров и их погрешностей последовательным приближением сверхкритическими изотермами на основе результатов квантовых молекулярно-динамических расчетов.
5. Оценки критических параметров для W, Mo и Zr, выполненные на основе результатов расчетов методом квантовой молекулярной динамики.

Степень достоверности и апробация результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов математического моделирования, основанных на принципах квантовой статистической физики и методе функционала плотности. Результаты численного моделирования исследовались на сходимость и сравнивались с экспериментальными данными, в той области где имеются результаты измерений. Основные результаты исследования представлены в материалах и выступлениях на 18 российских и международных конференциях:

- 56th European High Pressure Research Group (EHPRG): High Pressure Science and Technology, Portugal, Aveiro, 2 — 7 september 2018;
- AIRAPT 26 joint with ACHPR 8 CHPC 19, Beijing, China, August 18 — 23, 2017;
- International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, March 1 — 6, 2017, 2019, 2021;

- International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, March 1 — 6, 2018, 2020, 2022;
- Научно-координационная сессия «Исследования неидеальной плазмы», Москва, 29-30 ноября 2017, 2019 гг.;
- Заббахинские научные чтения, Международная конференция, Снежинск, 27 сентября — 1 октября, 2021 г.;
- Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2023 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей [39—44] в научных журналах и сборниках конференций, которые входят в международную базу цитирования и приравнены к перечню ВАК.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект 3 «Газодинамика и физика взрыва») по Государственному контракту № Н.4ц.241.4Д.23.1085. Часть работ, вошедших в диссертацию, были поддержанны грантами РФФИ № 20-79-10398 «Исследование высокотемпературных свойств материалов атомной энергетики в жидком и околокритическом состояниях: первопринципный расчет и эксперимент», РФФИ № 16-19-10700 «Гибридные континуально-атомистические модели взаимодействия лазерного излучения с веществом и их применение для решения прикладных задач». Автор также благодарит Фонд поддержки молодых ученых (ФПМУ) ОИВТ РАН за финансовую поддержку в 2019-2023 гг.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, библиографии и приложения. Общий объем диссертации 139 страниц, включая 42 рисунка и 5 таблиц. Библиография включает 272 наименований.

Глава 1

Метод квантовой молекулярной динамики для расчетов термодинамических свойств плотной плазмы и интерпретации экспериментальных данных

1.1. Метод квантовой молекулярной динамики

Метод квантовой молекулярной динамики (КМД) основан на принципах квантовой механики и классической молекулярной динамики. Квантовая механика обеспечивает основу для описания электронной структуры атомов и молекул, в то время как классическая молекулярная динамика описывает движение атомов и молекул во времени. Метод КМД объединяет эти два подхода для описания динамики молекулярных систем в реальном времени.

Метод КМД приближенно описывает электронную подсистему с помощью теории функционала плотности (DFT), которая позволяет рассчитать электронную структуру на основе распределения электронной плотности. DFT широко используется в вычислительной химии и материаловедении благодаря своей точности и эффективности.

Движение атомов и молекул описывается классической механикой, которая основана на законах Ньютона. Положение и импульс атомов обновляются на каждом временном шаге на основе действующих на них сил. Силы рассчитываются с помощью теоремы Геллмана–Фейнмана [45], которая связывает силы, действующие на атомы, с градиентом потенциальной энергии системы.

Рассмотрим данные подходы подробнее.

1.1.1. Метод функционала плотности

Метод функционала плотности (DFT) представляет собой точную квантово-механическую теорию для системы взаимодействующих квантовых частиц во внешнем потенциале $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. В теории Томаса–Ферми отмечается важное свойство взаимодействующего электронного газа: средняя энергия определяется только электронной плотностью $n(\mathbf{r})$. Эти идеи получили развитие в теоремах Хоэнберга [46] и Кона [47], которые устанавливают точное соответствие между внешним потенциалом, электронной плотностью, и волновой функцией; на них и основывается DFT:

1. Потенциал $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ определяется электронной плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$ для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.
2. Энергия невырожденного основного состояния системы для любого внешнего потенциала $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ является функционалом электронной плотности $E[n(\mathbf{r})]$. Минимум этого функционала при плотности основного состояния системы $n_0(\mathbf{r})$ дает энергию основного состояния системы.

Так как все свойства однозначно определяются плотностью, то существует функционал:

$$E_{HK}[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.1)$$

где $F_{HK} = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ — функционал, определяемый внутренними свойствами системы: кинетической энергией и взаимодействием электронов, а слагаемое $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ отвечает за взаимодействие электронов с внешним полем.

Из первой теоремы следует, что гамильтониан системы с точностью до постоянной величины определяется электронной плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$; отсюда следует, что определены многочастичные волновые функции для всех состояний (основного и возбужденных). Таким образом, можно рассчитать все свойства системы, если известна электронная плотность основного состояния

$n_0(\mathbf{r})$. Из второй теоремы следует, что при известном функционале $E[n]$ можно определить плотность и энергию основного состояния.

Теорема Мермина [48] констатирует, что не только энергия, но еще и все термодинамические функции, в частности, энтропия и теплоемкость, считаются функционалами равновесной электронной плотности.

Метод функционала плотности имеет строгое теоретическое обоснование, однако возникает проблема отсутствия в общем случае прямой связи между кинетической энергией и функцией электронной плотности. Для решения этой проблемы в работе Кона и Шэма [47] было высказано предположение, что основное состояние взаимодействующей системы частиц совпадает с основным состоянием эквивалентной системы невзаимодействующих частиц во внешнем потенциале, при этом многочастичные эффекты взаимодействия можно учесть посредством так называемого обменно-корреляционного функционала, зависящего от электронной плотности. Этот прием оказался весьма успешным, и все существующие методы расчета на основе метода функционала плотности используют это приближение. Таким образом, подход Кона–Шэма [47] является лишь первым шагом на пути построения методов расчета различных свойств многоэлектронных сильно-взаимодействующих систем.

Функционал энергии $E[n]$ в приближении Кона–Шэма записывается следующим образом:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{\text{XC}}[n], \quad (1.2)$$

где электронная плотность определяется выражением

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.3)$$

Обменно-корреляционный функционал $E_{XC}[n]$ содержит многочастичные обменные и корреляционные эффекты; помимо этого, в нем содержится часть функционала кинетической энергии. Другими словами, обменно-корреляционный

функционал представляет собой разность между кинетической энергией и энергией взаимодействия электронов в реальной взаимодействующей многочастичной системе и в фиктивной системе невзаимодействующих частиц, в которой электрон-электронное взаимодействие заменено на энергию Хартри:

$$E_{XC}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n]. \quad (1.4)$$

$$(H_{\text{KS}}^\sigma - \epsilon_i^\sigma)\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.5)$$

$$H_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Уравнения (1.5)–(1.7) называются уравнениями Кона-Шэма. Формально это система уравнений для невзаимодействующих частиц в самосогласованном внешнем потенциале $V_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r})$. При известном точном выражении для обменно-корреляционного функционала $E_{XC}[n]$ решение системы (1.5)–(1.7) дает точные значения энергии и электронной плотности основного состояния.

Обменно-корреляционный функционал $E_{XC}[n]$ может быть с хорошей точностью аппроксимирован локальным или почти локальным функционалом плотности (LDA — local density approximation), впервые предложенном Коном и Шэмом:

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}), \quad (1.8)$$

где $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$ — энергия на один электрон в точке \mathbf{r} , зависящая только от плотности $n(\mathbf{r}, \sigma)$ в некоторой окрестности точки \mathbf{r} . Данное приближение предполагает, что плотность электронов можно локально рассматривать как плотность однородного электронного газа, так что E_{XC} можно оценить с помощью плотности заряда в рассматриваемой точке.

Более точным функционалом является обобщенно-градиентное приближение (GGA) [49], где ϵ_{XC} зависит не только от электронной плотности n , но и от ее градиентов, учитывающих “нелокальности” в реальных системах,

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}([n], |\nabla n(r)|, \mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Такой тип функционалов, на основе приближения GGA, обычно называют полужокальными функционалами, так как градиент плотности только частично учитывает нелокальность $n(\mathbf{r})$.

В отличие от LDA, функционал GGA не имеет однозначно установленной формы. Необходимо отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов с помощью обменно-корреляционных функционалов в приближении LDA и GGA несправедливо для систем, в которых электронная плотность $n(\mathbf{r})$ не является медленно меняющейся функцией. Для конденсированных сред, одним из наиболее часто используемых GGA функционалов является функционал PBE, предложенный Пердю, Берке, и Эрнцерхофом [50; 51].

Общая процедура вычисления полной энергии кристалла в рамках приближения локальной плотности выглядит следующим образом [52]. Прежде всего, самосогласованным образом в одноэлектронном приближении решаются уравнения Кона–Шэма (1.5). Для этого пробная волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ разлагается по некоторому базисному набору функций $\phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

и коэффициенты c_i при базисных функциях $\phi_{\mathbf{k}i}$ определяются из вариационного принципа Рэлея–Ритца. Решения $\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$ в случае кристалла являются блоховскими периодическими функциями, зависящими от квазиимпульса \mathbf{k} и номера зоны j . Затем вычисляется электронная плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, j} \psi_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

и полная энергия кристалла

$$E_{tot}\{n(\mathbf{r})\} = T_0\{n(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}\{n(\mathbf{r})\} + \frac{e^2}{2} \sum_{N,N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}}. \quad (1.12)$$

Здесь $T_0\{n(\mathbf{r})\}$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов с такой же плотностью, что и плотность электронов в кристалле; 2-е и 3-е слагаемые описывают, соответственно, электрон-электронное и электрон-ионное взаимодействия; V_{ext} — внешний потенциал, создаваемый системой ионов; $E_{XC}\{n(\mathbf{r})\}$ определяется формулой (1.8); и, наконец, последнее слагаемое в формуле (1.12) описывает кулоновское взаимодействие ионов между собой (Z_N — заряд иона, \mathbf{R}_N — координата иона.).

В реальных программных реализациях уравнения Кона–Шэма (1.5)–(1.7) для нахождения основного состояния системы решаются различными способами.

Наиболее естественным базисом для разложения волновых функций в уравнениях Кона–Шэма является базис из плоских волн. В этом базисе хорошо описываются почти свободные электроны, кроме того, плоские волны очень удобны для расчета зонной структуры вещества. Для описания электронов внутренних оболочек используются различные псевдопотенциалы, как эмпирические, так и теоретические [53; 54]. Метод плоских волн нашел широкое применение в квантовых молекулярно-динамических расчетах [55].

1.1.2. Псевдопотенциальный подход

Как известно, скорость вычисления собственных значений и векторов гамильтониана напрямую зависит от количества базисных функций гамильтониана. Стандартные (точные) алгоритмы диагонализации позволяют вычислить фиксированное количество собственных векторов гамильтониана за время, пропорциональное N^3 , где N — количество базисных функций гамильтониана. Очевидно, надо стремиться к тому, чтобы для разложения собственных векторов гамильтони-

ана требовалось минимальное количество базисных векторов или, применительно к нашему случаю, вычисления волновых функций электронов, членов разложения волновых функций электронов по базисным функциям.

Для уменьшения этого количества членов разложения стремятся к тому, чтобы заранее заготовленные базисные функции максимально походили на собственные волновые функции электронов в данной молекулярной или кристаллической структуре. Одним из возможных наборов базисных функций является набор плоских волн. Главным его преимуществом является простая аналитическая связь между прямым и обратным пространствами. К сожалению, прямое применение базиса плоских волн для описания волновых функций электронов в молекулярных или кристаллических структурах сильно ограничено тем, что волновая функция электрона вблизи ядер атомов быстро осциллирует, и ее разложение по плоским волнам потребует огромного количества членов разложения (оценки для атома алюминия дают количество функций членов разложения $N \sim 10^6$). Дело в том, что вблизи ядра атома в области внутренних оболочек кулоновский потенциал взаимодействия принимает очень большие значения, а волновая функция сильно осциллирует, и для ее приемлемой аппроксимации необходимо большое число базисных функций. При отсутствии сильных осцилляций волновой функции большого числа базисных функций не требуется, и скорость ее расчета должна значительно возрасти. Суть теории псевдопотенциала как раз и состоит в том, чтобы путем некоторой процедуры уменьшить или полностью устранить осцилляции рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома, и это наглядно отражено на рис. 1.1. При построении псевдопотенциала фиксируют некоторое число внешних электронов и для них решают уравнения Кона–Шэма (далее эти электроны будут называться валентными). Остальные же (внутренние) электроны включают в неизменный электронный кор, свойства которого рассчитываются заранее. При этом предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома.

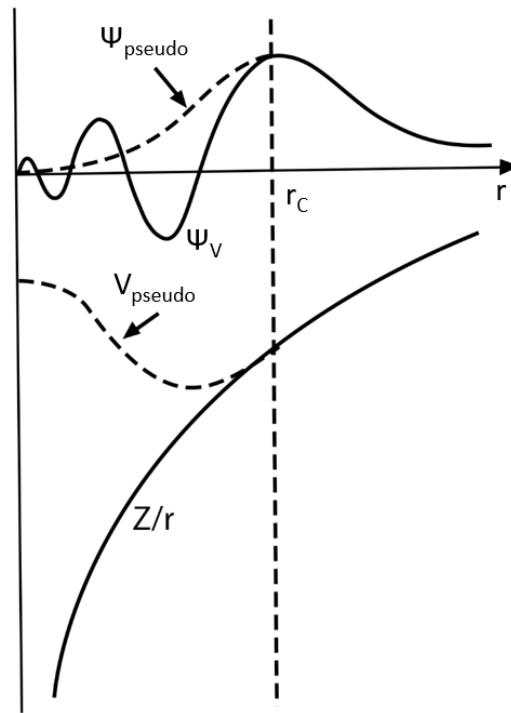


Рис. 1.1. Вверху: реальная (сплошная линия) и псевдоволновая функции (пунктирная линия). Внизу: истинный кулоновский потенциал (сплошная линия) и псевдопотенциал (штрих-пунктирная линия).

Эта процедура эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне сферы некоторого радиуса обрезания совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Уравнение Шредингера решается внутри сферы в сферически симметричном приближении.

Основные принципы создания современных псевдопотенциалов были сформулированы в работе [56]:

- валентные псевдоволновые функции, генерируемые псевдопотенциалом, не должны содержать узлов;
- полноэлектронные и псевдовалентные собственные значения должны совпадать для выбранной в качестве прототипа атомной конфигурации;

- полнoэлектронные и псевдовалентные функции должны совпадать вне выбранного радиуса кора r_c ;
- объемные интегралы по полнoэлектронной и псевдозарядовой плотности внутри кора должны быть равны (правило сохранения нормировки);
- логарифмические производные полнoэлектронной и псевдоволновой функции, а также их первые производные по энергии должны совпадать вне кора.

Псевдопотенциалы, удовлетворяющие этим условиям, принято называть сохраняющими нормировку.

В этой работе используется потенциал проекционно-присоединенных волн (PAW — projector augmented-wave). Псевдопотенциал PAW был впервые предложен Блэхлом [57] и реализован в VASP авторами программы Крессе и др. Для сокращения записи большая часть изложения в этом разделе будет вестись для одной \mathbf{k} -точки. В основе псевдопотенциала PAW лежат два понятия: кора и области присоединения. Кор (core) вводится следующим образом. Считается, что волновые функции внутренних электронов (электронов кора) слабо зависят от взаимного расположения ядер. Поэтому для каждого химического элемента при генерации псевдопотенциала единожды рассчитывается электронная плотность кора $n_c(\mathbf{r})$. Расчет $n_c(\mathbf{r})$ производится с помощью решения полнoэлектронной задачи в сферически-симметричном приближении. В дальнейшем, при псевдопотенциальном расчете, уже считается, что вокруг каждого ядра распределена фиксированная электронная плотность кора $n_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{at})$. Уравнения Кона–Шэма тогда решаются только для оставшихся внешних электронов, называемых валентными; на каждой итерации самосогласованного цикла обновляется только плотность валентных электронов n_v . В уравнениях Кона–Шэма полная электронная плотность n равняется сумме $n_c + n_v$. Вокруг каждого ядра вводится также сферическая область присоединения Ω_{at} (augmentation region). Решение уравнений Кона–Шэма следует искать среди $|\psi\rangle$, которые сильно осциллируют внутри Ω_{at} . При построении псевдопотенциала класса PAW каждой такой *полнoэлектронной* волновой

функции $|\psi\rangle$ ставится в соответствие *псевдоволновая* функция $|\tilde{\psi}\rangle$, которая уже слабо осциллирует внутри Ω_{at} . Вне Ω_{at} функции $|\psi\rangle$ и $|\tilde{\psi}\rangle$ совпадают [58].

1.1.3. Учет движения ионов

Метод КМД, впервые предложенный в работе [55], и его последующие модификации широко используются для расчета различных свойств вещества в хорошем согласии с экспериментальными данными. Данный подход основан на методе функционала плотности и явно учитывает движение ионов, при этом силы, действующие на ионы, рассчитываются на основе решения многоэлектронной квантовомеханической задачи. Встречаются различные названия этого подхода: квантовая молекулярная динамика (quantum molecular dynamics, QMD, КМД) или первопринципная молекулярная динамика (ab initio molecular dynamics, AIMD).

Рассмотрим систему классических ионов с координатами $\{\mathbf{R}_I\}$, массами M_I и энергией взаимодействия $E[\{\mathbf{R}_I\}]$ и запишем для них уравнения движения Ньютона:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I[\{\mathbf{R}_J\}]. \quad (1.13)$$

Эта система уравнений решается численно, например, с помощью алгоритма Верле [59]. Ключевое свойство этого и других алгоритмов состоит в том, что, несмотря на приближенный характер решения, энергия системы частиц сохраняется с хорошей точностью в течение всего времени моделирования при условии удачного выбора шага интегрирования Δt . Силы, действующие на ионы, определяются как положениями ионов, так и электронами. В классической молекулярной динамике эти силы определяются эффективными потенциалами взаимодействия. Для сложных систем эффективные потенциалы могут содержать большое число параметров, определяемых из эксперимента или из сравнения с более точными расчетами.

Прогресс, достигнутый в методах расчета электронной структуры вещества, дает возможность рассчитывать силы, действующие на ионы со стороны элек-

тронов, без привлечения дополнительных аппроксимаций. Такие методы расчета, называемые в литературе «первопринципными» (*ab initio*) [60], основаны на приближении Борна–Оппенгеймера. В рамках этого приближения электронная плотность рассчитывается при неподвижных ионах, а ионы движутся под действием сил со стороны электронов при неподвижных электронах.

Уравнения движения для ионов (1.13) могут быть решены, если известны силы, действующие на ионы. Для этого обычно используется теорема Геллмана–Фейнмана [45] и специально разработанные для этой цели быстрые алгоритмы [61]; для вычисления траекторий движения ионов и нахождения электронной плотности используются различные алгоритмы. Такое разделение имеет свои преимущества и недостатки. Так, молекулярно-динамический шаг по времени для интегрирования уравнений движения для ионов можно выбирать достаточно большим; с другой стороны, распределение электронной плотности при заданных положениях ионов необходимо вычислять с очень хорошей точностью. Существующие в настоящее время пакеты программ чаще всего используют именно этот подход.

Термодинамические функции ионов, в частности, энергия и давление, вычисляются стандартным для классической молекулярной динамики методом [59] посредством усреднения по достаточно большому числу конфигураций. Энергия каждой конфигурации определяется суммой энергий парных взаимодействий ионов, а давление — по теореме вириала.

Чаще всего для расчетов методом молекулярной динамики используется канонический ансамбль (постоянные число частиц N , объем V и температура T). Для этого необходимо использовать термостат, чтобы контролировать температуру. Температура связана со скоростью частиц законом равнораспределения энергии:

$$K = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (1.14)$$

где K – полная кинетическая энергия и k_B – константа Больцмана.

Популярным алгоритмом для моделирования термостата является термостат Нозе–Гувера [62], который включает в себя коэффициент трения ζ и тепловую баню Q :

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i/m_i, d\mathbf{p}_i = (\mathbf{F}_i - \zeta\mathbf{p}_i)dt, d\zeta = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{m_i} - (3N + 1)k_B T \right) dt. \quad (1.15)$$

Методы функционала плотности и КМД широко используются для расчета термодинамических свойств веществ. Наиболее часто метод функционала плотности применяется для расчета холодных кривых, изотерм $T = 300$ К и ударных адиабат кристаллической фазы [63; 64].

Метод КМД может применяться для моделирования неупорядоченных систем, в том числе жидкости и плазмы. Этот метод можно использовать и для моделирования фазовых переходов, например, плавления, с помощью двухфазного моделирования, при котором жидкая и твердая фазы приводятся в равновесие при заданном давлении.

1.2. Экспериментальные методы изучения термодинамических свойств кристаллов и плотной плазмы

1.2.1. Статические эксперименты при высоких давлениях

Давление в веществе создается путем приложения силы к образцу малой площади на время, достаточное для установления термодинамического равновесия в системе. Для получения высоких давлений в экспериментах при статических условиях используются различные устройства, современные варианты которых (алмазные наковальни) могут быть миниатюрными — для изучения образцов микронного размера. Это накладывает определенные ограничения на пространственное разрешение средств диагностики.

Для зондирования образца используется рентгеновское излучение, по дифракционному рассеянию которого может быть определено межатомное рассто-

яние и кристаллическая структура (а, следовательно, и плотность) в образце. В качестве датчика давления для диапазона до 150 ГПа во многих работах используется рубин (или другое вещество с калиброванной зависимостью длины волны рассеянного света). Проблема калибровки рубиновой шкалы давлений [65] решается путем сопоставления с давлением, которое рассчитывается по уравнениям состояния и результатам измерения плотности для выбранных веществ (в частности, меди, молибдена, алмаза и оксида магния). Другим распространенным вариантом определения давления является измерение плотности для эталонного вещества, размещенного в ячейку между алмазными наковален вместе с образцом, с последующим вычислением давления по известному уравнению состояния. В этом случае, как и в случае рубинового датчика, точность знания уравнения состояния эталонного вещества накладывает ограничение на точность экспериментальных данных.

Помимо проблемы калибровки шкалы давления, на результаты измерений оказывает влияние среда, в которую помещается сжимаемый алмазными наковальнями образец. Пока среда остается жидкой, сжатие осуществляется всесторонне (гидростатическое сжатие). При высоком давлении исходная жидкость кристаллизуется, сжатие перестает быть гидростатическим. Анализ экспериментальных данных показывает, что использование гелия в качестве среды, передающей давление, дает наименьшее отклонение от гидростатических условий сжатия вплоть до максимальных давлений, которые достигаются в традиционных алмазных наковальнях.

Следует отметить, что техника алмазных наковален совершенствуется. В частности, известен вариант двухступенчатых алмазных наковален, авторы которого декларируют достижение давления в 1 ТПа. Также применяются и другие нетрадиционные варианты алмазных наковален.

В основном, техника высоких давлений в статических условиях применяется при комнатной температуре. Нагрев образца возможен, при этом возникает проблема контроля равномерности распределения температуры по образцу. Мак-

симальная температура в таком методе ограничена стойкостью материалов конструкции (в первую очередь, алмаза).

1.2.2. Ударно-волновые эксперименты

Ударное сжатие сплошных и пористых образцов

Ударной волной называют движущуюся по отношению к веществу поверхность разрыва — конечного скачка скорости, давления и плотности.

Фундаментальные законы сохранения массы, количества движения и энергии вещества в ударной волне выражаются системой алгебраических уравнений Рэнкина–Гюгонио:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(D - U)}{D} \quad (\text{уравнение непрерывности}),$$

$$P - P_0 = \frac{DU}{V_0} \quad (\text{уравнение сохранения количества движения}),$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V) \quad (\text{уравнение сохранения энергии}),$$

где P — давление, V — удельный объем, E — внутренняя энергия, D — скорость ударной волны и U — вещества за фронтом, так называемая массовая скорость, индекс «0» относится к начальным значениям этих величин. Система уравнений замыкается уравнением состояния $E = E(P, V)$.

Уравнения сохранения определяют так называемую адиабату Гюгонио $P_H = P_H(V, P_0, V_0)$ или ударную адиабату, выражаемую следующим соотношением:

$$E(P, V) - E_0(P_0, V_0) = \frac{1}{2}(P + P_0)(V_0 - V). \quad (1.16)$$

Ударная адиабата представляет собой совокупность термодинамических состояний, возникающих в результате ударного сжатия вещества, находившегося в исходном состоянии при P_0 и V_0 .

Адиабата Гюгонио — основной источник экспериментальной информации для построения УРС при высоких давлениях и температурах. Другие ударно-волновые характеристики веществ: скорость звука за фронтом ударной волны, адиабаты расширения и двукратного сжатия, температура ударного сжатия и т.п. непосредственно связаны с ударной адиабатой и во многом ею определяются. Именно поэтому при нахождении УРС веществ основное внимание уделяется исследованиям ударных адиабат.

Регистрация параметров состояния ударно-сжатых веществ основана на применении законов сохранения массы, импульса и энергии для ударной волны. Эти уравнения включают давление, плотность, внутреннюю энергию, скорость фронта ударной волны и скорость вещества за фронтом. Методы, которые позволяют измерить непосредственно два из этих пяти параметров (остальные три параметра следуют из трех законов сохранения), называются абсолютными. Методы, в которых измеряется непосредственно лишь один параметр (чаще всего это скорость фронта ударной волны), а для определения какого-либо другого (второго) параметра из пяти привлекается дополнительная информация, называются относительными. Примером абсолютного метода является вариант метода торможения, в котором материалы ударника и образца совпадают. Примерами относительных методов являются метод отражения и вариант метода торможения, в котором материалы ударника и образца различаются.

Начальные параметры образца можно варьировать, например, путем нагрева или охлаждения образца (давление, как правило, оставляют нормальным), что приводит к изменению внутренней энергии. Само значение внутренней энергии при этом не важно, поскольку в закон сохранения энергии входит разность значений энергии после и до нагружения. При изменении начальной температуры, кроме внутренней энергии, изменяется также и плотность образца (хотя и в небольших пределах). Варьирование начальной температуры приводит к некоторому расширению области состояний, которые можно исследовать в условиях ударного сжатия.

Существенное расширение исследуемой области при высоких давлениях в сторону меньших плотностей и бóльших температур можно получить при варьировании начальной плотности образца при нормальной температуре. Это осуществляется путем использования пористых образцов.

Расширение исследуемой области при высоких давлениях в сторону бóльших плотностей и меньших температур достигается при лобовом столкновении ударных волн, а также при отражении ударной волны от преграды, материал которой обладает большей динамической жесткостью (т.е. произведением нормальной плотности на скорость звука), чем материал образца.

Адиабатическое расширение ударно-сжатых веществ

Когда ударная волна, которая распространяется по конденсированному веществу, выходит на свободную поверхность, то сжатое вещество начинает расширяться (разгружаться). Волна разгрузки (разрежения) или волна Римана движется обратно по веществу со скоростью звука, которая соответствует состоянию за фронтом ударной волны; само разгружающееся вещество приобретает дополнительную скорость в направлении первоначального движения ударной волны.

Если тело граничит с воздухом, то движущаяся граница разгруженного вещества «толкает» впереди себя воздушную ударную волну. Вследствие этого вещество разгружается до давления в воздушной ударной волне, а не до нулевого. Амплитуда ударной волны в воздухе определяется при этом скоростью «поршня», т. е. скоростью разгружающегося конденсированного вещества.

Давление в теле, сжатом ударной волной, предполагается изотропным, как в газе или жидкости. Это справедливо, когда давление велико по сравнению с пределом прочности, критическим напряжением сдвига и т. д. Скорость звука при этом определяется сжимаемостью вещества или модулем всестороннего сжатия, точно так же как в газе и жидкости.

Если ударная волна очень мощная, и внутренняя энергия нагретого вещества во много раз превосходит энергию связи атомов (равную теплоте испарения при нуле температуры), то при расширении вещества до низкого (нулевого) давления вследствие выхода ударной волны на свободную поверхность вещество полностью испаряется и ведет себя при разгрузке как газ. В частности, при разгрузке в вакуум, т. е. до строго нулевого давления, плотность и температура на передней поверхности вещества также равны нулю.

Распределения плотности, скорости и давления в волне разгрузки имеют при этом качественно такой же характер, как и в волне разрежения в газе.

Гидродинамическое решение для автомодельной волны разгрузки можно записать в общем виде, независимо от термодинамических свойств вещества. Оно выражается так называемым инвариантом Римана:

$$u_r = u_H + \int_{p_r}^{p_H} \frac{dp}{\rho c}, \quad (1.17)$$

где интегрирование ведется при постоянной энтропии S , так как процесс разгрузки адиабатичен. В данном случае энтропия равна энтропии за фронтом ударной волны. Индексом « H » помечены параметры на фронте ударной волны [66], индексом r — параметры в волне разгрузки.

Регистрация состояния вещества в волне разгрузки может быть осуществлена методом преград [6]. Варьируя материал преграды, можно менять уровень давления, плотности и скорости разлета вещества в регистрируемом состоянии на изоэнтропе.

Также был предложен метод ускорения тонкой фольги на тыльной поверхности образца, материал которого обладает меньшей динамической жесткостью, чем материал фольги [67]. Измерение скорости фольги позволяет определить ход изоэнтропы в широком интервале давлений и скоростей разлета вещества.

1.2.3. Эксперименты со стационарным нагревом

Пикнометрический метод [68] позволяет непосредственно измерять температурный коэффициент объемного расширения. Исследуемый образец помещается в ячейку, которая изготовлена из стекла и состоит из стакана и капиллярной трубки. Ячейка заполняется передающей жидкостью и помещается в термостат. Изменение объема образца с ростом температуры ведет к изменению уровня жидкости в капилляре. Более детально с реализацией метода и полученными экспериментальными данными можно ознакомиться в работах [69; 70].

Метод высокотемпературных дилатометров позволяет исследовать тепловое расширение материалов при температурах до 3 кК [71]. Исследуемый образец в виде длинного стержня помещается в печь. С помощью катетометра измеряется изменение положения концов образца при изменении температуры – для этого в печи сделано 2 канала. В этом методе наибольшую сложность вызывает обеспечение равномерности температурного поля внутри печи на достаточно большом протяжении.

Метод модуляционной калориметрии получил свое развитие в 1965 – 2000 годы в работах Крафтмахера Я.А. [72]. Метод был реализован для измерения теплоемкости, электросопротивления и линейного расширения широкого ряда металлов и сплавов. Образцы изготавливались в виде тонких проволок диаметром 0.05–0.5 мм и длиной около 150 мм. Диапазон применимости метода ограничен температурой пластической деформации материала образца в условиях стационарного нагрева (обычно меньше температуры плавления на 100–200 К).

Колебания длины образца измеряют интерферометрическим методом [72]. В дилатометре интерферометрической модуляции [72] образцы имеют форму толстой проволоки. Верхний конец образца зафиксирован, а маленькое зеркало прикреплено к его нижнему концу. Постоянный ток от стабилизированного источника нагревает образец. Небольшой переменный ток подается на центральную часть образца через тонкие провода. Таким образом, колебания температуры происходят

только в этой части. Образец — платиновая проволока толщиной 0.3 мм и длиной 150 мм.

Происходит гармоническое модулирование мощности за счет тока, греющего проволочный образец, и создание тем самым колебаний среднемаассовой температуры образца относительно некоторого среднего значения. Как правило, амплитуда не превышает 1 К при высокотемпературных исследованиях. В результате амплитуда и фаза получаемых колебаний зависят от теплоемкости образца. В режиме высокотемпературной адиабатизации, когда среднее значение температуры не меняется, для вычисления теплоемкости материала требуется измерять лишь подводимую мощность, частоту колебаний и их амплитуду.

Метод электростатического левитационного охлаждения [73; 74] позволяет изучить поведение следующих характеристик:

- теплоемкость стабильной жидкой фазы в окрестности температуры кристаллизации;
- теплоемкость метастабильной переохлажденной жидкости;
- теплоемкость твердой фазы;
- температуру фазового перехода первого рода (жидкость–кристалл);
- температуру фазового перехода второго рода в твердой фазе;
- поверхностное натяжение жидкости в стабильном и переохлажденном состоянии;
- вязкость жидкости в стабильном и переохлажденном состоянии.

В этом методе капля жидкости диаметром примерно 2 мм удерживается в пространстве электростатическим полем. Три лазера, направленные на поверхность капли, обеспечивают ее равномерный по объему нагрев при температуре на

несколько десятков градусов выше температуры кристаллизации. Пирометр направлен на поверхность капли. Эксперимент начинается в момент, когда лазеры выключаются. Имеет место самопроизвольное охлаждение капли при граничных условиях второго рода, которое включает в себя стабильное жидкое состояние, переохлажденное метастабильное жидкое, фазовый переход первого рода жидкость–кристалл, твердое состояние и, если таковые имеют место, полиморфные фазовые переходы.

Отличительной чертой данного эксперимента является то, что при охлаждении в каждый момент времени выполняется равномерное распределение температуры по всему объему капли. Это становится возможным в результате выполнения условий: число Старка $St \ll 1$ (аналогичное равномерное распределение температуры по объему образца имеет место при граничных условиях третьего рода, когда число Био $Bi \ll 1$). Данное условие позволяет рассматривать задачу охлаждения капли в одномерной сферической постановке при равномерном поле температуры и приравнять температуру поверхности, измеренную пирометром, к температуре всего объема капли. Дополнительные преимущества данного эксперимента заключаются в отсутствии контейнера, бесконтактного предварительного лазерного нагрева и бесконтактной температурной диагностики, что обеспечивает необходимую чистоту экспериментальным условиям.

Этим методом активно исследовались металлы (титан, молибден, кобальт, никель и другие).

1.2.4. Эксперименты с быстрым нагревом проводников мощным импульсом тока

В этом методе металлическая проволока [75—77] или полоса [78—80] быстро нагревается мощным импульсным током при разряде батареи конденсаторов с характерным временем процесса 10^{-3} – 10^{-6} с, а затем образец расширяется в некоторую среду, например, инертный газ (аргон, ксенон) или воду при постоянном

давлении $P = 0.1\text{--}4$ кбар. В экспериментах ИЕХ температура поверхности и радиус цилиндрического проводящего образца в твердом и жидком состоянии обычно измеряются оптическими методами: многоканальным пирометром и высокоскоростной камерой, соответственно. Можно определить электросопротивление и энтальпию H , так как в опыте фиксируется напряжение и сила тока. Применение вспомогательного зондирующего лазера вызывает возмущение поверхности образца, что, собственно, позволяет по записи стрик-камеры отыскать скорость распространения этого возмущения, в данном случае, изоэнтропическую скорость звука в жидком металле. В опытах по изобарическому расширению измеряется или фиксируется давление и измеряются V , T , энтальпия H и адиабатическая скорость звука C_S , что позволяет найти полный термодинамический потенциал. Полученные экспериментальные данные охватывают область от твердого состояния до критической точки и могут пересекать изоэнтропы разгрузки из сжатого состояния металла. Кроме того, весьма интересной возможностью представляется извлекаемая из опыта величина начального наклона кривой плавления, особенно для тугоплавких металлов [76]. По этой причине методика ИЕХ является перспективным экспериментальным методом для калибровки полуэмпирического УРС в области расширенного жидкого вещества.

В опытах по электровзрыву проводников достигаются высокие температуры до 8000–10000 К и плотности порядка критической. Следует подчеркнуть, что хотя декларируемые погрешности определения плотности и температуры составляют 5–8%, наличие гидродинамических и магнитогидродинамических неустойчивостей, а также радиационных потерь с поверхности образца и неоднородности нагрева проволоочки могут значительно исказить результаты измерений [76].

1.3. Определение параметров критической точки

Критическая точка — точка на диаграмме состояния вещества, соответствующая критическому состоянию, в котором несколько фаз, находящихся в тер-

модинамическом равновесии, становятся тождественными по своим свойствам. В критической точке плотность жидкости и её насыщенного пара становятся равны, а поверхностное натяжение жидкости падает до нуля, вследствие этого исчезает граница раздела фаз жидкость–пар.

В критической точке касаются бинадаль (линия двухфазного равновесия) и спинодаль (граница термодинамической устойчивости), поэтому критическая точка характеризуется условием $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$. Данное условие может быть получено из следующих соображений [81]. Вблизи критической точки удельные объемы пара ($V + \delta V$) и жидкости (V) близки друг к другу. Условие равенства давлений обеих фаз:

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \quad (1.18)$$

Если правую часть равенства разложить по степеням δV и разделить на малую, но конечную δV , получим:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \dots = 0. \quad (1.19)$$

Отсюда видно, что в критической точке при стремлении δV к нулю, $(\partial P/\partial V)_T$ должно обратиться в нуль. Критическая точка в математическом отношении является особой точкой для термодинамических функций вещества в противоположность обычным точкам фазового равновесия.

Изотермы, проходящие над критической точкой, изображают монотонно убывающие функции $P(V)$ при $T > T_{\text{кр}}$. Кривая, проходящая через критическую точку, имеет в ней перегиб. При температурах $T < T_{\text{кр}}$ имеется минимум и максимум, между которыми $(\partial P/\partial V)_T > 0$, что соответствует термодинамически неустойчивым состояниям.

Поведение вещества около критической точки представляет огромный интерес для построения адекватной теории жидкого состояния. В данной области фазовой диаграммы вполне возможно также существование новых явлений, та-

ких как переход металл–диэлектрик. Прямое измерение параметров критической точки возможно лишь у легкоплавких металлов, поэтому большое значение приобретают разнообразные методы оценки критических параметров.

Для большинства металлов параметры критических точек не определены экспериментально, поскольку коллективизация внешних электронов в металлах приводит к высоким энергиям связи и, следовательно, к высоким значениям критических давлений $P_{кр}$ и температур $T_{кр}$. Параметры критических точек жидких металлов были экспериментально измерены для ртути и щелочных металлов, таких как K, Rb и Cs, поскольку их критические температуры и давления относительно низкие и их можно измерить статическими методами. Околокритические состояния металлов получают в экспериментах с использованием ударно-волнового сжатия, электрического взрыва проводников или импульсного лазерного нагрева. Первым из способов экспериментальной оценки критических параметров металлов является измерение температуры на изоэнтропах разгрузки [82; 83]. Ударно-сжатый металл расширялся в гелий под давлением, металл испарялся и смешивался с гелием. Для анализа пирометрических данных применялась модель турбулентного перемешивания. Положение кривой высокотемпературного кипения определялось по прекращению роста интенсивности излучения. Методом изобарического расширения определялись критические параметры молибдена и вольфрама [84]. Достижение критического давления фиксировалось по исчезновению резкого роста сопротивления, вызванного взрывным вскипанием жидкости в образце, температура фиксировалась многоканальным пирометром в момент начала плато на кривой интенсивности излучения, объем измерялся с помощью высокоскоростной фотосъемки. Однако методы быстрого импульсного нагрева страдают от магнитогидродинамических неустойчивостей, неравномерного расширения, электрических неустойчивостей из-за неоднородности образца и неравномерного рассеяния энергии из-за скин-эффекта. В связи с этим экспериментальное определение критических параметров для большинства жидких металлов пока недоступно.

Большинство теоретических способов вычисления параметров критической точки основывается на принципе соответственных состояний Ван-дер-Ваальса [85]. Этот принцип основан на утверждении, что все вещества проявляют сходные свойства при одних и тех же приведенных температуре $T_r = T/T_{кр}$, давлении $P_r = P/P_{кр}$ и плотности $\rho_r = \rho/\rho_{кр}$. При этом критический фактор сжимаемости $Z_{кр} = P_{кр}\mu/(\rho_{кр}RT_{кр})$ должен быть универсальной константой для всех веществ, где μ – молярная масса R – универсальная газовая постоянная. Следовательно, по известным двум значениям критических параметров при заданном $Z_{кр}$ можно найти третий. Данный принцип дает хорошие результаты для простых жидкостей, но для большинства металлов он не выполняется.

К примеру, из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса следует: $T_{кр} = 8a/(27Rb)$, $P_{кр} = a/(27b^2)$, $\rho_{кр} = \mu/(3b)$ и $Z_{кр} = 8/3$, где a , b — постоянные, вычисляемые различными методами путем сравнения с экспериментальными данными.

К теоретическим методам относятся: эмпирические уравнения состояния [86—88], экстраполяция экспериментальных данных [89—91] в околкритической области и общие законы подобия, установленные для нейтральных газов и жидкостей [92—96]. Основным подходом большинства теоретических методов является экстраполяция некоторых параметров из окрестности точки плавления в критическую область. Это могут быть как тепловые величины (давление P , плотность ρ , температура T), так и калорические (теплота испарения $H_{исп}$, внутренняя энергия E), которые хорошо известны. Однако тепловой и калорический подходы дают существенно различные параметры критических точек. Все эти методы проблематичны с точки зрения их обоснованности и выполнимости, особенно для металлов [97].

Первые законы подобия, основанные на постоянстве энтропии испарения металлов (правило Тротона [98]), линейном изменении средней плотности жидкости и ее насыщенного пара с температурой (закон Кайлетта и Матиаса или метод прямолинейных диаметров [99]) и связи критической температуры $T_{кр}$ с нормальной температурой кипения при атмосферном давлении $T_{кип}$ (эмпириче-

ское правило Гульдберга [100]), были обобщены [101], уточнены [102], или заменены новыми [92]. Например, Гроссе [92] предложил два независимых метода оценки критических констант жидких металлов: использование правила прямолинейных диаметров для оценки критических температур, плотностей и объемов из экспериментальных данных по плотности жидкости и давлению пара, и применение принципа соответствующих состояний к энтропии испарения $S_{\text{исп}}$ для получения значений $T_{\text{кр}}$. Позже Фортон и др. [103] использовал второй метод вместе с экспериментальной кривой $S_{\text{исп}}(T)$ для цезия для получения значений $T_{\text{кр}}$ для металлических элементов. Ликальтер [104] связал критические параметры с потенциалом ионизации невозмущенного атома и критической валентностью $z_{\text{кр}}$ (число свободных электронов на атом в критической точке), а Гесс [105] разработал метод, который устраняет необходимость информации о $z_{\text{кр}}$, где $T_{\text{кр}}$ получается путем пересечения уравнения Ликальтера [106] с экспериментально определенной кривой давления пара для металлического элемента. Мартынюк и Таманга [90] рассчитали параметры критической точки ряда тугоплавких металлов на основе обобщенного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, используя экспериментальные энтальпии испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ и плотности жидкости. Хохенвартер и Шварц-Бергкамф [107] адаптировали критически стандартизированное уравнение давления пара Планка-Риделя для получения $T_{\text{кр}}$ для металлических элементов. Метод Хоха-Арпсхофена [108] также может быть использован для получения критической температуры и плотности только из плотности жидкости как функции температуры (но не обязательно близкой к $T_{\text{кр}}$).

Распространенным способом оценки критических параметров вещества является применение полуэмпирических моделей уравнений состояния вещества. Простейшая из подобных моделей — уравнение Ван-дер-Ваальса, приближенно учитывающее взаимодействие молекул. Модификации этого подхода более корректно учитывают отталкивание [109] и результаты моделирования системы частиц с потенциалом мягких сфер [110].

Глава 2

Методы интерпретации динамических экспериментов и оценки критических параметров

2.1. Расчет ударных адиабат по результатам атомистического моделирования

Ударная адиабата рассчитывалась при помощи уравнения Гюгонио (2.1), посредством которого каждая последующая точка на расчетной кривой связана с начальной, обозначенной индексом «0». Чтобы получить точку на ударной адиабате, проводились расчеты изотерм, а затем использовался метод половинного деления для получения параметров, для которых функция $H(P, V, E)$ равна нулю с желаемой точностью,

$$H(P, V, E) = E - E_0 + \frac{1}{2}(V - V_0)(P + P_0) = 0. \quad (2.1)$$

Для расчета ударных адиабат пористых веществ V_0 в уравнении Гюгонио (2.1) заменялось на $V_{00} = 1/\rho_{00} = V_0 m$, где m – пористость вещества. Предполагается, что сначала схлопываются поры без изменения начального давления, а затем уже сплошное нагретое вещество сжимается в ударной волне.

В результате вычислений определялись давление и внутренняя энергия вещества на ударной адиабате (2.1) при заданной плотности (рис. 2.1). Скорость ударной волны D и массовая скорость U за ударно-волновым фронтом легко восстанавливаются с помощью законов сохранения массы и импульса:

$$D = \sqrt{\frac{m^2 \rho (P - P_0)}{\rho_0 (m \rho - \rho_0)}}, \quad (2.2)$$

$$U = \sqrt{\frac{(m \rho - \rho_0)(P - P_0)}{\rho \rho_0}}. \quad (2.3)$$

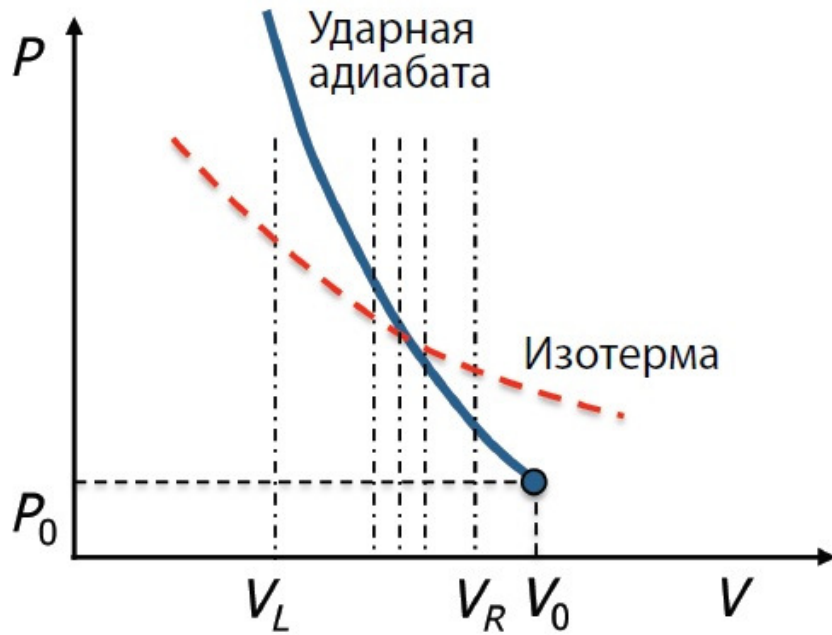


Рис. 2.1. Расчет ударной адиабаты. Функция $H(P, V, E)$ (2.1) меняет знак при движении от V_L к V_R вдоль изотермы (красная штриховая линия).

2.2. Расчет изоэнтропы по результатам атомистического моделирования

2.2.1. Метод повторных ударных адиабат (ПА)

Данный метод основан на свойстве касания второго порядка ударной и обычной адиабат в одной и той же начальной точке [2]. Для объяснения этого факта записываем разложение давления $P = P(S, V)$ около начальной точки S_0, V_0 вплоть до членов третьего порядка по $V_1 - V_0$ и первого порядка по $S_1 - S_0$ для ударной адиабаты:

$$P_1 - P_0 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S (V_1 - V_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_S (V_1 - V_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_S (V_1 - V_0)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V (S_1 - S_0). \quad (2.4)$$

Члены первого и второго порядка малости относительно $V_1 - V_0$ у обеих адиабат совпадают, т.е. ударная и обычная адиабаты имеют в начальной точке

общие касательные и общие центры кривизны. Член третьего порядка малости у адиабат отличается. Третий член в правой части разложения у обеих адиабат общий. Последний же, четвертый член, у обычной адиабаты исчезает, так как $S_1 - S_0 = 0$, а у ударной адиабаты он равен

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V (S_1 - S_0) = -\frac{1}{12T_0} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_S (V_1 - V_0)^3. \quad (2.5)$$

Следовательно, при $V_1 > V_0$ ударная адиабата проходит ниже обычной, а при $V_1 < V_0$ — выше обычной. Таким образом, в начальной точке для обеих адиабат имеет место касание второго порядка с пересечением.

Изоэнтропа разгрузки строилась по серии повторных ударных адиабат. Каждая последующая точка на расчетной кривой связана с предыдущей уравнением Гюгонио (2.1), где предыдущие параметры состояния обозначаются индексом «0». Так же как и для обычной ударной адиабаты, чтобы получить точку на повторной ударной адиабате, проводились расчеты изотерм, а затем использовался метод половинного деления для получения параметров, для которых функция $H(P, V, E)$ равна нулю с желаемой точностью,

В результате вычислений определялись давление и внутренняя энергия вещества на ударной адиабате (2.1) при заданной плотности (рис. 2.2). Скорость ударной волны D и массовая скорость U за ударно-волновым фронтом также легко рассчитываются по формулам 2.2 и 2.3.

2.2.2. Подход Ферми–Зельдовича

Подход Ферми–Зельдовича был впервые представлен в работе [111] и в дальнейшем неоднократно использовался [9]. Температуру вдоль всей адиабаты разгрузки можно вычислить, если известна удельная внутренняя энергия E как функция давления и плотности вдоль адиабаты и одно значение температуры в какой-нибудь точке адиабаты. Из термодинамического тождества

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (2.6)$$

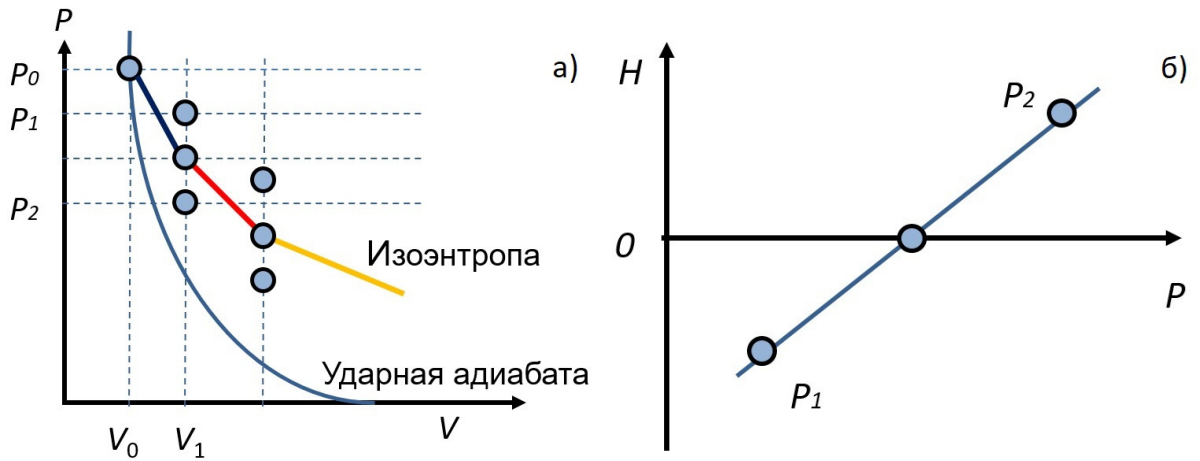


Рис. 2.2. Метод повторных ударных адиабат: (а) метод расчета изоэнтропы разгрузки; (б) функция $H(P, V, E)$ (2.1) меняет знак при движении от P_1 к P_2 .

и условия, что энтропия есть функция состояния, а dS – полный дифференциал, следует, что

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P + P \right]. \quad (2.7)$$

Производя дифференцирование, получим после сокращений дифференциальное уравнение в частных производных для функции $T(P, V)$:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_P + P \right] \frac{\partial T}{\partial P} - \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V \frac{\partial T}{\partial V} = T. \quad (2.8)$$

Характеристиками этого уравнения являются линии, дифференциальное уравнение которых имеет вид:

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_P + P}{\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V}. \quad (2.9)$$

Но это есть уравнение адиабаты. Вдоль характеристик, т.е. вдоль адиабаты, согласно (2.8),

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_S = - \frac{T}{\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_V}. \quad (2.10)$$

Частная производная $(\partial E / \partial P)_V = (\partial E / \partial T)_V / (\partial P / \partial T)_V$ находится из КМД-моделирования. Один из подходов состоит в численном решении уравнения (2.10) следующим образом: для начальной точки на ударной адиабате Гюгонио (V_H, P_H) выбираем приращение температуры δT и затем выполняем КМД-расчет для новых параметров $(V_H, T_H + \delta T)$. Далее определяем приращения δP и δE из полученных значений давления и энергии. Оцениваем $(\partial E / \partial P)_V$ как $\delta E / \delta P$. Выполняем

один шаг интегрирования для (2.10) для приращения объема δV . Получаем новую температуру T_1 на изоэнтропе разгрузки для $V_H + \delta V$. Получаем следующие значения давления и энергии на изоэнтропе, выполнив КМД-моделирование для $(V_H + \delta V, T_1)$. Повторяем процедуру до достижения желаемого объема V на изоэнтропе.

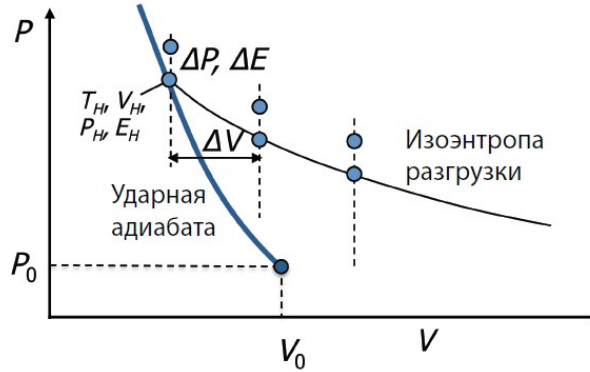


Рис. 2.3. Локальная реконструкция изоэнтропы разгрузки с использованием (2.10).

Данный метод исследования изоэнтропы разгрузки можно назвать локальной реконструкцией (рис. 2.3), и он приемлем для расчета одной или нескольких изоэнтроп, т.к. является довольно трудоемким. К тому же, точность зависит от выбранных приращений δV и δT , более того, чтобы ее повысить, необходимо будет повторить весь процесс интегрирования и КМД-расчетов от начальной точки.

В данной работе использовались результаты построения изоэнтропы разгрузки методом глобальной реконструкции производной $(\partial E/\partial P)_V$ [25]. С этой целью на основе КМД-расчетов на сетке изотерм и изохор были рассчитаны интерполяционные функции $E(T, V)$ и $P(T, V)$ с использованием бикубического сплайна (рис. 2.4). В этом случае для решения обыкновенного дифференциального уравнения (2.10) можно использовать схему любого порядка точности; кроме того, точность расчета частной производной $(\partial E/\partial P)_V$ может быть улучшена сгущением сетки изотерм и изохор.

Значение массовой скорости вдоль изоэнтропы разгрузки определялось из инвариантов Римана:

$$du = \frac{dP}{\rho} \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s}. \quad (2.11)$$

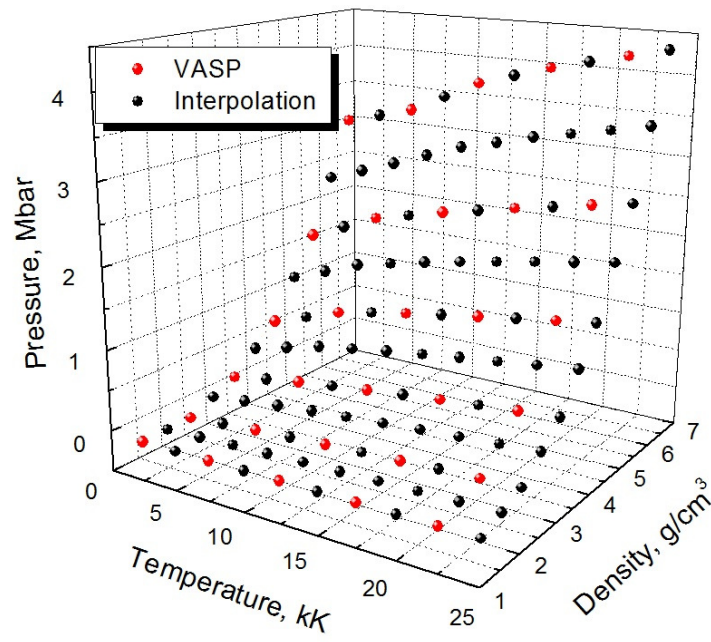


Рис. 2.4. Пример интерполяции $P(T, V)$ на сетке изотерм и изохор.

2.2.3. Прямой метод расчета изоэнтропии на основе двухфазной термодинамической модели (ПВ)

Расчет энтропии остается основным препятствием для вычисления свободной энергии Гельмгольца или Гиббса. Относительно новым и перспективным подходом к прямому вычислению энтропии и свободных энергий для жидкостей является двухфазный термодинамический (2ФТ) метод, предложенный в работе [112]. Основным интерес в методе 2ФТ представляет автокорреляционная функция скорости (VAC) и связанный с ней частотный спектр:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} Z(t) \exp^{-i2\pi\nu t} dt, \quad (2.12)$$

$$Z(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}. \quad (2.13)$$

Мы разлагаем автокорреляционную функцию системы на твердотельную и газовую компоненты,

$$Z(t) = (1 - f_g)Z_s(t) + f_gZ_g(t), \quad (2.14)$$

где f_g — доля газовой компоненты системы, а нормировка такова, что $Z_g(0) = Z_s(0) = 1$. Соответственно,

$$F(\nu) = (1 - f_g)F_s(\nu) + f_gF_g(\nu). \quad (2.15)$$

Условие нормировки для $F(\nu)$:

$$\int_0^{\infty} 12F(\nu)d\nu = 3. \quad (2.16)$$

Такая же нормировка применяется независимо для твердотельных и газовых компонент F_s и F_g .

Полная ионная энтропия также разделяется на два члена

$$S_i = S_s + S_g, \quad (2.17)$$

и она может быть записана как интегралы по двум компонентам $(1 - f_g)12F_s(\nu) = 12[F(\nu) - f_g F_g(\nu)]$ и $12f_g F_g(\nu)$, каждая с соответствующими весовыми функциями W_s и W_g [112]:

$$S_s = Nk \int_0^{\infty} 12[F(\nu) - f_g F_g(\nu)] W_s(\nu) d\nu, \quad (2.18)$$

$$S_g = f_g Nk \int_0^{\infty} 12F_g(\nu) W_g d\nu, \quad (2.19)$$

где весовая функция для твердотельной компоненты вычисляется в гармоническом приближении:

$$W_s(\nu) = \frac{h\nu/kT}{\exp(h\nu/kT) - 1} - \ln[1 - \exp(-h\nu/kT)]. \quad (2.20)$$

Для газовой компоненты можно использовать модель твердых сфер (HS — hard sphere), как предложено в работе [112]. Также, для улучшения согласия плотности колебательных состояний газовой компоненты с расчетной плотностью колебательных состояний системы можно использовать функцию памяти (MF — memory function) автокорреляционной функции скорости, как было предложено в работе [113].

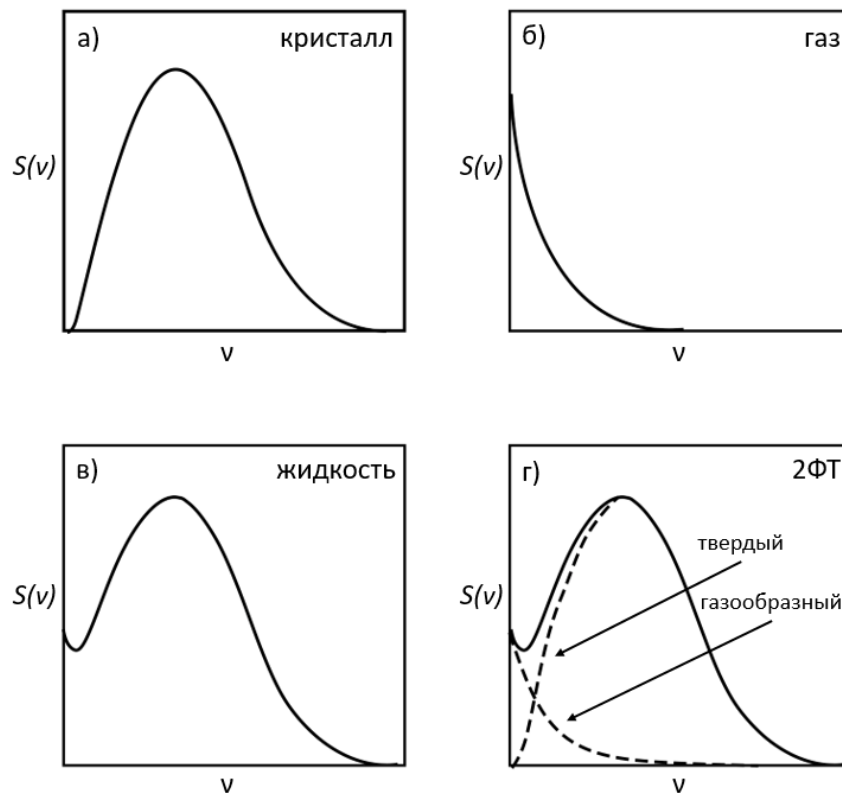


Рис. 2.5. Типичный вид плотности колебательных состояний твердого вещества (а), газа (б) и жидкости (в). (г) показывает, что плотность колебательных состояний для жидкой фазы может быть представлена как сумма твердотельной и газовой компоненты.

2.3. Метод последовательного приближения к критической изотерме для оценки параметров критической точки

Метод последовательного приближения к критической изотерме используется для оценки параметров критической точки жидкость–газ [27]. Рис. 2.6(а) демонстрирует схематическую диаграмму P – ρ с набором докритических и сверхкритических изотерм, а также критической. Известно, что критическая точка является стационарной точкой перегиба на критической изотерме, поэтому выполняются следующие условия:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (2.21)$$

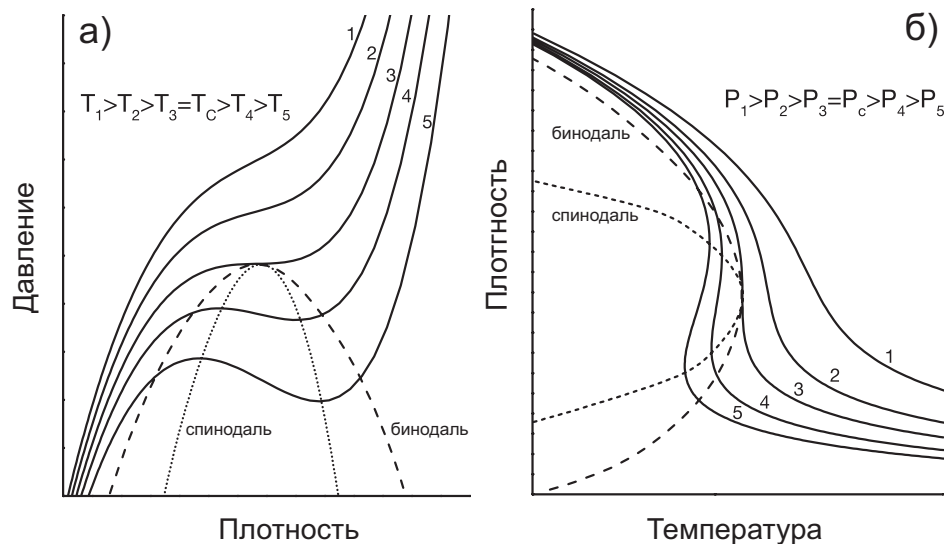


Рис. 2.6. Оценка критических параметров и кривой сосуществования жидкость–газ: (а) метод последовательного приближения к критической изотерме; (б) метод последовательного приближения к бинадальной кривой околкритическими изобарами.

Таким образом, критическая точка может быть оценена с помощью серии расчетов сверхкритических изотерм с понижением температуры с целью нахождения критической. Следует отметить, что в наших расчетах мы можем попасть в термодинамически неустойчивую область. Поскольку изучаемые КМД-системы очень малы и моделируются в течение нескольких пикосекунд, неустойчивость не успевает развиваться. Поэтому мы не наблюдаем образование кластеров или полостей в вычислительной ячейке внутри термодинамически нестабильной области. Коле-

бания давления вдоль изотерм затрудняют точное определение точки перегиба, поэтому, чтобы уменьшить влияние статистической ошибки, давление на каждой изохоре аппроксимируется с помощью квадратичного полинома. В дальнейшем изотермические кривые интерполируются кубическим полиномом. Сглаженные таким образом изотермы затем используются для определения точки перегиба. Принимая во внимание вычислительную ошибку, выполняется моделирование методом Монте-Карло для оценки критических параметров и их ошибок. Для каждой точки, рассчитанной методом КМД, назначается нормальное распределение, стандартное отклонение принимается равным статистической ошибке, определяемой длиной траектории. Точки случайным образом выбираются вокруг значений, рассчитанных методом КМД, в соответствии с нормальным распределением, и выполняется полиномиальная подгонка и определение точки перегиба. Процедура повторяется 2000 раз для достижения статистической значимости. Усреднение дает искомые параметры критической точки. Кроме того, рассчитанное критическое давление может быть использовано для оценки местоположения кривой сосуществования жидкость–газ (последовательное приближение к бинадальной кривой на рис. 2.6 (б)).

Глава 3

Результаты моделирования плотной плазмы W, Mo и Zr

Для КМД расчетов в работе использовался пакет моделирования *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)* [114—117] для получения термодинамических свойств горячего жидкого вещества. Он реализует метод функционала плотности в псевдопотенциальном приближении с использованием плосковолнового базиса для разложения волновых функций электронов. В качестве псевдопотенциала выбран потенциал проекционно-присоединенных волн (PAW) [54]. Все расчеты выполняются с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [50; 51] для обменно-корреляционного (XC) функционала. Следует отметить, что GGA-PBE наиболее часто используется в расчетах конденсированных сред в последнее время [118]. С точки зрения описания состояний с плотностями, пониженными относительно нормальной, немаловажным является и тот факт, что приближение GGA-PBE обеспечивает хорошее согласие расчетных значений энергии атомизации химических элементов с экспериментальными оценками [119]. Выбор XC-функционала GGA-PBE обоснован тем, что нормальная плотность (19.3 г/см^3 для вольфрама, 10.22 г/см^3 для молибдена и 6.506 г/см^3 для циркония) [120] в этом случае воспроизводится с погрешностью менее 1%. Для сравнения в нескольких расчетах для вольфрама используется приближение локальной плотности (LDA) с параметризацией Ceperley – Alder (CA) [121], а для молибдена и циркония — функционал Armiento–Mattson (AM05) [122]. В случае приближения LDA-CA или AM05 нормальная плотность завышается на 3.5% и более. Хорошая точность при описании нормальной плотности важна для интерпретации экспериментов по ИЕХ.

Числа заполнения электронных уровней соответствовали распределению Ферми – Дирака. Число уровней в расчете подбиралось таким образом, чтобы степень

заполнения самого верхнего уровня была не более 10^{-5} . Плотность вещества ρ определялась концентрацией атомов и оставалась постоянной во время процесса моделирования. В работе использовался термостат Нозе–Гувера для моделирования канонического ансамбля и поддержания заданной температуры. Для моделирования динамики ионов по теореме Геллмана–Фейнмана рассчитывались силы, действующие на ионы, и из уравнений Ньютона вычислялись новые координаты и скорости ионов. Энергия обрезания для базиса плоских волн при КМД-моделировании была зафиксирована на уровне 450 эВ для W и 400 эВ для Mo и Zr, обеспечивая хорошую сходимость как для полной энергии, так и для давления. В большинстве наших расчетов КМД-моделирование проводилось в течение 3000–5000 шагов с шагом по времени 2 фс. Термодинамические параметры системы определялись путем усреднения соответствующих значений после выхода системы на равновесие.

Расчет КМД для разреженного вещества очень сложен из-за высокой локализации электронной плотности вблизи ионов, что требует большого числа базисных функций для разложения электронных волновых функций. В сочетании с увеличением вычислительной сетки это приводит к тому, что для разреженного вещества в настоящее время возможно КМД-моделирование всего лишь для нескольких сотен атомов.

Давление в экспериментах по изобарическому расширению обычно сравнимо с абсолютной вычислительной ошибкой расчета из-за флуктуаций давления во время моделирования. Увеличение количества атомов в моделировании для уменьшения флуктуаций приводит к кубическому росту требуемых вычислительных ресурсов [123; 124]. Поэтому, чтобы уменьшить влияние погрешности расчетов и иметь возможность с высокой точностью получить изобару при заданном давлении, мы выполняем серию расчетов вдоль изохор в жидкой фазе и изотерм в твердой фазе. Затем вычисленные точки на изохорах и изотермах аппроксимируются квадратичными полиномами или линейными функциями, а полученные

соотношения используются для восстановления температуры и плотности при заданном давлении.

3.1. Вольфрам

3.1.1. Параметры моделирования

Для вольфрама использовался PAW потенциал с 6 валентными электронами и радиусом коора $r_c = 1.46 \text{ \AA}$. Зона Бриллюэна аппроксимировалась одной **k**-точкой (Г-точкой). Использовалось 128 атомов в суперъчейке для плотностей вольфрама выше 7 г/см^3 и 54 атома для более низких плотностей. Флуктуации расчетного давления и, следовательно, стандартное отклонение зависят от числа частиц и становятся меньше при увеличении числа атомов в моделировании. Поскольку в моделировании участвует всего около ста атомов, необходимо тщательно проанализировать влияние флуктуаций на точность.

На рис. 3.1 показано поведение давления во время длительного КМД расчета. Серая линия — это эволюция давления для системы из 128 атомов при 16.4 г/см^3 и 3800 К , темно-серая линия — скользящее среднее за 1000 временных шагов. Усреднение по всей траектории дает величину среднего давления $P_{av} = 4.7 \text{ кбар}$. Хотя амплитуда осцилляций темно-серой линии меньше 4 кбар, она соизмерима со средним значением, поэтому этот эффект следует учитывать. Розовая и фиолетовая линии — это эволюция давления для КМД моделирования для 54 атомов при 3 г/см^3 и 14500 К и его скользящее среднее, соответственно. Флуктуации давления становятся меньше при уменьшении плотности. Размерный эффект также мал при малых плотностях: нет разницы в давлении для системы из 54 и 128 атомов вольфрама для плотностей ниже 7 г/см^3 .

К сожалению, КМД-моделирование с большим числом шагов очень трудоемко, поэтому в большинстве наших расчетов используется 3000–5000 шагов. Как видно из рис. 3.1, период осцилляций скользящего среднего за 1000 шагов может быть сопоставим с выбранной длиной траектории, а величина рассчитанного

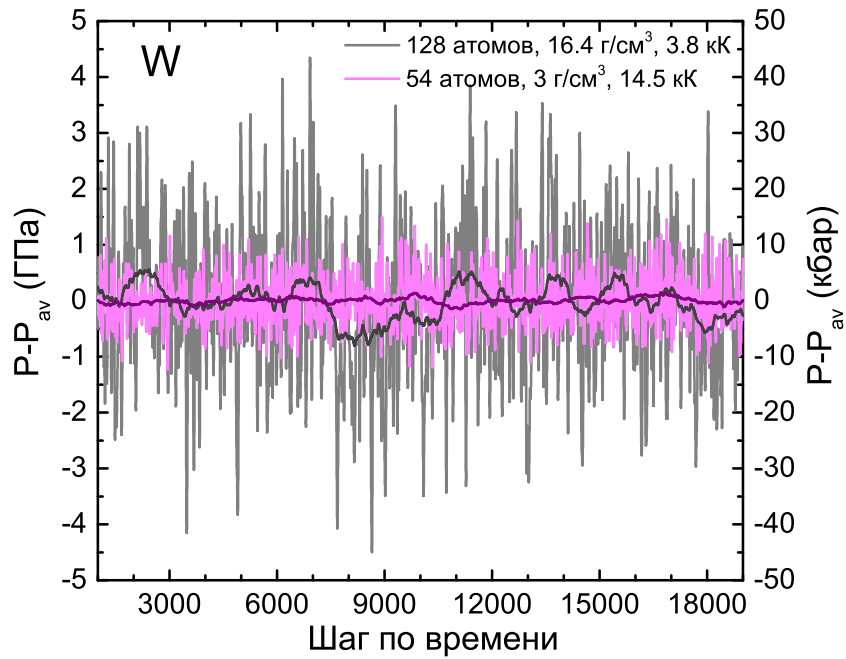


Рис. 3.1. Эволюция давления во время КМД-моделирования вольфрама в *NVT* ансамбле. Серая линия — 128 атомов вольфрама в суперъячейке при 16.4 г/см^3 и 3800 К (среднее значение давления $P_{av} = 4.7 \text{ кбар}$), розовая линия — 54 атома при 3 г/см^3 и 14500 К ($P_{av} = 12.7 \text{ кбар}$). Темно-серая линия и фиолетовая линия — скользящее среднее за 1000 временных шагов для расчетов со 128 и 54 атомами, соответственно.

среднего давления в таком случае может заметно отличаться для разных участков длиной 3000–5000 шагов на длительной траектории моделирования.

Чтобы оценить величину возможной вычислительной ошибки, связанной с ограничением на длительность моделирования, было проанализировано стандартное отклонение расчетного среднего давления по отношению к длине траектории. Временные отрезки заданной длины случайным образом выбирались на длинной траектории, и рассчитывалось среднеквадратическое отклонение усредненного давления на выбранных участках. Результат подобного анализа представлен на рис. 3.2.

Из рисунка можно сделать вывод, что вычислительная погрешность расчетного среднего давления может быть оценена как менее 2 кбар вблизи кривой плавления и еще меньше при более низких плотностях при выборе длины траектории от 3000 до 5000 шагов.

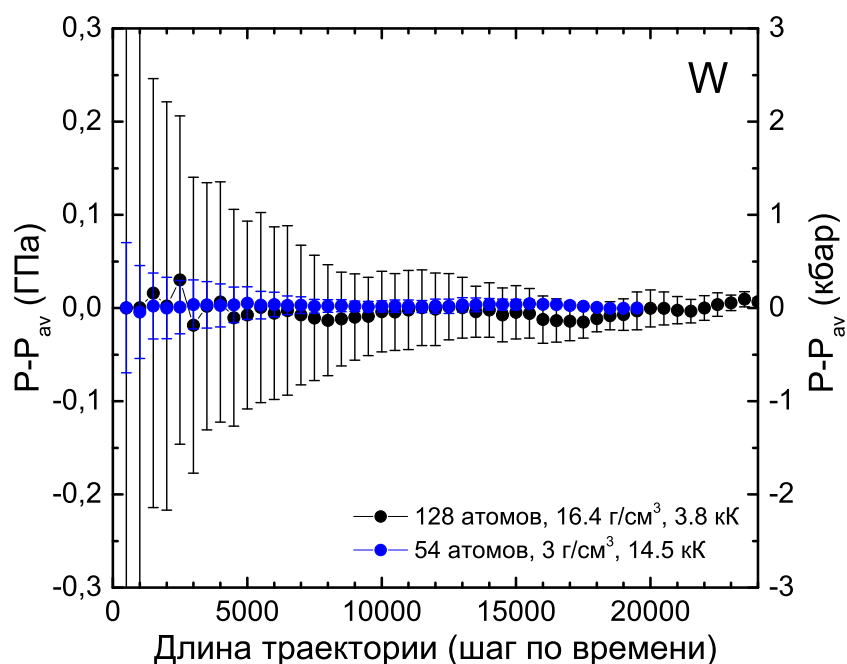


Рис. 3.2. Зависимость стандартного отклонения расчетного среднего давления от длины КМД-траектории для вольфрама. Черные точки — для 128 атомов при 16,4 г/см³ и 3800 К, синие точки — для 54 атомов при 3 г/см³ и 14500 К.

3.1.2. Интерпретация ударно-волновых экспериментов

Вольфрам хорошо изучен в динамических экспериментах с использованием традиционных взрывных систем и двухступенчатых газовых пушек. Здесь необходимо отметить результаты ударно-волновых экспериментов для пористого вольфрама, полученные с помощью простых и полусферических взрывных устройств [125—127]. В связи с этим особое значение имеют измерения изоэнтроп разгрузки сжатого пористого вольфрама [128], так как в эксперименте реализуются жидко-металлические состояния с высокой энтропией и происходит испарение металла в волне разгрузки. Кроме того, использование различных материалов преград позволяет получить экспериментальные кривые изоэнтропического расширения, подходящие для калибровки полуэмпирических УРС.

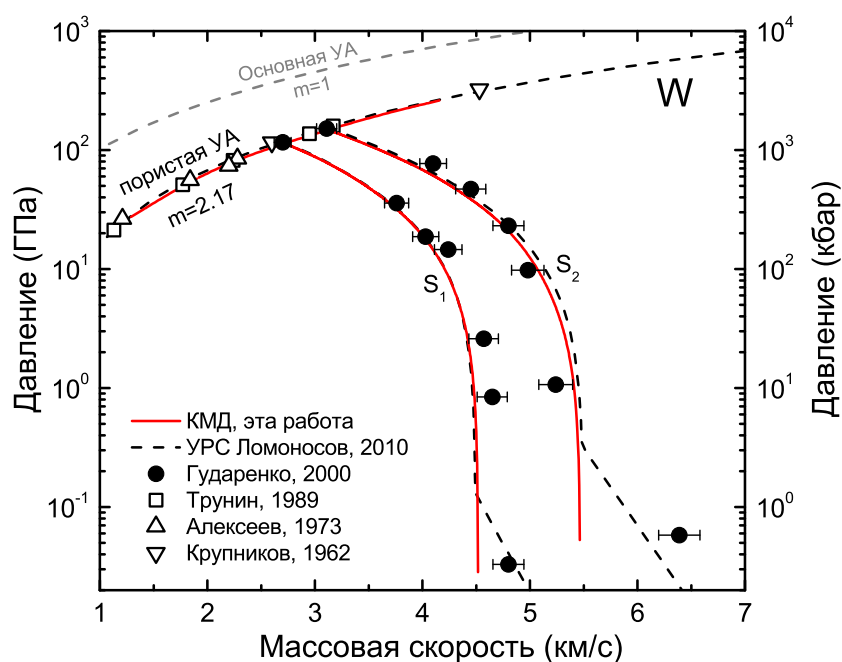


Рис. 3.3. УА пористого вольфрама с пористостью $m = 2.17$ и изоэнтропы разгрузки вольфрама в координатах давление – массовая скорость. Экспериментальные точки по ударному сжатию [125—127] показаны в виде пустых символов. Измерения изоэнтроп расширения [128] показаны в виде закрашенных кругов. Начальные точки построенных изоэнтроп соответствуют эксперименту [128]. Основная УА по УРС [9] показана серой пунктирной линией для справки.

Чтобы продемонстрировать сложность согласованного описания различных видов экспериментальных данных полуэмпирическими УРС и необходимость пер-

вопринципных расчетов для их калибровки, будет представлено сравнение результатов КМД-моделирования с полуэмпирическим УРС для вольфрама, предложенным И.В. Ломоносовым [9].

УА пористого вольфрама с пористостью $m = 2.17$ и изоэнтропы разгрузки, соответствующие расширению из состояний на УА пористых образцов с начальными массовыми скоростями 2.7 и 3.11 км/с (обозначенные как S_1 и S_2 , соответственно), показаны на рис. 3.3. Как видно из рисунка, точки с наименьшим давлением, которые соответствуют расширению в воздух, можно рассматривать как расположенные в двухфазной области жидкость–газ, особенно для изоэнтропы S_2 . Существующее полуэмпирическое УРС И.В. Ломоносова [9] для вольфрама согласуется с экспериментальными точками в соответствии с этим предположением. Необходимо отметить очень хорошее согласие кривых изоэнтропического расширения, полученных в результате глобальной реконструкции по методу Ферми-Зельдовича на сетке изохор и изотерм, с полуэмпирическим УРС. Результаты КМД расчетов, которые используются для определения интерполяционных функций $E(V, T)$ и $P(V, T)$, приведены в работе [39]. Расчет изоэнтропы не учитывают испарение при низком давлении. Необходимо отметить хорошее согласие рассчитанной УА пористого вольфрама с экспериментальными данными [125—127] в координатах давление – массовая скорость.

На рис. 3.4 и 3.5 показаны УА пористого вольфрама и изоэнтропы разгрузки вольфрама в координатах давление–плотность и температура–плотность. Обращает на себя внимание сильный разброс экспериментальных точек для ударного сжатия пористого образца вольфрама на рис. 3.4. Наилучшее согласие между КМД–результатами и экспериментом наблюдается для данных Трунина и др. [127]. В координатах давление-плотность согласие между КМД и УРС ухудшается; уравнение состояния предсказывает более низкую плотность при одинаковом давлении. Еще более сильное несоответствие между КМД и УРС наблюдается на диаграмме $T-\rho$. Уравнение состояния показывает примерно на 25% бóльшую температуру на изоэнтропах разгрузки по сравнению с КМД. Также на рис. 3.5 представлена

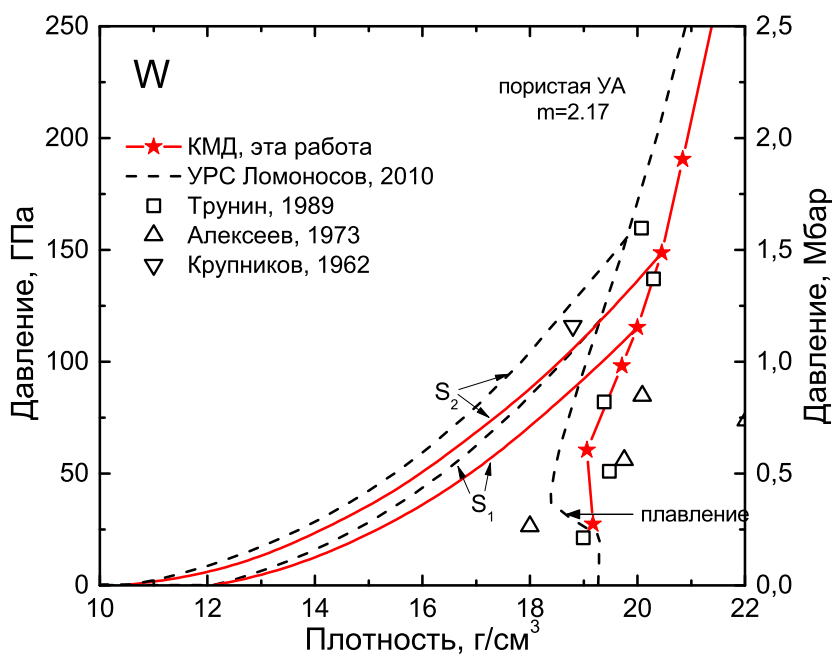


Рис. 3.4. УА пористого вольфрама с пористостью $m = 2.17$ и изоэнтропы разгрузки вольфрама в P - ρ координатах. Пустые символы — экспериментальные ударно-волновые измерения [125—127].

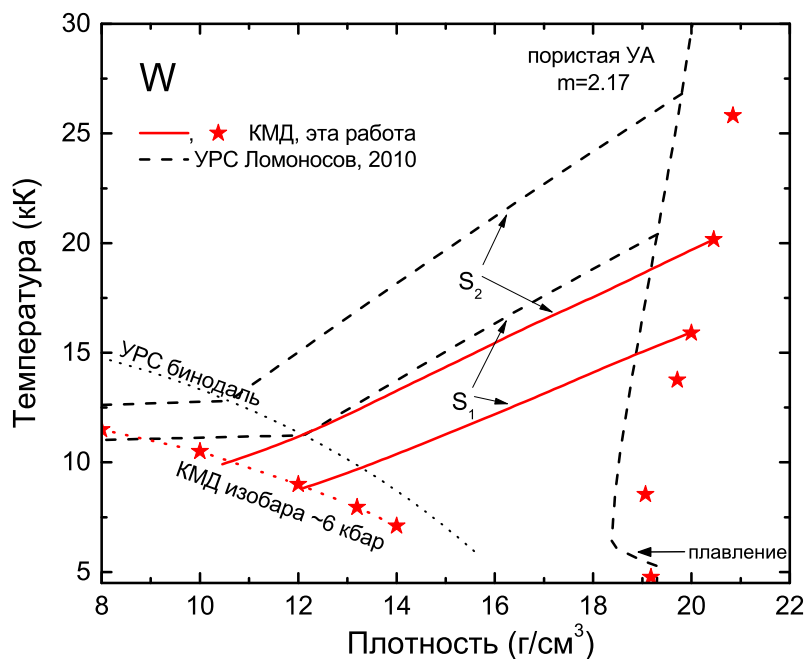


Рис. 3.5. УА пористого вольфрама с пористостью $m = 2.17$ и изоэнтропы разгрузки вольфрама в T - ρ координатах.

критическая изобара, предсказанная КМД, которая будет подробно рассмотрена ниже. Принимая во внимание близость критической изобары и бинодали, можно отметить, что изоэнтропы разгрузки, рассчитанные методом КМД и по УРС,

проникают в область метастабильной жидкости примерно при одинаковых плотностях. Однако температура испарения на рассчитанных изоэнтропах разгрузки на 2.5 кК ниже, чем предсказывает УРС.

3.1.3. Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников и оценка параметров критической точки

Для большинства металлов критическая температура и давление оказываются слишком высокими для точного экспериментального исследования, в то время как теоретические предсказания часто противоречивы. В некоторых случаях существуют сильные различия между доступными оценками, обширный анализ этой проблемы на примере урана можно найти в работе [129]. Для вольфрама существующие оценки прогнозируют критическую температуру в необычайно широком диапазоне от 11.9 до 23.0 кК. На самом деле эти оценки можно разделить на две группы. Первая группа предсказывает критическую температуру выше 21 кК, эти оценки основаны на энтальпии испарения при температуре кипения [130; 131]. Вторая группа характеризуется значительно более низкими температурами в диапазоне 11.8–16 кК и основана на температуре кипения при атмосферном давлении или на динамических экспериментах с использованием взрывающихся проводников [9; 84; 132—138]. Оценка, предложенная Янгом и Олдером [109] по модифицированной модели Ван-дер-Ваальса, составляет около 18.5 кК. Такой же значительный разброс наблюдается и среди оценок критической плотности: от 2 до 7 г/см³, и критического давления: от 3 до 16 кбар. Доступные оценки критических параметров для вольфрама собраны в таблице А.1 Приложения А.

Для определения параметров критической точки вычислялся ряд изотерм для расширенного жидкого вольфрама при плотностях от 7 до 2 г/см³. Предварительные результаты КМД моделирования определили область поиска ниже изотермы 16 кК. Колебания давления вдоль изотерм затрудняют точное определение точки перегиба. Более того, несмотря на то, что система содержала только 54 атома и

моделирование длилось несколько пикосекунд, мы наблюдали разделение системы на фазы и образование пустот в некоторых КМД-расчетах. Чтобы уменьшить влияние статистической ошибки, давление на каждой изохоре аппроксимировалось с помощью квадратичного полинома. Вставка на рис. 3.6 иллюстрирует эту процедуру для изохоры 5 г/см^3 . Затем изотермы аппроксимировались кубическим полиномом. С использованием построенных аппроксимаций отыскивалась изотерма с точкой перегиба. Принимая во внимание вычислительную ошибку, было выполнено моделирование методом Монте-Карло для оценки критических параметров и их ошибок. Давление для каждой рассчитанной точки считалось случайной величиной с нормальным распределением, стандартное отклонение было принято равным статистической ошибке, которая определялась по длине траектории. Точки случайным образом выбирались вокруг значений, рассчитанных методом КМД, в соответствии с нормальным распределением, а затем выполнялась полиномиальная подгонка и определение точки перегиба. Процедура повторялась более 2000 раз, чтобы достичь нужного уровня статистической значимости. Усреднение дало следующие параметры критической точки вольфрама: $T_{\text{кр}} = 12.2 \pm 0.2 \text{ КК}$, $\rho_{\text{кр}} = 4.2 \pm 0.9 \text{ г/см}^3$, и $P_{\text{кр}} = 6.0 \pm 0.9 \text{ кбар}$. Соответствующий критический фактор сжимаемости составляет $Z_{\text{кр}} = P_{\text{кр}}\mu/(\rho_{\text{кр}}RT_{\text{кр}}) = 0.26 \pm 0.07$; здесь μ — молярная масса вольфрама, R — универсальная газовая постоянная. Также были выполнены КМД расчеты нескольких изотерм с использованием обменно-корреляционного потенциала LDA-SA [121], чтобы оценить влияние используемого приближения для обменно-корреляционной энергии. Как видно из рис. 3.6, функционал LDA-SA приводит к значительно более низкому давлению на изотермах. Однако предварительные оценки показывают, что оба приближения XC-функционала дают близкие значения критической плотности и давления.

Здесь и далее критическое давление $P_{\text{кр}} = 6.0 \text{ кбар}$ используется для оценки кривой сосуществования жидкость–газ. Давление 1 кбар и критическая изобара вольфрама, полученные методом КМД, представлены на рис. 3.7. Доступные данные IEX [139—145] также показаны на графике. Следует отметить существен-

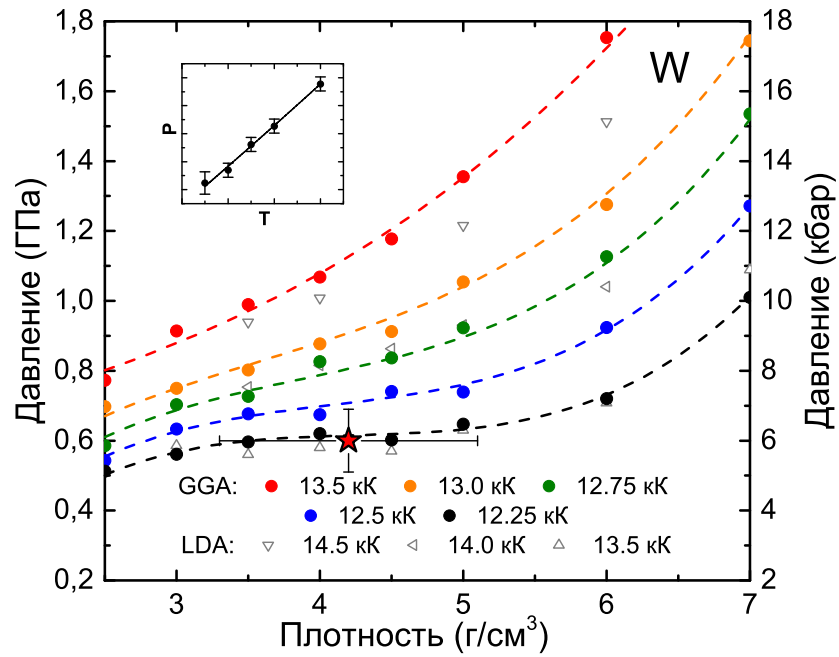


Рис. 3.6. Давление в зависимости от плотности для вольфрама. Круги — данные КМД-расчетов (использовался GGA-PBE [50] в качестве XC-функционала). Треугольники — данные КМД при некоторых температурах, рассчитанные с помощью LDA-CA [121] в качестве XC-функционала. Пунктирные линии — аппроксимации изотерм кубическим полиномом, рассчитанные из квадратичных аппроксимаций изохор. На вставке показана квадратичная полиномиальная аппроксимация для изохоры 5 г/см^3 . Оценка критической точки с оценкой погрешности показана красной звездой.

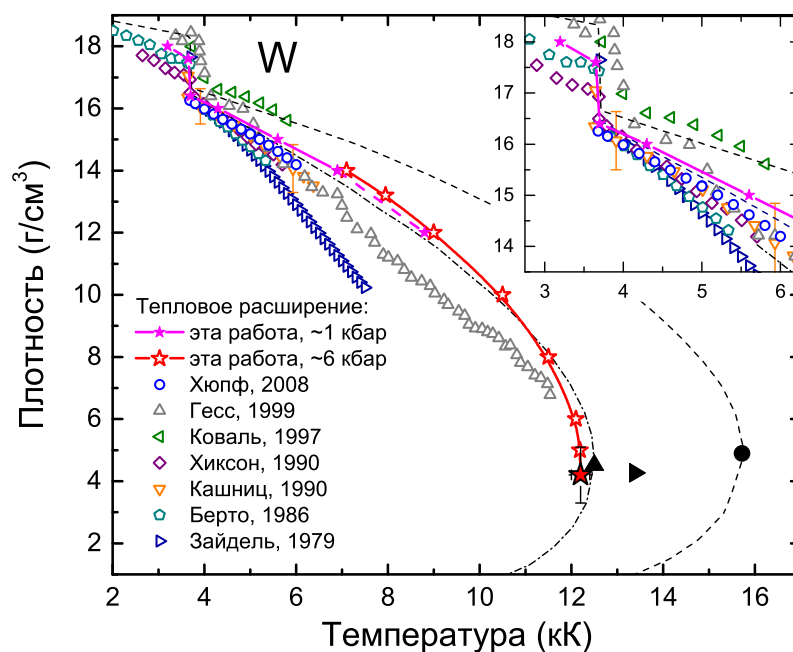


Рис. 3.7. Фазовая диаграмма вольфрама при низких плотностях. Символы в виде звезд — данные КМД. Экспериментальные данные по ИЕХ [139—145] показаны пустыми символами. Расчеты: УРС Ломоносова [9] — пунктирная линия, модель мягких сфер Гесса *и др.* [140] — штрихпунктирная линия. Также показаны некоторые оценки критической точки: сплошной треугольник — Гесс *и др.* [140], сплошной правый треугольник — Фюке и Зайдель [133], сплошной круг — Фортов и Ломоносов [9]. На вставке более подробно рассматривается область 3–6 кК.

ное противоречие между экспериментальными данными по ИЕХ. Наклон изобар $(\partial\rho/\partial T)_P$ в жидкой фазе в окрестности 4 кК отличается в два раза ($\approx -1.3 \times 10^{-3}$ г/(см³·К) для работ [140; 145], $\approx -0.6 \times 10^{-3}$ г/(см³·К) для работ [141]). Результат данной работы составляет около 0.74×10^{-3} г/(см³·К), он близок к наклонам данных, полученных Ковалем *и др.* [141] и Хюпфом *и др.* [139]. Однако плотность жидкого вольфрама, измеренная в работе [141], примерно на 0.5 г/см³ выше, чем в большинстве других экспериментов и в наших расчетах. Из рис. 3.7 видно, что данные [141] были использованы для калибровки УРС. Это может быть объяснением различия в описании тепловых свойств вольфрама методом КМД и по УРС.

Следует также отметить, что экспериментально измеренная разными авторами плотность разогретого твердого вольфрама вблизи плавления имеет даже

больший разброс, чем плотность жидкости. Предсказанная методом КМД плотность твердого вольфрама около температуры плавления близка к данным Зайделя и Китцеля [145] и Берто *и др.* [144]. Необходимо отметить, что в КМД-моделировании не изучалось равновесное плавление, кристалл постепенно нагревался, чтобы приблизиться к экспериментальной температуре плавления снизу, а неупорядоченная система охлаждалась, чтобы приблизиться к ней сверху, соответственно.

Начало испарения на изобаре 1 кбар не выявляется в КМД-моделировании, поэтому эта изобара показана пунктирной линией при высоких температурах. Между тем, необходимо указать, что граница жидкости в области сосуществования жидкость–газ из статьи Гесса *и др.* [140] (предсказывается с помощью модели мягких сфер [146]) очень хорошо согласуется с оценкой, полученной в данной работе. Тем не менее, модель из работы [140] предсказывает более высокое критическое давление (около 13 кбар).

Как видно из рис. 3.7, наша оценка критической точки вольфрама в ρ – T координатах близка к предсказаниям Фюкке и Зайделя [133] и Гесса *и др.* [140]. Последняя точка была рассчитана с использованием соотношения подобия Ликальтера [147]. Апфельбаум и Воробьев [137] получили очень близкое значение критической температуры и давления ($T_{кр} = 12.4$ кК, $\rho_{кр} = 4.92$ г/см³, $P_{кр} = 7.45$ кбар), однако они использовали данные Коваля *и др.* [141] для калибровки своей модели.

3.1.4. Энтальпия при $P \approx 1$ кбар

Энтальпия является типичным теплофизическим параметром, доступным в экспериментах по динамическому нагреву [151—155], поэтому на рис. 3.8 и 3.9 представлены зависимости энтальпии, рассчитанной по методу КМД, от температуры и плотности. Аппроксимация удельной энтальпии, представленная в NIST WebBook [150], демонстрирует значительно более пологую зависимость энтальпии от температуры в жидкой фазе, чем другие источники, но следует отметить, что эта аппроксимация в последний раз пересматривалась в 1966 году. Более поздняя

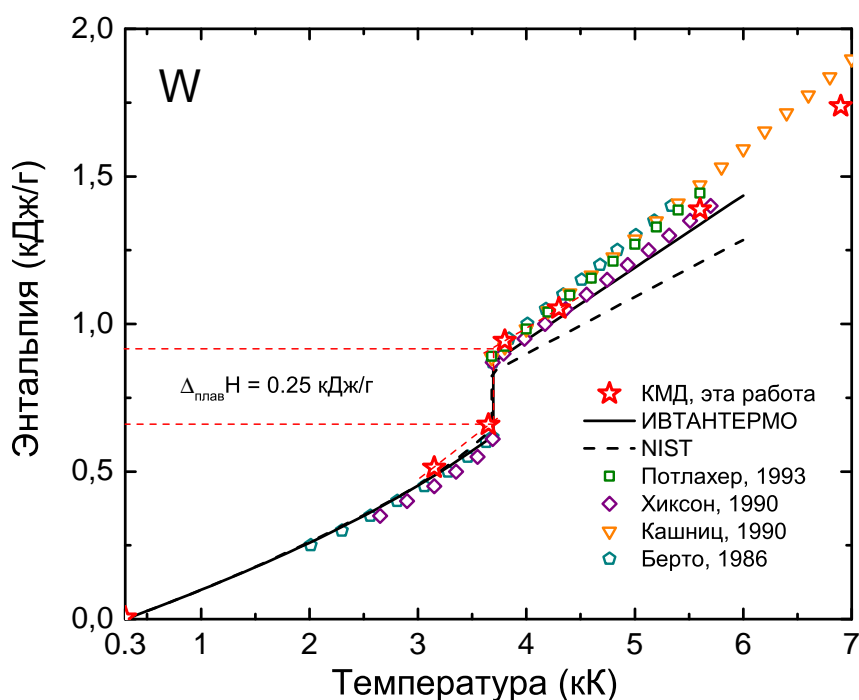


Рис. 3.8. Удельная энтальпия в зависимости от температуры для вольфрама. Символы в виде звезд — данные КМД. Экспериментальные данные по IEX [142—144; 148] показаны пустыми символами. Сплошная линия — справочник ИВТАНТЕРМО [149], пунктирная линия — NIST Chemistry WebBook [150].

зависимость из справочника ИВТАНТЕРМО [149] и экспериментальные данные очень хорошо согласуются с расчетами КМД в жидкой фазе. Более того, оценка скачка энтальпии при плавлении ($\Delta_{\text{плав}} H \approx 0.25 \text{ кДж/г}$) также хорошо согласуется со значением, полученным Хиксоном *и др.* [142] (0.26 кДж/г), Кашницем *и др.* [143] (0.256 кДж/г), Берто *и др.* [144] (0.254 кДж/г) и представленным в справочнике ИВТАНТЕРМО [149] (0.251 кДж/г).

Результаты КМД для зависимости плотности жидкого вольфрама от энтальпии согласуются с данными Кашница *и др.* [143] (см. рис. 3.9). Однако в твердой фазе лучшее согласие наблюдается с данными Миллера и Цезаряна [157; 158].

Результаты КМД расчетов по описанию ударного сжатия пористых образцов и последующего изоэнтропического расширения, изобарического расширения в жидком состоянии, зависимости удельной энтальпии от температуры и критические параметры вольфрама, приведенные в данном разделе, опубликованы в работе [39].

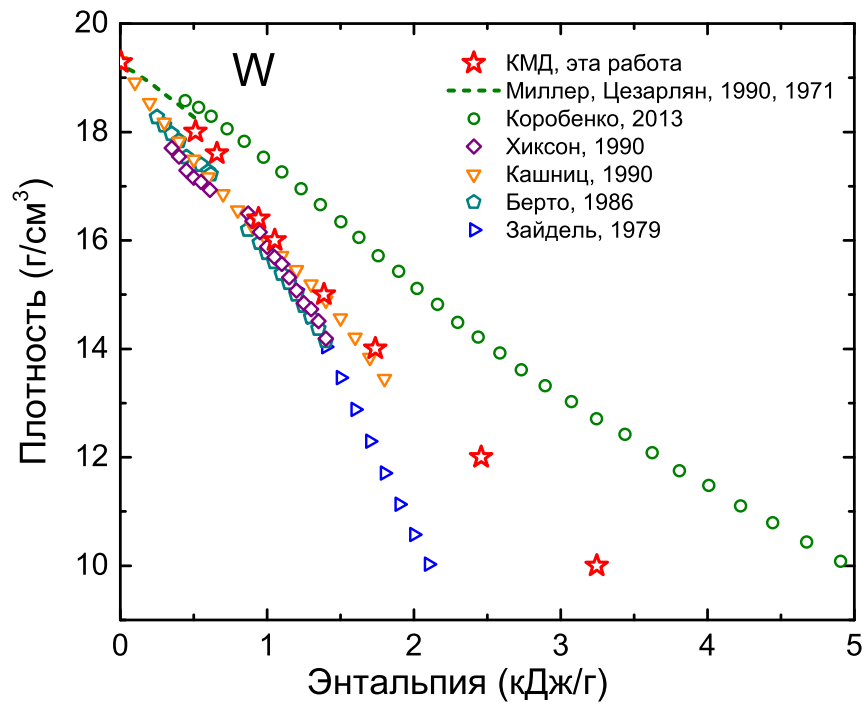


Рис. 3.9. Плотность вольфрама как функция удельной энтальпии. Символы в виде звезд — данные КМД. Экспериментальные данные по ИЕХ [142—145; 156] показаны пустыми символами. Пунктирная линия — данные из работ [157; 158].

3.2. Молибден

3.2.1. Параметры моделирования

Для молибдена использовался PAW потенциал с 6 валентными электронами и радиусом кора $r_c = 1.46 \text{ \AA}$. При подборе оптимальных параметров моделирования для молибдена сходимость расчетов по давлению и энергии для твердого и жидкого состояний при различных плотностях и температурах также была тщательно проверена. При этом варьировалась плотность сетки по \mathbf{k} -точкам и количество атомов в суперъячейке. Было обнаружено, что одной \mathbf{k} -точки недостаточно для надежного описания теплофизических свойств в кристаллическом состоянии. По итогу тестов сходимости в расчетах для Мо использовались следующие параметры: 128 атомов в суперъячейке и сетка \mathbf{k} -точек $2 \times 2 \times 2$ с упаковкой Monkhorst-Pack [159] в зоне Бриллюэна для твердого состояния и 128 атомов с одной \mathbf{k} -точкой Балдереша [160] для жидкого. Показательные примеры тестов сходимости приведены в таблице A.2.

Исходной конфигурацией для расчетов твердой фазы молибдена является идеальная ОЦК-решетка, в то время как моделирование жидкой фазы начинается с неупорядоченного состояния. Для температуры плавления использовалось справочное значение $T_{\text{плав}} = 2.896 \text{ кК}$ [120].

Для молибдена была рассчитана равновесная плотность при $T = 300 \text{ К}$ в квазигармоническом приближении (КГП). Для этой цели использовался код PHONOPY [161]. Равновесная плотность Мо при нормальных условиях оказалась равной $\rho_0^{PBE} = 10.126 \text{ г/см}^3$, что на 1% меньше экспериментального значения [120] $\rho_0^{\text{эксп}} = 10.22 \text{ г/см}^3$.

Чтобы оценить статистическую погрешность при усреднении термодинамических свойств, был выполнен длинный КМД расчет для 128 атомов Мо в жидком состоянии при умеренном разрежении. Как видно из рис. 3.10 (а), давление сильно флуктуирует во время моделирования. Даже скользящее среднее за 1000 шагов по времени изменяется в пределах нескольких килобар. По аналогии с описанным

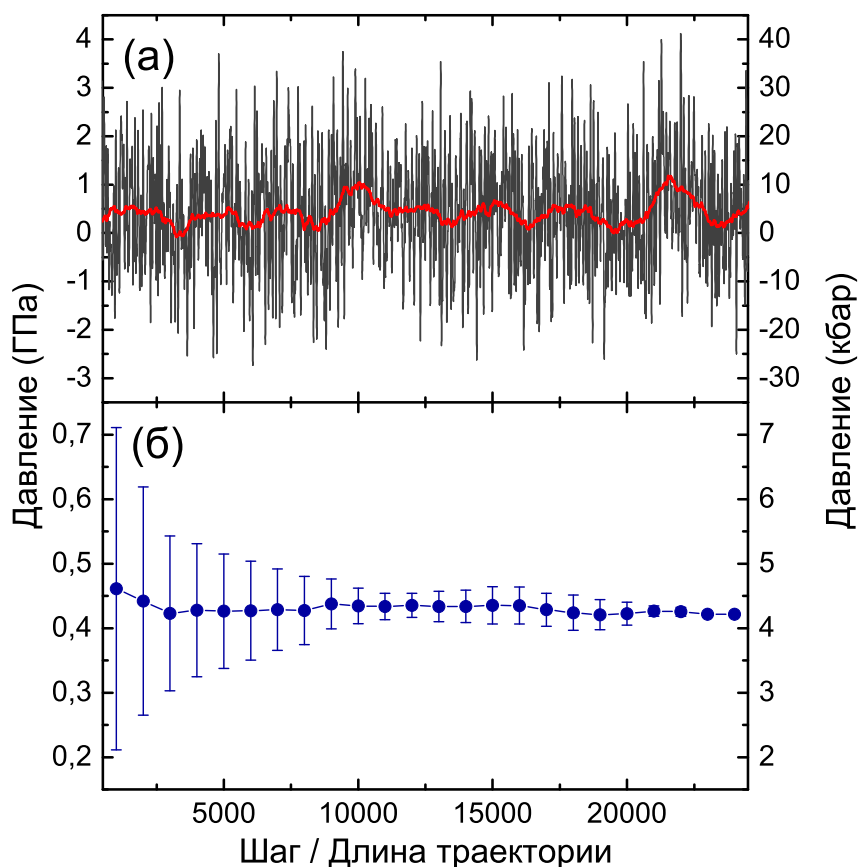


Рис. 3.10. (а) Эволюция давления во время КМД-моделирования 128 атомов молибдена при $\rho = 8.75 \text{ г/см}^3$ и $T = 3300 \text{ К}$. Красная линия — скользящее среднее за 1000 шагов по времени. (б) Зависимость стандартного отклонения расчетного среднего давления от длины траектории КМД для молибдена.

ранее анализом для вольфрама, была выполнена оценка величины среднеквадратического отклонения усредненного давления в зависимости от длительности КМД моделирования. Стандартные отклонения расчетного среднего значения от длины траектории показаны на рис. 3.10 (б). На этапе усреднения каждое термодинамическое состояние для большинства расчетов Мо моделировалось в течение не менее 5000 шагов. Таким образом, стандартная ошибка вычисленного среднего давления может быть оценена приблизительно в 1 кбар. Стандартная ошибка средней энергии, оцененная аналогичным образом, составляет 0.3 кДж/моль.

3.2.2. Интерпретация ударно-волновых экспериментов

Молибден был достаточно хорошо изучен в ударных волнах в течение последних 60 лет. Данные о свойствах молибдена были получены с использованием двухступенчатой легкой газовой пушки для разгона ударника до скорости около 8 мм/пс и взрывных систем, в которых металлические пластины ускорялись с помощью продуктов взрыва с генерацией давлений до 2.4 ТПа. Жидкометаллические состояния с высокой энтропией и испарение металла изучались в волнах разгрузки в образцах ударно-сжатого пористого молибдена [162]. В работе [162] регистрация состояний в волнах разгрузки проводилась методом адиабатического расширения ударно-сжатого металла в среды с меньшими значениями динамического импеданса и известными ударными адиабатами [6; 163]. Изменение удельного объема и энергии расширяющегося металла определялось из дифференциальных соотношений Римана.

УА сплошных и пористых образцов молибдена с пористостью $m = 2.31$ и изоэнтропы разгрузки, выпущенные из состояний на соответствующих УА с начальными массовыми скоростями 2.7 км/с для S_1 (сплошной образец), 3.31 км/с для S_2 и 3.97 км/с для S_3 , показаны на рис. 3.11. Как видно из рисунка, построенные изоэнтропические кривые, полученные глобальной реконструкцией по методу Ферми-Зельдовича на сетке изохор и изотерм, рассчитанных методом КМД, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными Жерноклетова [162] и полуэмпирического УРС [3]. Результаты расчетов КМД, которые используются для определения интерполяционных функций $E(V, T)$ и $P(V, T)$, приведены в работе [42]. Из-за малого числа частиц на КМД-изоэнтропах отсутствует испарение при низком давлении, а полуэмпирическое УРС для молибдена Ломоносова [3] учитывает испарение, при этом точки ниже изломов по давлению оказываются в двухфазной области жидкость-газ. Изломы происходят при входе в двухфазную область жидкость-газ при давлениях 5.48 и 1.67 кбар.

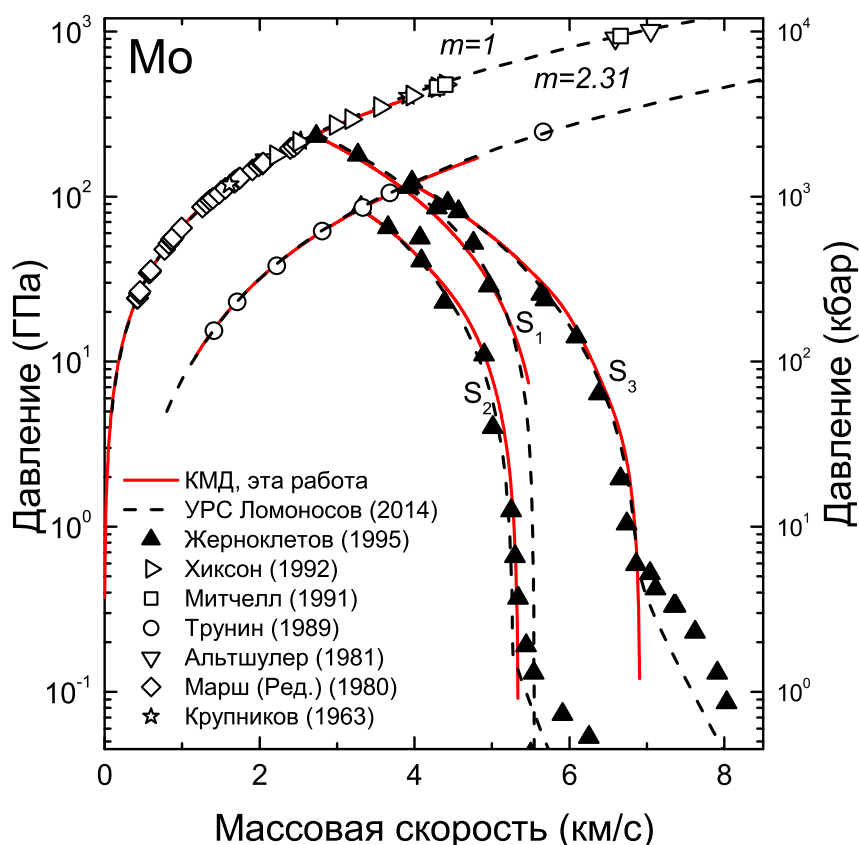


Рис. 3.11. Ударно-волновое сжатие и последующее изоэнтропическое расширение сплошных и пористых образцов молибдена в координатах давление – массовая скорость, где m — пористость. Экспериментальные точки на УА [127; 164—168] показаны в виде пустых символов. Заполненные треугольники — экспериментальные измерения изоэнтроп разгрузки [162]. КМД-рассчитанные УА и изоэнтропы разгрузки отмечены сплошными красными линиями с начальными точками для изоэнтроп, соответствующими экспериментам [162]. Ударные адиабаты и изоэнтропы разгрузки, рассчитанные по УРС [3], показаны черной пунктирной линией.

Рис. 3.12 демонстрирует УА сплошных и пористых образцов, а также изоэнтропы разгрузки молибдена на диаграмме $P-\rho$. Как и на предыдущем рисунке, видно отличное согласие рассчитанной основной ударной адиабаты с экспериментальными данными [127; 164—168]. Ударная адиабата пористого молибдена для $m = 2.31$ отличается от УРС [3] и от эксперимента [127] при давлениях выше 100 ГПа. Однако расчетная ударная адиабата для более высокой пористости $m = 4$ хорошо согласуется с экспериментальными данными [127].

Еще более сильное различие между КМД и УРС наблюдается в $T-\rho$ координатах на рис. 3.13. Поскольку экспериментальных данных по температуре на

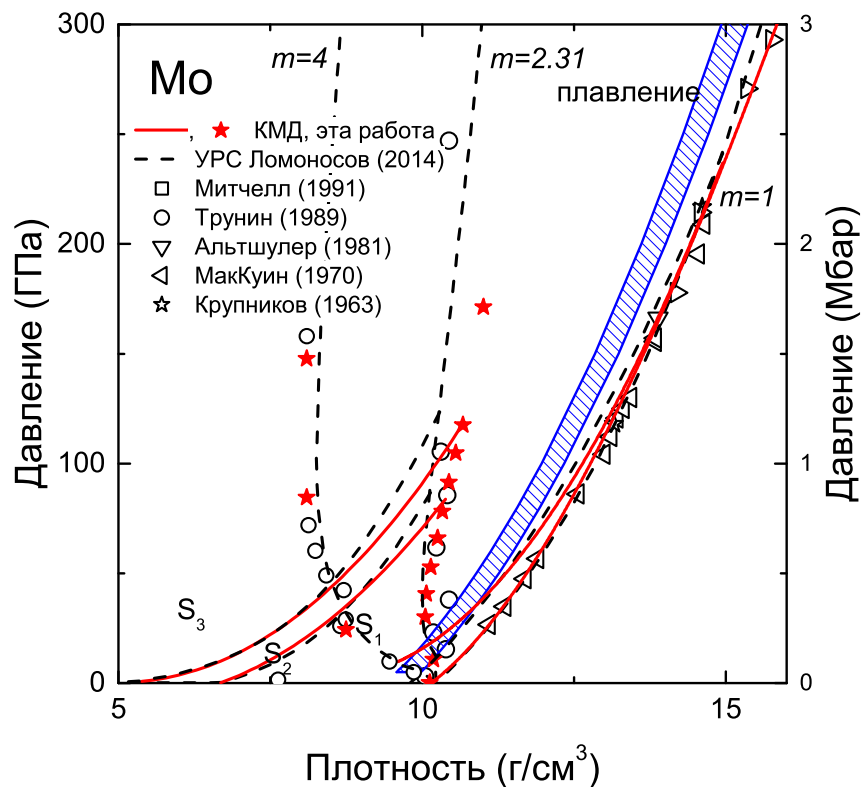


Рис. 3.12. Ударно-волновое сжатие и последующее изоэнтропическое расширение сплошных и пористых образцов молибдена в координатах P – ρ . Пустые символы — экспериментальные измерения ударной адиабаты [127; 166—169]. Ударные адиабаты и изоэнтропы разгрузки согласно УРС [3] показаны черной пунктирной линией.

изоэнтропах нет, сравнение проводится только с уравнением состояния. Как видно, УРС предсказывает более низкую плотность на ударной адиабате пористого молибдена в жидкой фазе. Как и в случае с вольфрамом, уравнение состояния демонстрирует более высокую температуру на изоэнтропах разгрузки по сравнению с КМД. Предсказанная методом КМД критическая изобара также показана на рис. 3.13, она будет подробнее обсуждаться ниже. Также заметно, что температура испарения на исследованных изоэнтропах разгрузки, предсказанная методом КМД, ниже температуры по УРС.

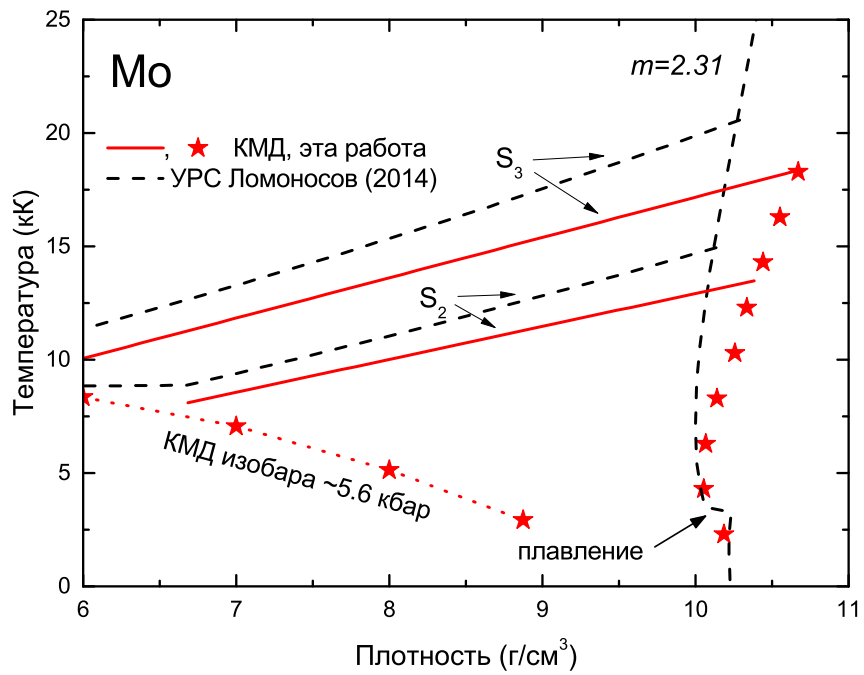


Рис. 3.13. Ударно-волновое сжатие и последующее изоэнтропическое расширение пористых образцов молибдена в координатах T - ρ . Красные звезды с красной пунктирной линией — критическая изобара. Остальные обозначения — как на рис. 3.12.

3.2.3. Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников и энтальпия при $P \approx 1$ бар

Область низкой плотности фазовой диаграммы молибдена интенсивно изучается в экспериментах до температуры 10 кК. Основным источником экспериментальных данных в жидкой фазе является метод динамического импульсного нагрева. Типичный эксперимент состоит в быстром резистивном самонагреве образца электрического проводника (обычно тонкого провода или стержня диаметром ≈ 0.1 –1 мм и длиной несколько см) с помощью импульса электрического тока. Базовыми величинами, измеряемыми в экспериментах этого типа, являются падение напряжения, сила тока, диаметр образца, поверхностное излучение и некоторые другие. Некоторые величины можно рассчитать из базовых: энтальпия в зависимости от температуры, удельное электрическое сопротивление в зависимости от температуры, объемное расширение от температуры или энтальпии, удельная теплоемкость, теплопроводность и некоторые другие [151]. Чтобы подавить развитие неустойчивости Рэлея–Тейлора в жидком образце, экспериментальную камеру обычно заполняют инертным газом при статическом давлении 0.15 ГПа или более [76]. Измерение является, по существу, изобарным, соответствующим первоначально установленному давлению.

Обширное первопринципное исследование термоэлектрических транспортных свойств молибдена представлено Френчем и Маттссоном [170]. В этой части работы мы сосредоточимся на противоречиях в измерениях плотности и энтальпии.

Другой тип экспериментальных данных, доступный для жидкого молибдена вблизи плавления — это бесконтактное измерение теплофизических свойств методом электростатической левитации (ESL) [171]. Этот метод использует кулоновское отталкивание между заряженным образцом и электродами и нуждается в высокоскоростной системе управления с обратной связью для стабилизации по-

ложения образца. Мощный Nd:YAG-лазер используется для плавления образца молибдена. Свойства металла изучаются в условиях высокого вакуума.

Ранее было показано, что абсолютная вычислительная ошибка может быть соизмерима с экспериментальным значением давления из-за флуктуаций давления во время моделирования. Количество атомов в моделировании не может быть существенно увеличено из-за сильной зависимости времени моделирования от N , $O(N^3)$, где N — число валентных электронов [124; 172]. Поэтому, чтобы уменьшить влияние вычислительных ошибок и иметь возможность построить кривую изобарического расширения (IEX) при заданном давлении с высокой точностью, была выполнена серия расчетов вдоль изохор в жидкой фазе и вдоль изотерм в твердой. После этого вычисленные точки аппроксимировались квадратичной или линейной функцией, и полученные соотношения использовались для построения изобары 1 бар или любой другой, если это необходимо. Расчеты изотерм (изохор) для твердого (жидкого) состояния представлены на рис. 3.14 (3.15) и собраны в работе [40].

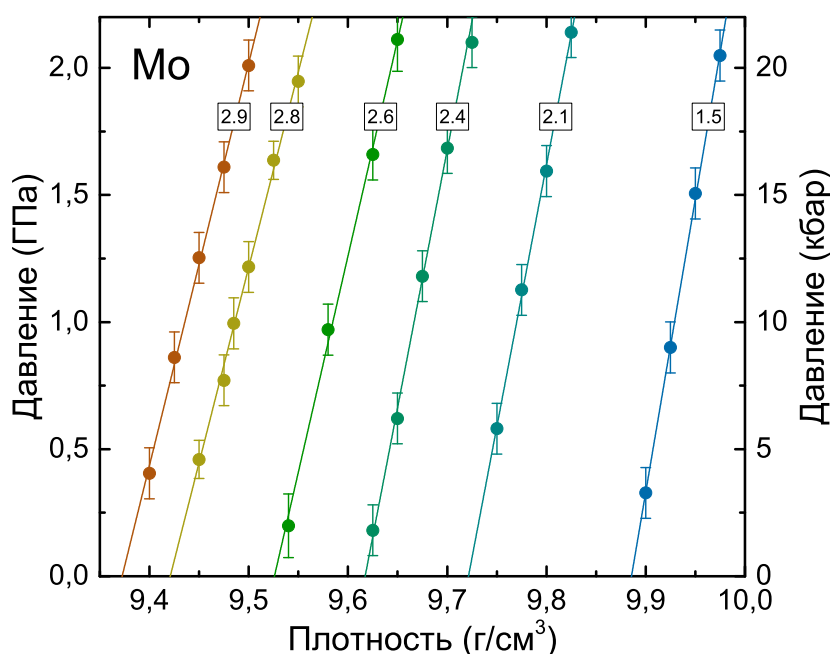


Рис. 3.14. Давление, рассчитанное методом КМД, в зависимости от плотности вдоль изотерм для твердого молибдена. Линии — линейные аппроксимации для изотерм (температура [в кК] показана на каждой изотерме).

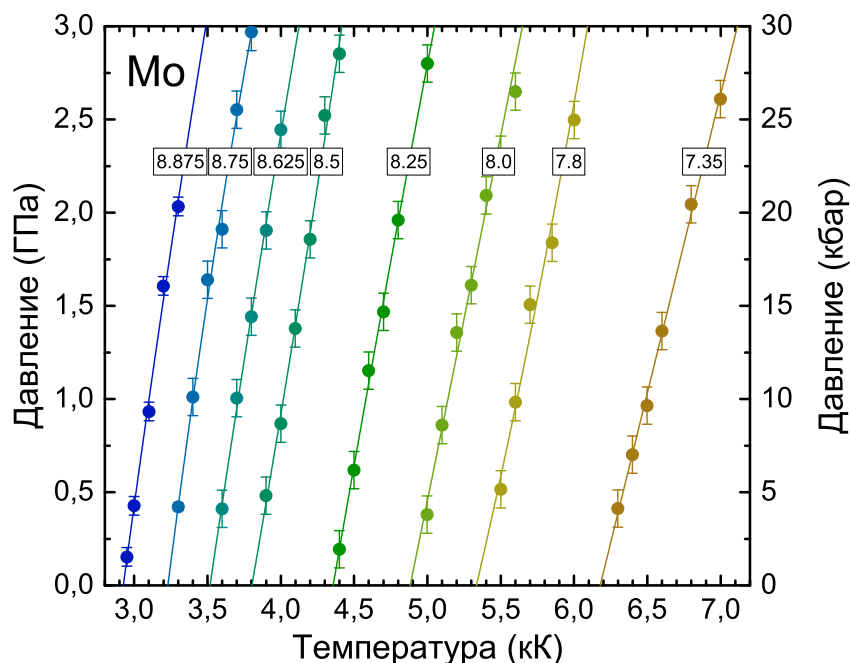


Рис. 3.15. Давление, рассчитанное методом КМД, в зависимости от температуры вдоль изохор для жидкого молибдена. Линии — квадратичные полиномиальные аппроксимации для изохор (плотности [в г/см³] показаны на каждой изохоре).

Расчеты этой работы и имеющиеся экспериментальные данные по изобарическому расширению молибдена представлены на рис. 3.16. Поскольку расчетная плотность при нормальных условиях немного отличается от экспериментального значения, как это было отмечено ранее, имеет смысл сравнивать результаты расчетов и измерений в единицах относительной плотности ρ/ρ_0 , где ρ_0 — плотность при нормальных условиях. В случае КМД $\rho_0 \equiv \rho_0^{PBE} = 10.126$ г/см³.

Измерения в твердой фазе вполне согласуются друг с другом. Представлены данные импульсного нагрева с миллисекундным разрешением Миллера и Цезаряна [173] и данные Хиксона и Винклера [174], полученные с помощью субмикросекундных измерений, а также ESL данные Парадиса и др. [171; 174]. Данные КМД близки к приближению Миллера и Цезаряна при 1.5 и 2.1 кК, однако расчеты предсказывают более низкую плотность Мо при более высоких температурах и почти полностью согласуются с измерениями ESL для плотности твердого молибдена в диапазоне 2.4–2.896 кК.

Для жидкого состояния показаны экспериментальные данные из следующих работ: Зайдель и Китцель [145], Хиксон и Винклер [174], Гетерс [76], Потлахер *и др.* [175], Хюпф *и др.* [139], Парадис *и др.* [171]. Эти данные противоречат друг другу, как видно из рис. 3.16. Плотность жидкого Мо при плавлении, наблюдаемая в экспериментах, лежит в диапазоне от 9.0 до 9.35 г/см³.

Удивительно, но расчеты КМД превосходно согласуются с самой низкой величиной плотности расплавленного молибдена, представленной в экспериментальных работах. Точки этой работы близки к данным Потлахера *и др.* [175] и Хюпфа *и др.* [139]. Температурная зависимость плотности жидкости также очень хорошо согласуется с работами [139; 175] вплоть до 6 кК.

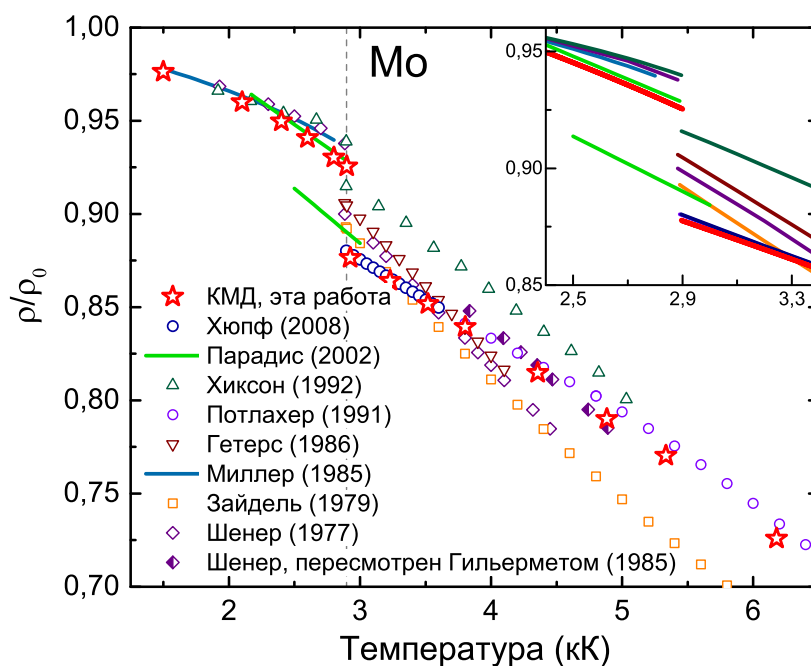


Рис. 3.16. Изобарическое расширение твердого и жидкого молибдена на графике зависимости относительной плотности от температуры. Символы в виде звезд – данные КМД. Экспериментальные данные: измерения микросекундного и субмикросекундного импульсного нагрева [76; 139; 145; 174—176] показаны пустыми символами, миллисекундный импульсный нагрев [173] — бледно-синяя линия, электростатическая левитация [171] — салатовая линия. Данные Шенера *и др.* [176], пересмотренные Гильерметом [177], показаны наполовину заполненными ромбами. На вставке более подробно рассматривается область плавления; данные представлены аппроксимирующими их кривыми, цвета совпадают с соответствующими цветами символов.

Наши расчеты не подтверждают аномальное поведение кривой теплового расширения, представленной в работе [145]. Эти данные были получены с использованием заполненного водой сосуда под давлением и временем короткого замыкания 6 мкс.

Измерения Хиксона и Винклера [174] в жидкой фазе находятся значительно выше по плотности, хотя в твердой фазе наблюдается хорошее согласие с данными КМД. Кривые теплового расширения, представленные Шенером *и др.* [176] и Гетерсом [76], имеют более крутой наклон и предсказывают более высокие плотности жидкого молибдена. Данные Шенера *и др.* [176], пересмотренные Гильерметом [177], гораздо лучше согласуются с данными КМД и экспериментом Потлахера *и др.* [175].

Метод КМД не воспроизводит плотность жидкого Мо, измеренную в экспериментах ESL [171] и Зайделя и Китцеля [145]. На рис. 3.16 можно выделить две группы данных в жидкой фазе: с умеренным и с большим наклоном. Первая группа содержит наши КМД точки [наклон $-0.42 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$], эксперименты из работ [139; 175] [$-0.44 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$] и из работы [174] [$-0.5 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$]. Эксперименты из работ [76; 176] [$-0.75 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$] и [145] [$-0.78 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$] можно отнести ко второй группе. Кривая ESL [171] имеет промежуточный наклон [$-0.6 \times 10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$] между двумя группами.

Одним из теплофизических параметров, доступных в экспериментах с динамическим нагревом, является энтальпия. Приращение энтальпии в изобарических условиях экспериментов с импульсным нагревом равно количеству выделенной теплоты (эффект Джоуля). Когда температура измеряется как функция времени, можно связать соответствующие измерения энтальпии, чтобы получить энтальпию как функцию температуры [76; 151].

Изменение энтальпии вдоль нулевой изобары $\Delta H \equiv H_T - H_{300} = E_T - E_{300}$, где E_T и E_{300} — внутренние энергии системы при заданной температуре и при $T = 300 \text{ К}$, соответственно, может быть получено непосредственно из расчетов

КМД. Чтобы уменьшить систематическую ошибку, сходимость для E_{300} была тщательно проверена.

Экспериментальные и справочные данные по удельной энтальпии в зависимости от температуры представлены на рис. 3.17 вместе с результатами КМД расчетов. Как видно из рисунка, расхождение между экспериментальными данными в твердой фазе незначительно. КМД превосходно совпадает с аппроксимацией из отчета Стандартных Справочных Материалов SRM-781 для молибдена [178] до $T = 2.4$ кК, однако значения удельной энтальпии вблизи точки плавления оказываются несколько выше. Экспериментальные данные различных авторов для энтальпии жидкого Мо существенно различаются. Рассчитанная удельная энтальпия расплавленного Мо при температуре плавления согласуется с большинством экспериментов. Несмотря на отличное согласие в координатах $T-\rho$ (см. рис. 3.16), данные КМД не воспроизводят измерения энтальпии, полученные Поттлахером и др. [175]. Однако достаточно хорошее согласие наблюдается с данными Хиксона и Винклера [174] при высоких температурах. Наклон линейной аппроксимации КМД точек в диапазоне 2.9–3.8 кК (или, другими словами, при постоянной изобарной теплоемкости C_p жидкого молибдена 40.7 Дж/(моль·К)) очень хорошо соответствует эталонному значению ИВТАНТЕРМО [149; 179] (40 Дж/(моль·К)) и рекомендованному Десаи [180] (40.35 Дж/(моль·К)). Как видно из рис. 3.17, высокотемпературные точки значительно отклоняются от линейной зависимости. Таким образом, КМД предсказывает увеличение C_p для жидкого Мо при высоких температурах.

Грубая оценка C_p для твердого Мо при температуре плавления (нижняя граница), полученная линейной аппроксимацией данных КМД в области 2.4–2.9 кК, равна 52 Дж/(моль·К). Это хорошо согласуется с данными ИВТАНТЕРМО (49.1 Дж/(моль·К)) и значением, рекомендованным в отчете Стандартных Справочных Материалов [178] (51.57 Дж/(моль·К) при 2800 К). Недавно Бодряков [183] провел всесторонний анализ имеющихся экспериментальных данных по теплоемкости твердого Мо, и было рекомендовано значение 53.29 Дж/(моль·К).

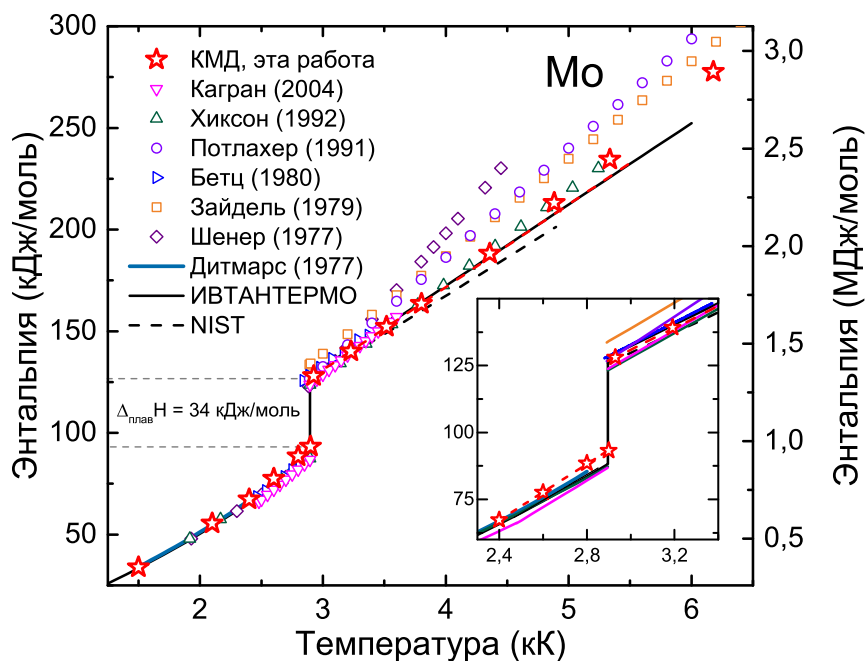


Рис. 3.17. Молярная энтальпия в зависимости от температуры для молибдена. Символы в виде звезд — данные КМД. Экспериментальные данные ИЕХ [145; 174; 175; 181; 182] показаны пустыми символами. Сплошная голубая линия является приближением из отчета стандартных справочных материалов SRM-781 для молибдена [178]. Сплошная черная линия — соотношение из Справочника ИВТАНТЕРМО [149; 179], пунктирная черная линия – соотношение из NIST Chemistry WebBook [150]. Линейная аппроксимация для точек КМД в диапазоне 2900–3800 К показана пунктирной красной линией и экстраполирована на более высокие температуры.

Теплота плавления молибдена, измеренная с помощью импульсного нагрева [75; 145; 184—189] и методом левитационной калориметрии [182; 190; 191], варьируется в диапазоне 32.2–48.5 кДж/моль. Мы получили значение $\Delta_{\text{плав}}H = 34$ кДж/моль и, соответственно, энтропию плавления $\Delta_{\text{плав}}S = 1.4 k_B/\text{атом}$. Таким образом, наши расчеты подтверждают более низкие значения энтальпии плавления для молибдена.

Наконец, данные по удельной энтальпии в зависимости от относительной плотности показаны на рис. 3.18. Как и следовало ожидать, существуют существенные различия между экспериментальными данными различных авторов в жидкой фазе, а в твердой фазе наблюдается хорошее согласие. Мы не можем выделить какой-либо эксперимент, который наши данные подтверждают в жидкой фазе.

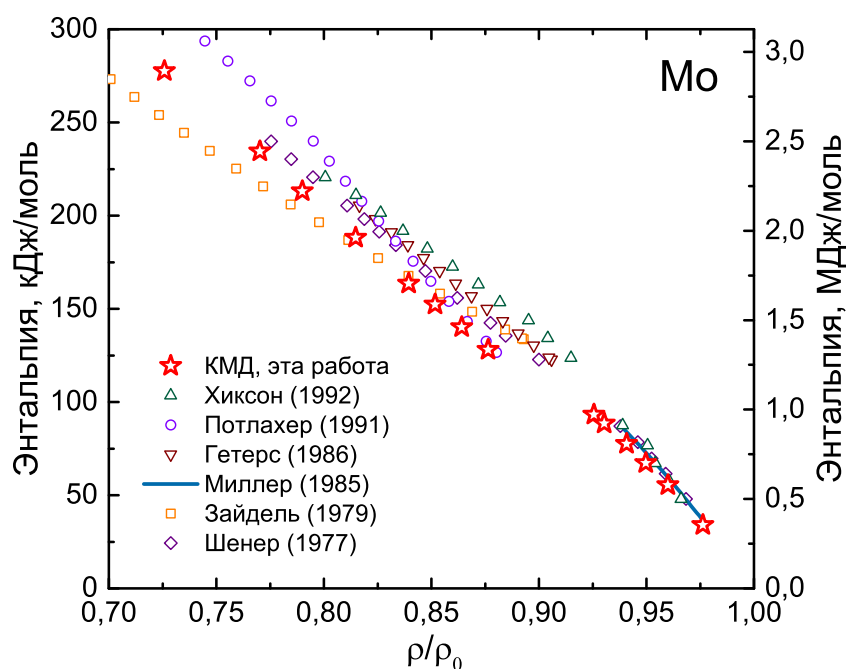


Рис. 3.18. Молярная энтальпия в зависимости от относительной плотности. Символы в виде звезд — данные КМД. Экспериментальные данные ИЕХ [76; 145; 174—176] показаны пустыми символами. Синяя линия представляет собой компиляцию соотношения для теплового расширения SRM-781 для молибдена из работы Миллера и Цезаряна [173] и приближения энтальпии из отчета стандартных справочных материалов SRM-781 для молибдена [178].

Поскольку были вычислены энтальпия плавления $\Delta H_{\text{плав}}$ и изменение объема $\Delta V_{\text{жт}}$ при плавлении, представляется возможным оценить наклон кривой плавления при $P = 0$ по уравнению Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT_{\text{плав}}}{dP} = \frac{T_{\text{плав}} \Delta V_{\text{жт}}}{\Delta_{\text{плав}} H}. \quad (3.1)$$

Получено значение $dT_{\text{плав}}/dP = 47$ К/ГПа. Существуют существенные различия в кривых плавления между экспериментами с лазерно-подогреваемыми алмазными наковальнями (LHDAC) [192; 193] и ударно-волновыми измерениями (SW)[194—196]. В то время как эксперименты LHDAC показали почти постоянную температуру плавления как функцию давления (не подтверждено теоретическими исследованиями [19; 197—199]), SW предсказали крутой наклон. Наш результат для $dT_{\text{плав}}/dP$ выше, чем было предсказано в работах Казорла *и др.* [199] (33.7 К/ГПа) и Белоношко *и др.* (2008) [198] (38 К/ГПа). Наиболее близкое значение демонстри-

рует более раннее исследование Белоношко *и др.* (2004) [197] (40.5 К/ГПа). Это намного выше, чем оценка, основанная на экспериментах LHDAC Эрандони [200] (10 К/ГПа) и Хрубьяка *и др.* [201] (21 К/ГПа). Основным и прямым источником информации о наклоне кривой плавления при $P = 0$ являются эксперименты по изобарическому расширению, упомянутые и обсуждавшиеся ранее в этой работе. Например, оценка Шенера *и др.* [176] составляет 33.3 К/ГПа.

3.2.4. Оценка параметров критической точки

Точное экспериментальное определение критических параметров для большинства металлов представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Существуют сильные различия между доступными экспериментальными и теоретическими оценками. Имеющиеся оценки критической точки молибдена имеют разброс по температуре от 8 до 20 кК [3; 13; 76; 84; 93; 109; 187; 202—206] и по плотности от 1.7 до 3.7 г/см³ [3; 76; 84; 93; 109; 187; 203; 204; 206]. Предположительно, это связано с нестационарностью режима измерения в экспериментах [84; 164; 175; 176; 207], что приводит к завышению теплоемкости и разбросу в наклоне экспериментальных изобар в переменных плотность–температура. Самые низкие и самые высокие значения для критической температуры даны оценками Гетерса [76] и Фортова [93], а уравнение состояния [3] дает наибольшую критическую плотность. Доступные оценки критических параметров для молибдена собраны в таблице A.3 Приложения A.

В данной работе был рассчитан ряд изотерм для расширенного жидкого молибдена при плотностях от 6 до 1.25 г/см³ и при температурах, начиная с 16 кК, с постепенным уменьшением для определения параметров критической точки (рис. 3.19). Как уже упоминалось, система содержала 128 атомов, и моделирование длилось несколько пикосекунд. Расчеты выявили критическую изотерму в окрестности 11 кК. Затем изотермы интерполировались кубическим полиномом для определения точки перегиба. Для учета статистической погрешности расче-

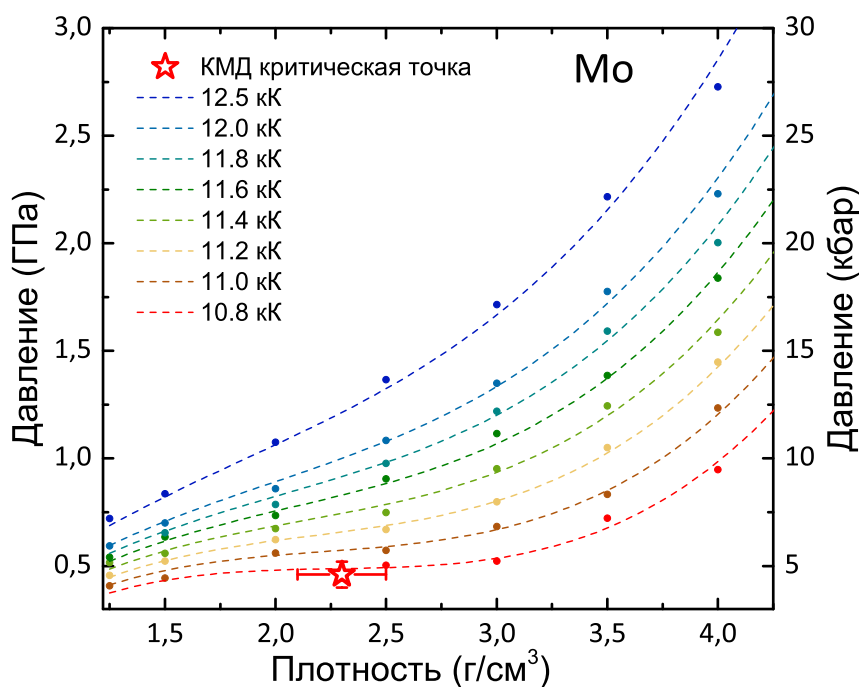


Рис. 3.19. Давление, рассчитанное методом КМД, в зависимости от плотности для молибдена. Круги — данные КМД (использовался GGA-PBE [50] для XC функционала со 128 атомами в суперъячейке). Пунктирные линии — аппроксимации изотерм кубическим полиномом, рассчитанные из квадратичных аппроксимаций изохор. Оценка критической точки с погрешностями показана в виде красной звезды.

тов выполнялось моделирование методом Монте-Карло, чтобы оценить критические параметры и их погрешности. Значения давлений выбирались случайным образом вокруг величин, рассчитанных методом КМД, в соответствии с нормальным распределением, а затем проводилась полиномиальная подгонка изотерм и определение точки перегиба. Эта процедура повторялась более 2000 раз для обеспечения статистической значимости. Усреднение дало следующие параметры критической точки молибдена: $T_{\text{кр}} = 10.73 \pm 0.12$ кК, $\rho_{\text{кр}} = 2.3 \pm 0.2$ г/см³ и $P_{\text{кр}} = 4.6 \pm 0.7$ кбар. Соответствующий критический фактор сжимаемости составляет $Z_{\text{кр}} = P_{\text{кр}}\mu/(\rho_{\text{кр}}RT_{\text{кр}}) = 0.22 \pm 0.03$; здесь μ — молярная масса молибдена, R — универсальная газовая постоянная.

Отметим, что также было выполнено предварительное исследование околокритической области Мо с использованием КМД-моделирования с 54 атомами в суперъячейке. Как видно из рис. 3.20, дальнейшие расчеты со 128 атомами пока-

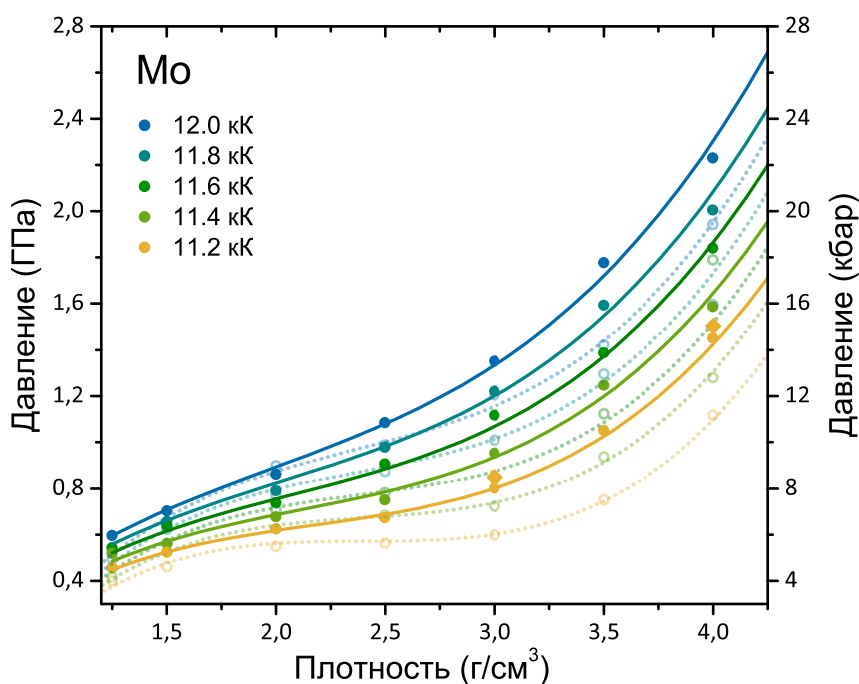


Рис. 3.20. Давление в зависимости от плотности для молибдена, рассчитанное методом КМД с разным количеством атомов в суперъячейке. Линии представляют собой аппроксимации. Пунктирные линии с пустыми кругами – 54 атома, сплошные линии с закрашенными кругами – 128 атомов, ромбы – 256 атомов в суперъячейке. Одни и те же цвета используются для одинаковых температур.

зывают более высокое давление вдоль изотерм, однако это различие уменьшается при малых плотностях. Мы выполнили несколько расчетов с 250 атомами при $T = 11.2$ кК, чтобы проверить сходимость по размеру системы, и отметили, что увеличение числа атомов до 250 приводит к небольшой разнице в давлении около 0.5 кбар. Принимая во внимание значительное увеличение вычислительных затрат на моделирование при низких плотностях [208; 209], мы сочли целесообразным использовать 128 атомов в наших основных расчетах. Следует также отметить, что анализ стационарной точки перегиба для изотерм, полученных с 54 атомами, дает оценку критической точки $T_{кр} = 11.18 \pm 0.07$ кК, $\rho_{кр} = 2.40 \pm 0.07$ г/см³ и $P_{кр} = 5.6 \pm 0.4$ кбар, что довольно близко к нашей окончательной оценке, сделанной для 128 атомов.

Использование приближения псевдопотенциала с замороженными электронами кора в расчетах DFT может привести к неправильным результатам при вы-

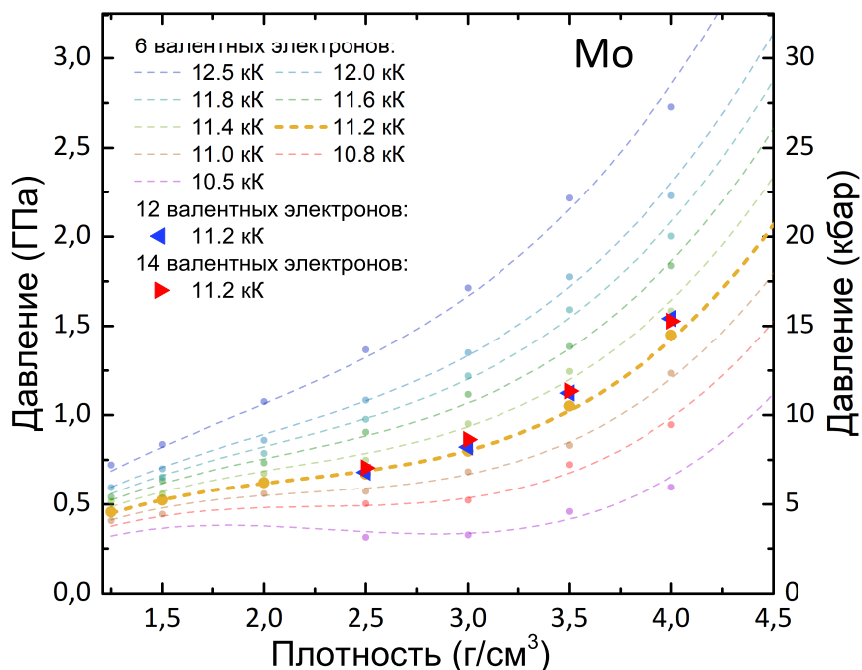


Рис. 3.21. Давление, рассчитанное методом КМД с разными псевдопотенциалами, в зависимости от плотности для молибдена. Сплошные круги — шесть валентных электронов, пунктирные линии — соответствующие аппроксимации. Синие левые треугольники — 12 валентных электронов, красные правые треугольники — 14 валентных электронов.

соких температурах из-за пренебрежения тепловыми возбуждениями электронов кора [26; 210; 211]. В связи с этим, мы обязаны проанализировать ограничения используемого псевдопотенциала путем сравнения с более точными псевдопотенциалами или полноэлектронными расчетами. Мы выполнили прямые КМД-расчеты околоскритической изотермы $T = 11.2$ кК с различными псевдопотенциалами. Результаты представлены на рис. 3.21. Из рисунка видно, что все три PAW псевдопотенциала дают согласованное описание околоскритической изотермы. Мы наблюдаем лишь небольшую разницу менее 1 кбар при плотности 4 г/см³ между псевдопотенциалами с шестью валентными электронами и более точными, и разница становится еще менее значительной при меньших плотностях.

Можно предположить, что наиболее существенное влияние на результаты расчетов оказывает выбор обменно-корреляционного функционала. Мы используем функционал GGA с параметризацией PBE, который не содержит никаких эмпирических подгоночных параметров. Другим неэмпирическим функционалом,

широко используемым в настоящее время в расчетах КМД, является функционал AM05. Технической трудностью, связанной с функционалом AM05, является вопрос сходимости самосогласованного цикла при расчете плотностей ниже нормальной [170]. Очень сложно получить достаточно длинные КМД-траектории при низких плотностях, поэтому мы вынуждены ограничить наш анализ одной изотермой, а не сравнением оценок критических точек. На рис. 3.22 показаны точки КМД, рассчитанные с помощью AM05, вдоль изотермы $T = 11.6$ кК. Как видно из рисунка, AM05 предсказывает более низкое давление, чем PBE при той же температуре. Разница составляет около 5.5 кбар при плотности 4 г/см^3 , но становится менее значительной при меньших плотностях. С другой стороны, изотерма AM05 $T = 11.6$ кК очень близка к изотерме PBE $T = 11.0$ кК, которая, в свою очередь, очень близка к критической, оцененной с использованием PBE ($T_{\text{кр}} = 10.73$ кК). Это означает, что изотерма AM05 $T = 11.6$ кК должна быть очень близка к критической изотерме AM05. Таким образом, мы можем с достаточной уверенностью предположить, что предсказание критической температуры AM05 может быть немного выше, чем предсказание PBE, а критическое давление и плотность AM05 должны быть достаточно близки к оценке PBE. Однако, мы должны подчеркнуть, что эти предположения очень трудно проверить с текущей реализацией AM05.

Здесь и далее критическое давление $P_{\text{кр}} = 4.6$ кбар используется для оценки кривой сосуществования жидкость–газ. Изобара 1 бар и критическая изобара молибдена, полученные методом КМД, представлены на рис. 3.23. Область плавления с данными IEX [76; 139; 145; 171; 173—176] обсуждалась ранее.

Рис. 3.23 показывает, что оценка критической точки молибдена методом КМД в координатах ρ/ρ_0-T близка к предсказаниям Зайделя и Фюке [187], полученным путем субмикросекундного резистивного импульсного нагрева металлических проволочных образцов в сильно несжимаемой среде, где критическая температура рассчитывалась на основе уравнения для спинодали, полученного Скриповым [213]. Очень близкое значение критической температуры и давления

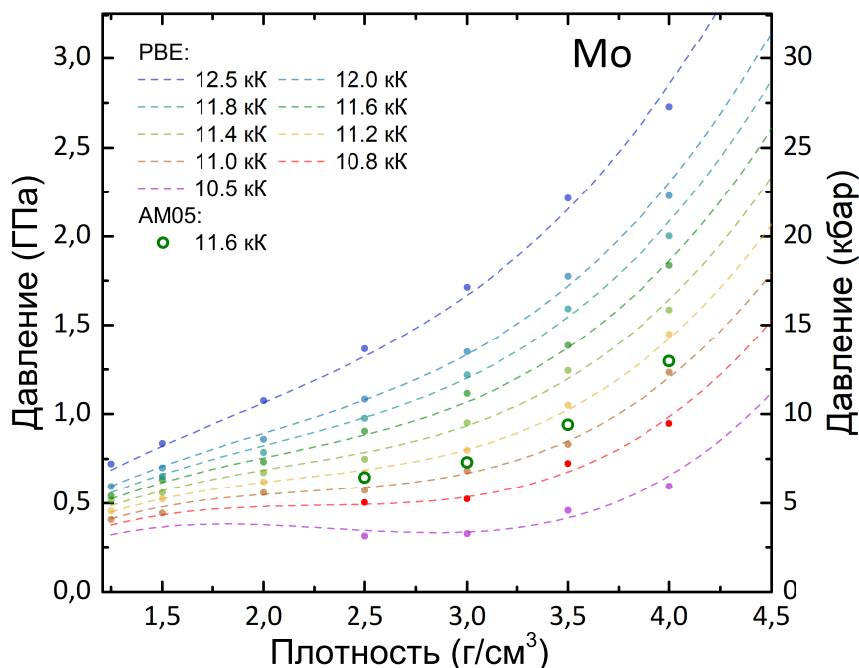


Рис. 3.22. Давление, рассчитанное методом КМД с разными обменно-корреляционными функционалами, в зависимости от плотности для молибдена. Сплошные круги — функционал GGA XC с параметризацией PBE, пунктирные линии — соответствующие аппроксимации. Незакрашенные круги — XC-функционал с параметризацией AM05.

по отношению к нашей оценке было получено Мартынюком [204] ($T_{кр} = 10.78$ кК, $\rho_{кр} = 2.47$ г/см³, $P_{кр} = 6.92$ кбар). Стоит отметить, что все оценки, использующие модель мягких сфер [76; 206; 212], лежат левее нашего значения и недооценивают температуру и плотность по сравнению с экспериментом [130; 187]. Также интересно наблюдать значительные различия в оценке критической точки с помощью модели мягких сфер [212] ($T_{кр} = 8$ кК, $\rho_{кр} = 1.02$ г/см³, $P_{кр} = 9.7$ кбар) и модели Ван-дер-Ваальса [109] ($T_{кр} = 14.59$ кК, $\rho_{кр} = 2.61$ г/см³, $P_{кр} = 11.84$ кбар). В некоторых динамических экспериментальных исследованиях [13] измерялись только температура и давление, а значение оценки критической плотности не приводилось.

3.2.5. Термодинамические коэффициенты

Поскольку были получены первопринципные табличные данные по давлению и температуре вблизи кривой сосуществования жидкость–газ во всем диапа-

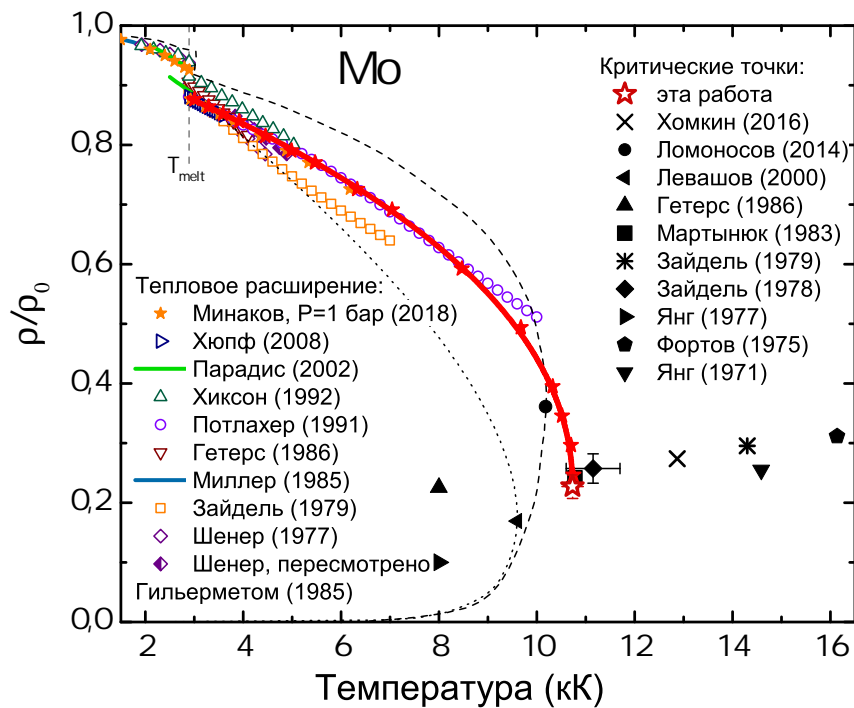


Рис. 3.23. Фазовая диаграмма молибдена при низких плотностях в координатах относительная плотность – температура. Данные КМД: оранжевые звезды — изобара 1 бар, красная линия со звездами — критическая изобара 4.6 кбар. Экспериментальные данные ИЕХ: измерения микросекундного и субмикросекундного импульсного нагрева [76; 139; 145; 174—176] показаны пустыми символами, миллисекундный импульсный нагрев [173] — темно-синяя линия, электростатическая левитация [171] — светло-зеленая линия. УРС Ломоносова [3] — штрих-пунктирная линия. Метод мягких сфер Левашова [206] — пунктирная линия. Оценки критической точки: красная звезда — эта работа; крест — Хомкин [203]; заполненный круг — Фортов и Ломоносов [3], заполненный левый треугольник — Левашов *и др.* [206], заполненный треугольник — Гетерс [76], двойной крест — Зайдель и Китцель [84], заполненный ромб — Зайдель и Фюке [187], правый треугольник — Янг [212], заполненный пятиугольник — Фортов *и др.* [93], заполненный нижний треугольник — Янг и Олдер [109].

зоне температур и плотностей от плавления до критической точки, мы можем исследовать поведение производных термодинамического потенциала. На рис. 3.24 представлен график изохорной и изобарной теплоемкостей как функции температуры, вдоль критической изобары. Изохорная теплоемкость была рассчитана с помощью полученной из КМД внутренней энергии вдоль изохор $C_V = (\partial E / \partial T)_V$. Для получения гладкой функции изобарной теплоемкости $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ мы сначала аппроксимировали температурную зависимость энтальпии $H = E + PV$

при критическом давлении. Используя линейную и экспоненциальную функции, мы получили следующую зависимость:

$$H_T - H_{300} = A_1 + B_1 T + C_1 \exp(D_1 T), \quad (3.2)$$

где $H_{300} = E_{300} + P_{\text{кр}} V_0$, внутренняя энергия при 300 К $E_{300} = -10.933$ кДж/г и $V_0 = 1/\rho_0$, а коэффициенты равны: $A_1 = 15000$ Дж/моль, $B_1 = 38$ Дж/(моль·К), $C_1 = 1312.46813$ Дж/моль, $D_1 = 4.92145 \times 10^{-4}$ К⁻¹. Для C_P мы имеем:

$$C_P = B_1 + C_1 D_1 \exp(D_1 T). \quad (3.3)$$

Как и ожидалось, C_P демонстрирует значительный рост при приближении к критической точке. Представляет интерес немонотонное поведение изохорной теплоемкости. Небольшой диапазон снижения после плавления сменяется заметным ростом при температурах выше 4.5 кК, где C_V возрастает от $2R$ до $7.5R$ (R — универсальная газовая постоянная) вблизи критической температуры. Экспериментальные исследования изохорной теплоемкости жидких металлов обычно ограничиваются металлами с низкой температурой плавления [214—217]. Также можно отметить оценку зависимости C_V от температуры для жидкого кобальта Гесса и др. [218], полученную с использованием экспериментальной изобарной теплоемкости, коэффициента объемного расширения и скорости звука. Экспериментальные зависимости обычно ограничены температурой кипения и предсказывают уменьшение C_V с температурой в жидких металлах.

Мы также рассчитали параметр Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ вдоль критической изобары. Рис. 3.25 показывает γ как функцию относительной плотности ρ/ρ_0 в жидком Мо. Мы аппроксимировали рассчитанные точки полиномиальной зависимостью

$$\gamma = A_2(\rho/\rho_0)^3 + B_2(\rho/\rho_0)^2 + C_2(\rho/\rho_0) + D_2, \quad (3.4)$$

где $A_2 = 3.16925$, $B_2 = -2.25931$, $C_2 = 1.66191$, $D_2 = 0.00616$.

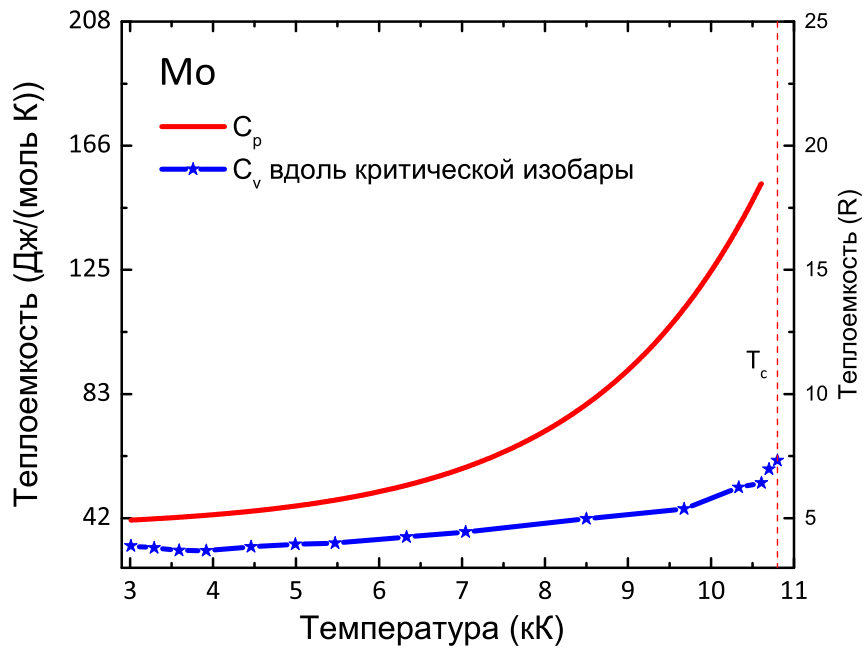


Рис. 3.24. Изохорная и изобарная теплоемкость в зависимости от температуры вдоль критической изобары в жидком Мо.

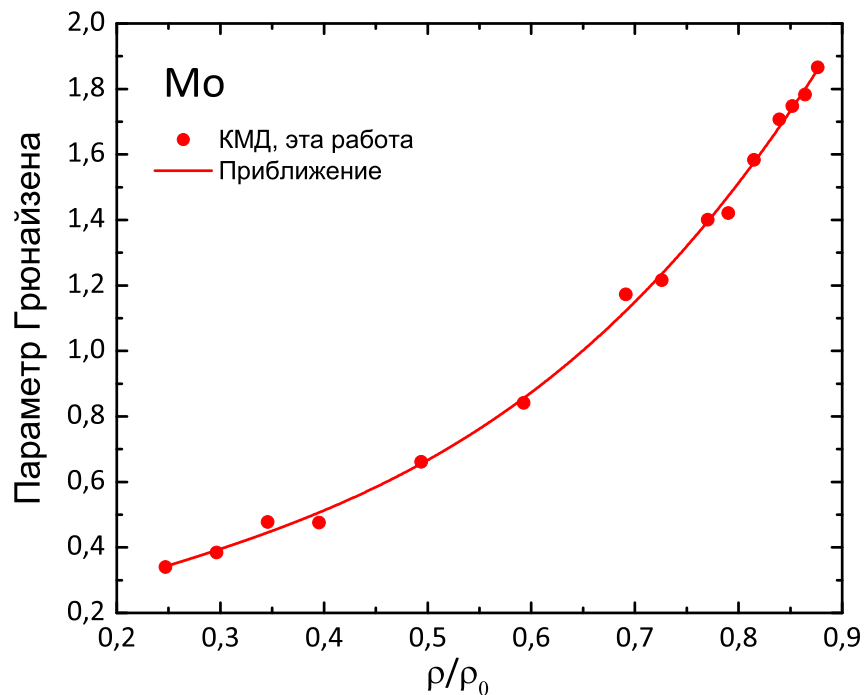


Рис. 3.25. Параметр Грюнайзена в зависимости от относительной плотности вдоль критической изобары в жидком Мо. Кружки — результаты расчета, красная кривая — аппроксимирующая функция.

Как видно, параметр Грюнайзена демонстрирует нелинейную зависимость от плотности и достигает значения 0.35 в критической точке, что ниже преде-

ла идеального газа $\gamma = 2/3$. Этот результат согласуется с экспериментальными работами по импульсному изохорному нагреву золота [219], алюминия [220] и свинца [221]. А.Д. Рахель [220] показал, что это указывает на сильное кулоновское взаимодействие между частицами жидкого металла, другими словами, на состояние сильнонеидеальной плазмы.

Коэффициент теплового расширения связан с параметром Грюнайзена γ , изобарной теплоемкостью C_p и скоростью звука c_s выражением [222]:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\gamma \rho C_p}{c_s^2}. \quad (3.5)$$

Таким образом, мы имеем возможность проверить согласованность вычисленных производных путем сравнения с экспериментальными данными Хиксона [174] по скорости звука. Использование этого соотношения в качестве критерия самосогласованности между экспериментами по ударно-волновому и изобарическому расширению было предложено И.В. Ломоносовым [223]. Для получения зависимости скорости звука от плотности вдоль критической изобары мы использовали аппроксимирующие функции (3.3, 3.4), представленные выше. Соответствующая кривая представлена на рис. 3.26. Как хорошо видно из рисунка, наша кривая находится в отличном согласии с экспериментальными данными.

Результаты КМД расчетов по описанию изобарического расширения в твердом и жидком состоянии и зависимость удельной энтальпии от температуры молибдена приведены в работе [40]. В работе [42] также при помощи КМД представлено описание ударного сжатия пористых образцов и последующего изоэнтропического расширения, приведены параметры критической точки и термодинамические коэффициенты молибдена. Также в работе [42] приведено табличное УРС жидкого молибдена на основе КМД расчетов.

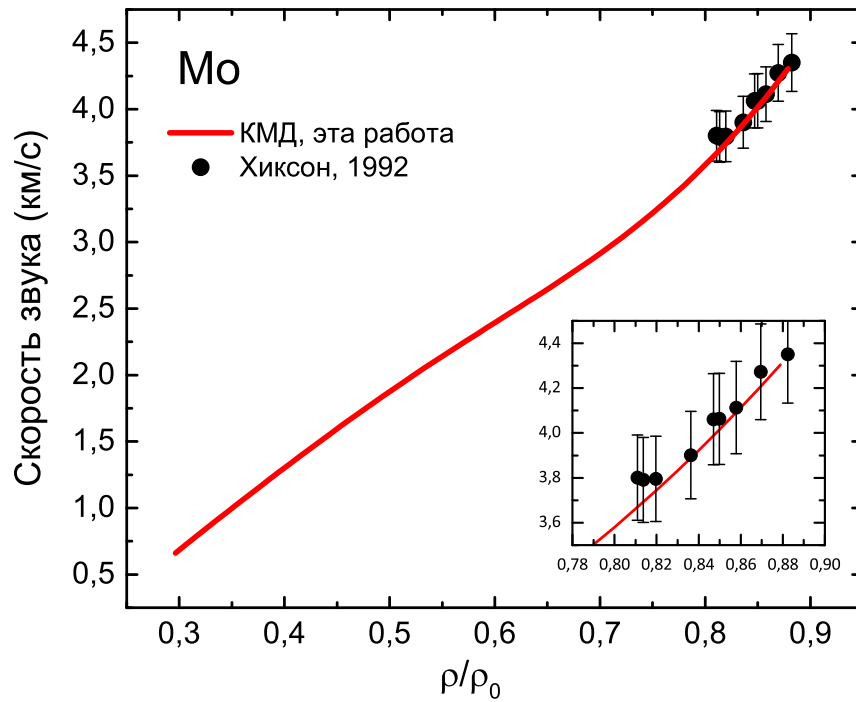


Рис. 3.26. Скорость звука в жидком Mo. Красная кривая — рассчитанная зависимость вдоль критической изобары $P_{кр} = 4.6$ кбар согласно КМД. Черные кружки — экспериментальные измерения [174] при давлении 2 кбар.

3.3. Цирконий

3.3.1. Параметры моделирования

Для циркония использовался PAW потенциал с 12 валентными электронами и радиусом коора $r_c = 1.32 \text{ \AA}$. Для циркония, так же как для вольфрама и молибдена, была тщательно проверена сходимость расчетов по давлению и энергии для твердого и жидкого состояний при различных плотностях и температурах путем варьирования сетки по \mathbf{k} -точкам и количества атомов (таблица A.4). Для адекватного описания теплофизических свойств циркония необходимо использовать 250 атомов в суперъячейке с одной \mathbf{k} -точкой Балдереша [160] в твердой фазе и не менее 128 атомов в жидкой. Для достижения сходимости как по энергии, так и по давлению энергия базисных функций (плоских волн) была ограничена значением 400 эВ. Для кристаллического Zr моделируется 250 атомов, первоначально расположенных в структуре ГПУ для α -фазы и в идеальной решетке ОЦК для β -фазы, с периодическими граничными условиями. Моделирование жидкой фазы начинается с неупорядоченного состояния. Поскольку давление сильно флуктуирует в процессе расчета, каждое термодинамическое состояние моделировалось не менее чем в течение 3000 шагов после выхода системы на равновесие, а стандартная ошибка рассчитанного среднего давления оценивалась в 1 кбар. В данной работе мы не определяем температуру плавления исследуемого металла, а используем справочное значение для циркония $T_{\text{плав}} = 2128 \text{ К}$ [120].

Равновесная плотность при $T = 300 \text{ К}$ была определена путем прямого КМД-расчета точек на изотерме 300 К и экстраполяцией полученного отношения к нулевому давлению. Для расчета свойств твердого циркония при 300 К была использована гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка, соответствующая α -фазе циркония.

Использование XC-функционала GGA-PBE дает плотность кристаллического циркония при нормальных условиях $\rho_0^{PBE} = 6.455 \text{ г/см}^3$, в то время как экспериментальное значение [120] составляет $\rho_0^{\text{эксп}} = 6.506 \text{ г/см}^3$; разница составляет

менее 1%. Для сравнения, плотность на холодной кривой (при $T = 0$ и $P = 0$) для GGA-PBE составляет $\rho_{T=0}^{PBE} = 6.47$ г/см³, для AM05 [122] — $\rho_{T=0}^{AM} = 6.716$ г/см³, а для LDA-CA [121] — $\rho_{T=0}^{CA} = 6.9$ г/см³.

3.3.2. Интерпретация экспериментов по импульсному нагреву проводников

Для жидкого циркония имеется ряд экспериментальных данных по IEX: с измерениями зависимости плотности от температуры [224; 225], с измерениями удельной энтальпии [226], а также транспортных и оптических свойств [227—229].

Для циркония есть также данные, полученные методом ESL [230—233]. В работе [230] образец нагревался излучением, исходящим от двух CO₂-лазеров. Эти измерения ограничены температурой около 2500 К.

Плотность жидкого циркония при температуре плавления, измеренная разными авторами, отличается почти на 10%. Разница в оценках наклона кривой теплового расширения почти двукратная. Доступны лишь несколько экспериментальных измерений для температур выше 2500 К.

Экспериментальное значение давления при измерениях изобарического расширения (IEX) обычно сравнимо с абсолютной вычислительной ошибкой расчета из-за флуктуаций давления во время моделирования. Увеличение числа атомов в моделировании для уменьшения флуктуаций приводит к нелинейному увеличению вычислительных затрат [124; 172]. Поэтому, чтобы уменьшить влияние погрешности расчета и иметь возможность построить кривую IEX при заданном давлении с высокой точностью, по аналогии с расчетами для Mo мы выполняем для Zr серию расчетов вдоль изохор в жидкой фазе и вдоль изотерм в твердой фазе. Затем рассчитанные точки аппроксимируются квадратичным полиномом или линейной зависимостью, а для построения изобары используются полученные соотношения.

На рис. 3.27 представлены наши расчеты и имеющиеся экспериментальные данные по изобарическому расширению циркония в области плавления. Резуль-

таты расчетов и измерений плотности сравниваются в относительных единицах, поскольку расчетная плотность при нормальных условиях несколько отличается от экспериментального значения. Для наших данных мы используем рассчитанную методом КМД плотность при нормальных условиях $\rho_0 \equiv \rho_0^{PBE} = 6.455 \text{ г/см}^3$.

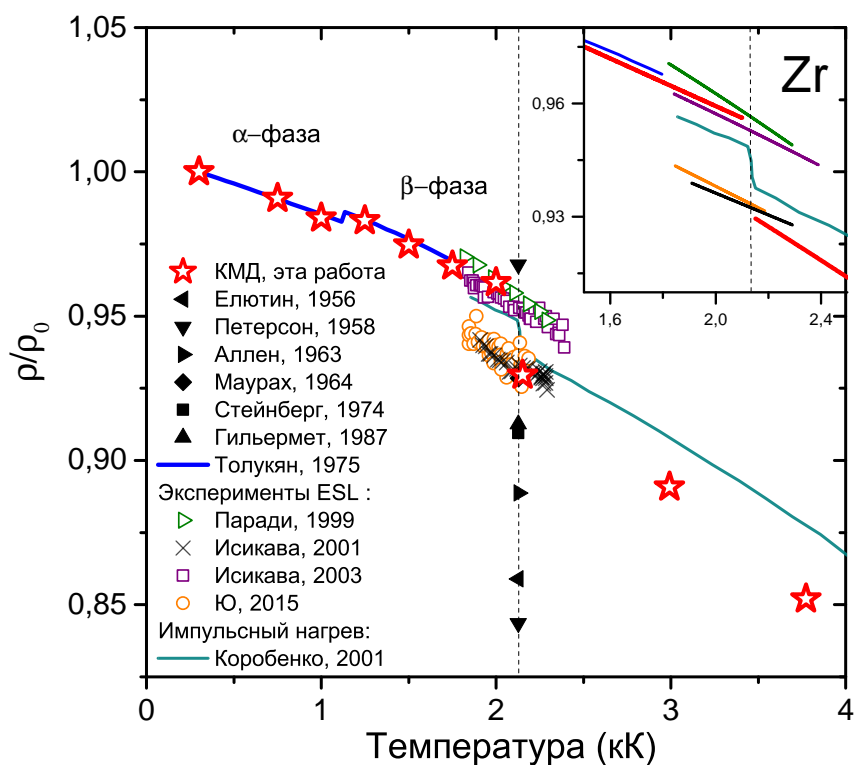


Рис. 3.27. Фазовая диаграмма циркония при низких плотностях. Символы в виде звезд – данные КМД. Экспериментальные данные: плотность расплава [234—238] показана закрашенными черными символами; данные ESL из работ [230—232] показаны пустыми символами, из работы [233] — косыми крестиками; измерения методом ИЕХ [224] — бирюзовой линией. На вставке более подробно рассматривается область 1.5–2.5 кК; данные представлены аппроксимирующими кривыми, цвета совпадают с соответствующими цветами символов.

Как видно из рисунка, расчеты в твердой α и β фазах прекрасно согласуются с данными справочника Толукяна и др. [239], в котором представлена компиляция многочисленных экспериментов для твердого Zr до 1800 К. При более высоких температурах имеются данные ESL измерений для β -Zr. Наклон нашей кривой соответствует данным Исикавы и др. [231], полученным с помощью ESL и подтвержденным расчетами по модели твердых сфер [240]. Наши расчеты подтверждают

величину плотности кристаллического Zr при температуре плавления, измеренную методом электростатической левитации Исикавой *и др.* [231], а также более ранние измерения Паради и Рима [230].

Экспериментальные данные по плотности расплавленного Zr из следующих ранних работ показаны на рис. 3.27: Елютин, Петерсон *и др.* [234], Аллен [235], Маурах *и др.* [236], Стейнберг [237] и Гильермет [238]. Как видно из рисунка, разброс данных очень значителен. Примечательно огромное падение плотности с 6.31 до 5.5 г/см³ при плавлении, о котором сообщает Петерсон *и др.*.

Между тем, плотность жидкого Zr в точке плавления по данным КМД хорошо согласуется с результатами экспериментов по электростатической левитации Исикавы *и др.* [233] и Ю *и др.* [232], где Zr находился в метастабильной переохлажденной и стабильной жидкой фазе. Как видно из графика, последние экспериментальные данные Ю *и др.* имеют некоторый разброс, и ошибка в измерении плотности жидкого циркония была оценена как $\pm 1.1\%$. Тем не менее, наклон линейной аппроксимации экспериментальных данных [232] соответствует нашему наклону кривой теплового расширения жидкого Zr.

Эксперимент Коробенко и Савватимского по импульсному нагреву [224] является единственным высокотемпературным измерением плотности–температуры, доступным для Zr. Наклон кривой теплового расширения КМД в твердой фазе согласуется с результатами этого эксперимента, но в жидкой фазе наблюдается отклонение. Плотность твердого Zr в точке плавления в этом эксперименте ниже, чем в ранее рассмотренных работах, но плотность жидкости самая высокая. КМД также предсказывает более низкую плотность жидкости при той же температуре. Изгибные деформации, трудно обнаруживаемые на узких теневых изображениях проволоки, могли бы быть причиной более низкого значения объема жидкости, определяемого в эксперименте. Однако авторы указывают, что изгибные деформации незначительны в экспериментальных условиях и для данной скорости нагрева.

3.3.3. Энтальпия при $P \approx 1$ бар

Другим теплофизическим параметром, доступным в экспериментах по динамическому нагреву, является энтальпия. Поскольку температура и энтальпия могут быть измерены одновременно как функция времени, можно получить зависимость энтальпии как функцию температуры [151; 241]. Изменение энтальпии вдоль нулевой изобары $\Delta H \equiv H_T - H_{300} = E_T - E_{300}$ при заданной температуре T и 300 К извлекается непосредственно из КМД расчетов, где E_T и E_{300} — соответствующие внутренние энергии системы.

Результаты наших КМД расчетов молярной энтальпии в зависимости от температуры представлены на рис. 3.28 вместе со справочными и экспериментальными данными.

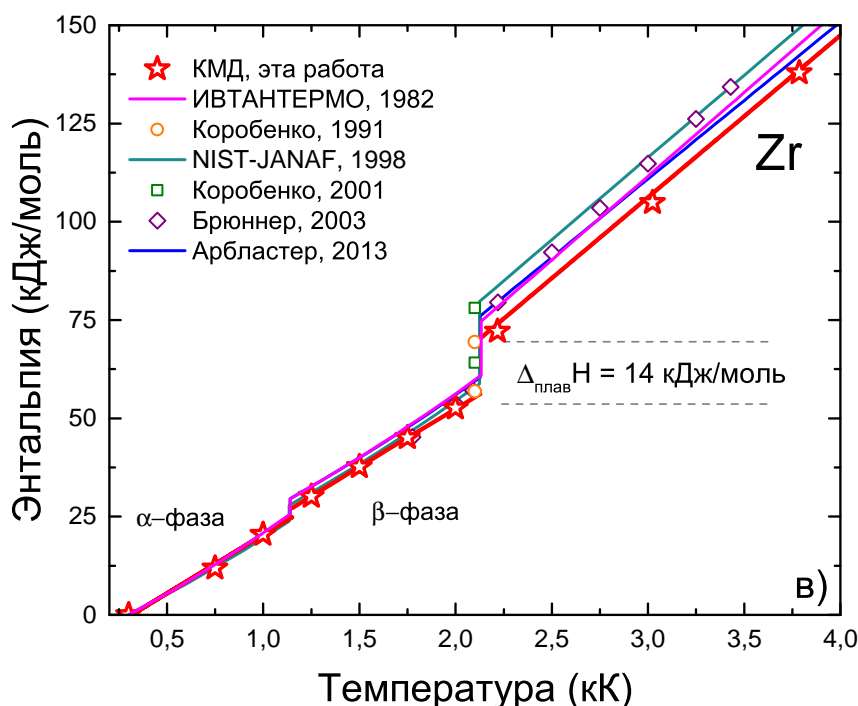


Рис. 3.28. Молярная энтальпия в зависимости от температуры для циркония. Символы в виде звезд — данные КМД. Линейные аппроксимации для КМД точек в диапазонах 300–1000, 1250–2000 и 2150–3770 К показаны красными пунктирными линиями и экстраполированы на более высокие и более низкие температуры. Бирюзовая линия — зависимость из термохимической таблицы NIST [242], синяя линия — приближение из обзора Арблестера [243], розовая линия — приближение из справочника ИВТАНТЕРМО [149]. Другие экспериментальные данные [229; 244; 245] показаны символами.

В недавнем обзоре по цирконию Арбластер [243] привел эмпирические зависимости между энтальпией и температурой, основанные на экспериментальных данных для α , β и жидкой фазы. Выше 273.15 К и до температуры α - β перехода использовались измерения энтальпии Дугласа и Виктора [246] (373–1124 К) после корректировки по Международной температурной шкале 1990 года (ITS-90 является приближением термодинамической температурной шкалы, которая облегчает сопоставимость и совместимость температурных измерений на международном уровне). Вблизи плавления измерения удельной теплоты Цезаряна и Ригини [247] (1500–2100К), а также Петровой *и др.* [248] (1200–2100 К) были объединены с измерениями энтальпии методом капельной калориметрии Рёснера-Куна *и др.* [249] (1821–2105 К). Данные справочника ИВТАНТЕРМО [149; 179] для твердого Zr очень близки к данным Арбластера [243]. Термохимическая таблица NIST [242] содержит аппроксимации семи исследований энтальпии [246; 250–255] между 300 К и 1135 К и еще четырех [246; 251; 252; 254] в диапазоне температур 1135–2125 К.

Наши расчеты прекрасно согласуются со всеми справочными данными в α -фазе, в то время как для β -Zr наблюдается лучшее согласие между нашими данными и приближением NIST, а также измерениями Бруннера *и др.* [229].

В точке плавления имеются два набора данных, полученных методом импульсного нагрева электрическим током Коробенко и его коллегами. В более поздней работе [244] при скорости нагрева 3×10^8 К/с молярная энтальпия твердого и жидкого циркония составила, соответственно, 64.1 и 78.1 кДж/моль, в то время как в более ранней работе [245] со скоростью нагрева 2×10^7 К/с молярная энтальпия твердого и жидкого циркония составила соответственно 56.8 и 69.4 кДж/моль, что находится в отличном согласии с нашими результатами. Следует отметить, что в работе [244] были проведены эксперименты с циркониевыми фольгами, в то время как в работе [245] использовались циркониевые проволоки.

В жидкой фазе циркония разница между экспериментальными и справочными данными по энтальпии и результатами КМД более заметна. В термохимической

таблице NIST [242] нет исследований энтальпии, охватывающих область жидкости, поэтому постоянное значение $C_p = 41.84$ Дж/(моль·К) предполагается для области 2125–5500 К. В обзоре Арбластера [243] измерения энтальпии методом капельной калориметрии Боннелла [256] (2232–3046 К), Каца *и др.* [257] и Циня *и др.* [258] (2027–2901 К) были отдельно аппроксимированы линейной функцией для жидкой фазы. Данные Бруннера *и др.* [229] для энтальпии жидкого Zr, полученные методом электрического импульсного нагрева, имеют самый крутой наклон.

Как видно из рис. 3.28, наклон нашей кривой для молярной энтальпии в жидкой фазе аналогичен справочным данным. Изобарная теплоемкость в жидком Zr согласно КМД составляет 40.5 Дж/(моль·К), в то время как Арбластер представил значение 39.92, ИВТАНТЕРМО — 42.6, а NIST — 41.84 Дж/(моль·К). Но в целом результаты расчета лежат ниже справочных данных, что обусловлено разницей в оценке теплоты плавления. Методом КМД получено значение теплоты плавления циркония $\Delta_{\text{плав}}H \approx 14$ кДж/моль, в то время как экспериментальные оценки, полученные методом быстрого импульсного нагрева [229; 244; 245] и капельной калориметрией [249; 257; 259] лежат в диапазоне 12.8–21.5 кДж/моль. Таким образом, наши расчеты предсказывают низкое значение энтальпии плавления.

График зависимости молярной энтальпии от относительной плотности показан на рис. 3.29. Приведены только данные по импульсному электрическому нагреву, полученные Гетерсом [76] и Коробенко *и др.* [226]. Имеющиеся экспериментальные данные заметно противоречат друг другу и нашим КМД расчетам в жидкой фазе. Но в твердой фазе имеется хорошее согласие наших данных с измерениями Коробенко.

Поскольку расчеты методом КМД предсказывают значительное изменение объема при плавлении — около 2.6%, в дополнение к довольно низкому значению расчетной энтальпии плавления (≈ 14 кДж/моль), наклон кривой плавления при $P = 0$ получается достаточно большим, $dT_{\text{плав}}/dP = 60$ К/ГПа, вопреки экспериментам с подогреваемыми алмазными наковальнями [260—262], в которых

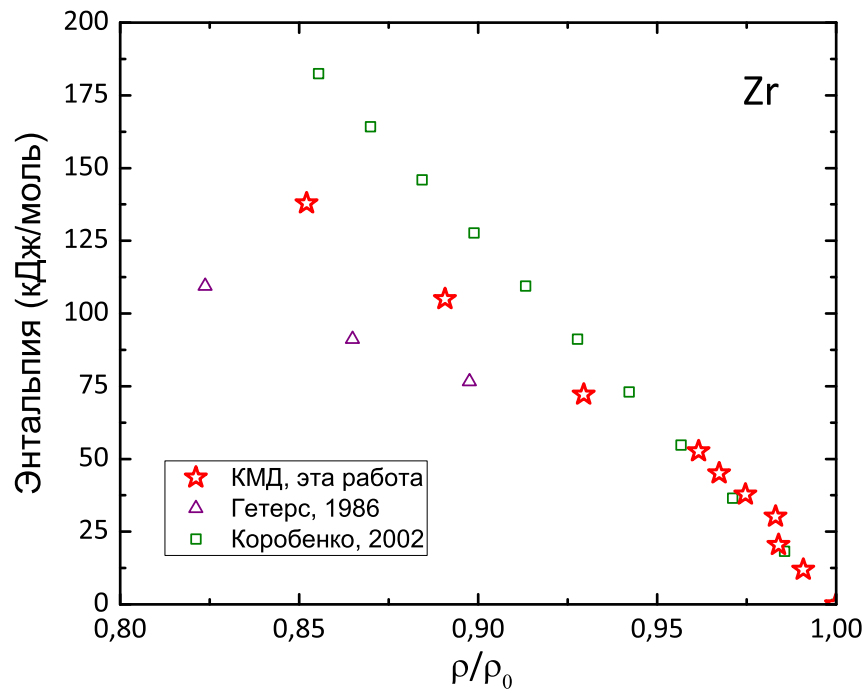


Рис. 3.29. Молярная энтальпия в зависимости от относительной плотности для Zr. Символы в виде звезд — данные КМД. Измерения в экспериментах по импульсному нагреву [76; 226] показаны пустыми символами.

было получено значение 24–28 К/ГПа. Однако следует отметить, что результаты подобных экспериментов зачастую со временем пересматриваются в сторону увеличения наклона кривой плавления [201].

3.3.4. Оценка критических параметров

В ходе данной работы была рассчитана подробная сетка изохор и изотерм в диапазоне плотностей от 1.25 до 6 г/см³ и температур от 2.5 до 18 кК с целью получения табличного первопринципного уравнения состояния жидкого циркония в околокритической и сверхкритической областях. Отметим, что из-за необходимости учета значительного числа валентных электронов циркония в расчетах DFT и моделировании длинных траекторий КМД для больших (с точки зрения квантовых расчетов) разреженных систем, содержащих более 100 атомов, каждый такой расчет занимает несколько дней на суперкомпьютере.

Рассчитанные нами зависимости давления от температуры вдоль изохор Zr в жидкой фазе для плотностей от 6 до 1.25 г/см³ показаны на рис. 3.30. Полученные зависимости были аппроксимированы квадратичными полиномами. Область критической точки на графике 3.30 можно определить по пересечению аппроксимирующих кривых для изохор. Затем выполняется более точный анализ путем исследования поведения сверхкритических изотерм, как показано на рис. 3.31.

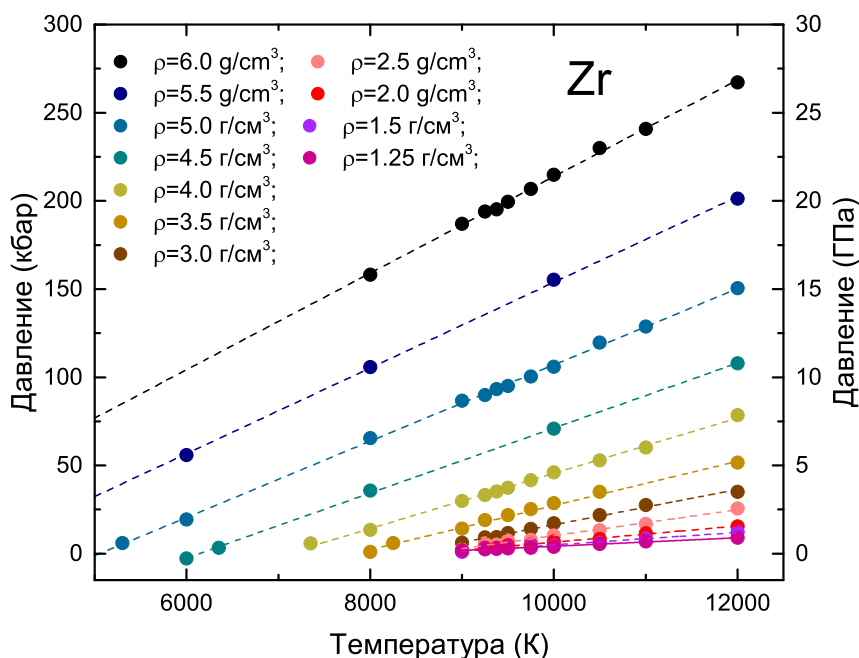


Рис. 3.30. Давление, рассчитанное методом КМД, в зависимости от температуры вдоль изохор для жидкого циркония. Линии представляют собой квадратичные полиномиальные аппроксимации для изохор (каждой плотности соответствует свой цвет).

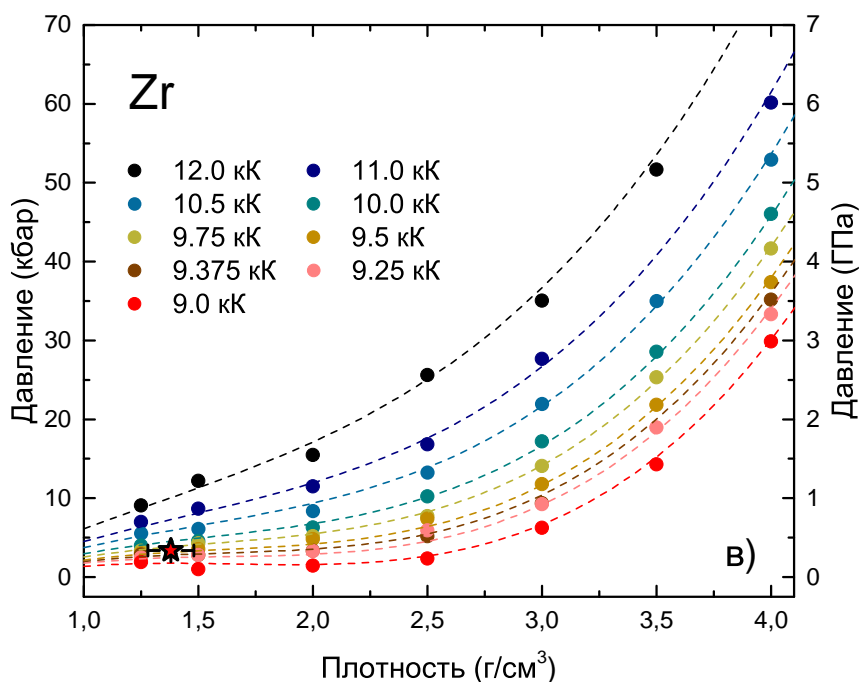


Рис. 3.31. Давление, рассчитанное методом КМД, в зависимости от плотности вдоль изотерм для циркония. Пунктирные линии — аппроксимации изотерм кубическими полиномами, рассчитанные с использованием аппроксимаций для изохор. Оценка критической точки с погрешностью показана в виде красной звезды с черной окантовкой.

Так как предварительный анализ изохор позволил локализовать область критической точки Zr в районе 9 кК, далее была рассчитана подробная сетка сверхкритических изотерм с температурами от 12 кК до 9 кК в диапазоне плотностей от 6 до 1.25 г/см³. Как было описано ранее, для получения гладких изотермических кривых и оценки критических параметров и их погрешностей изотермы были аппроксимированы кубическими полиномами с использованием аппроксимирующих выражений для изохор. Оценка параметров критической точки и соответствующих погрешностей была выполнена с помощью дополнительного моделирования методом Монте-Карло по аналогии с рассмотренными выше металлами. Это дало следующие параметры критической точки для циркония: $T_{кр} = 9.4 \pm 0.1$ кК, $\rho_{кр} = 1.4 \pm 0.1$ г/см³ и $P_{кр} = 3.4 \pm 0.4$ кбар. Критический фактор сжимаемости был оценен как $Z_{кр} = P_{кр}\mu/\rho RT_{кр} = 0.28 \pm 0.04$.

Оценки критических параметров циркония различными методами представлены в статьях [91; 202; 203], также можно отметить подробный обзор С.В. Онуф-

риева [263]. Доступные оценки критических параметров для циркония собраны в таблице A.5 Приложения A. Как следует из представленной таблицы, имеющиеся оценки критических параметров для циркония варьируются от 8.65 до 16.25 кК по температуре и от 0.84 до 2.24 г/см³ по плотности [90; 91; 93; 94; 96; 107; 137; 202; 263—265]. Оценки Осе [264] и Фортова [93] дают, соответственно, самое низкое и самое высокое значение температуры, а законы подобия [94] дают самую высокую критическую плотность.

В дальнейшем рассчитанное критическое давление $P_{кр} = 3.4$ кбар используется для оценки кривой сосуществования жидкости и газа. Критическая изобара рассчитывалась с помощью квадратичных аппроксимаций КМД изохор. Она представлена на рис. 3.32 в координатах ρ/ρ_0-T . Точки на изохорах, соответствующие критическому давлению, показаны красными звездами. Соответствующая зависимость $T(\rho/\rho_0)$ вдоль критической изобары была аппроксимирована кубическим полиномом и показана на графике сплошной красной линией. Область вблизи плавления с экспериментальными данными по изобарическому расширению [224; 230—238; 259] обсуждалась в разделе 3.3.2.

Наша оценка критической точки циркония, а также оценки других авторов показаны на рис. 3.32. Как видно из графика, полученная нами критическая точка близка к оценке, сделанной М.М. Мартынюком [96] по правилу Гульдберга [100] из принципов подобия ($T_{кр} = 9.73$ кК, $\rho_{кр} = 1.57$ г/см³). Очень близкое значение критической температуры предсказал Е.М. Апфельбаум [94] ($T_{кр} = 9.66$ кК, $\rho_{кр} = 2.24$ г/см³, $P_{кр} = 6.76$ кбар) из законов подобия. Интересно отметить существенные различия в оценках критической точки этим методом [94] и методом линейной зависимости параметров критической и единичной линии сжимаемости (Zeno-line) [137] ($T_{кр} = 15.2$ кК, $\rho_{кр} = 1.0$ г/см³, $P_{кр} = 0.43$ кбар), выполненными одним и тем же автором. Кроме того, близкое значение критической плотности предсказали А.Л. Хомкин [266] из УРС, основанном на энергии когезии, С.В. Онуфриев [263] на основе подобия теплового расширения и И.В. Ломоносов [267] с помощью широкодиапазонного полуэмпирического УРС. Стоит отме-

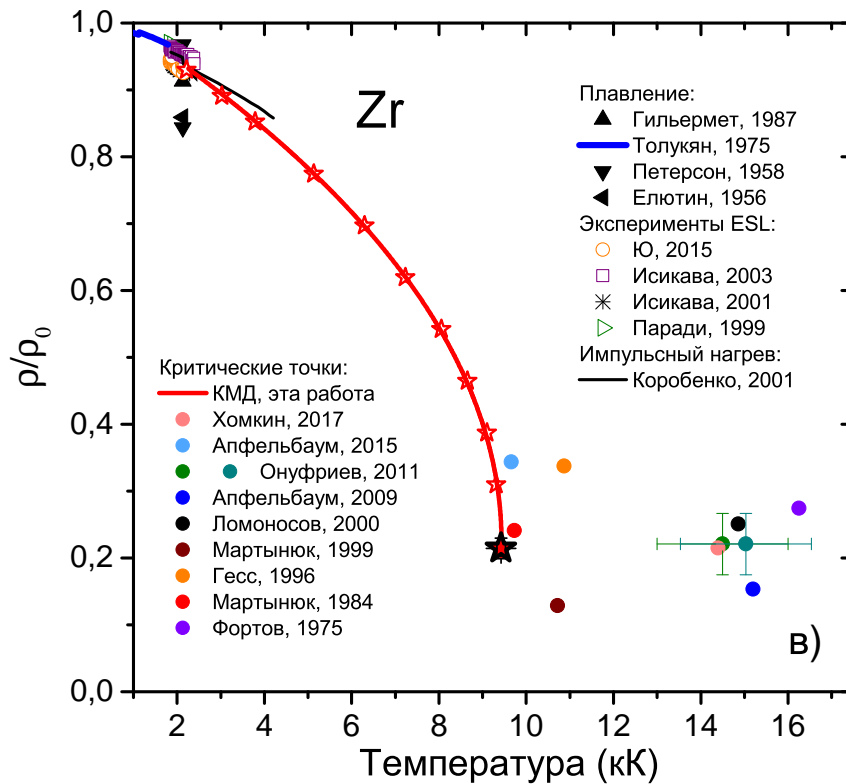


Рис. 3.32. Фазовая диаграмма циркония при низких плотностях в координатах относительная плотность – температура. Данные КМД: красная линия со звездами — критическая изобара 3.4 кбар; красная звезда с черной окантовкой — критическая точка. Оценки критической точки в виде кружков: розовый — Хомкин [266]; голубой и синий — Апфельбаум [94; 137], зеленый и бирюзовый — Онуфриев [263], черный — Ломоносов [267], коричневый и красный — Мартынюк [90; 96], оранжевый — Гесс [202], фиолетовый — Фортов [103].

тить, что наше значение критической температуры ниже большинства остальных оценок.

3.3.5. Термодинамические коэффициенты

Из первопринципных табличных данных УРС во всем диапазоне температур и плотностей от плавления до критической точки можно получить термодинамические коэффициенты или вторые производные термодинамического потенциала. Зависимость изохорной и изобарной теплоемкостей от температуры вдоль критической изобары показана на рис. 3.33. Изохорная теплоемкость была рассчитана с использованием полученной из КМД внутренней энергии вдоль изохо-
 $C_V = (\partial E / \partial T)_V$. Температурная зависимость энтальпии $H = E + PV$ при

критическом давлении была аппроксимирована для получения гладкой функции изобарной теплоемкости $C_P = (\partial H/\partial T)_P$.

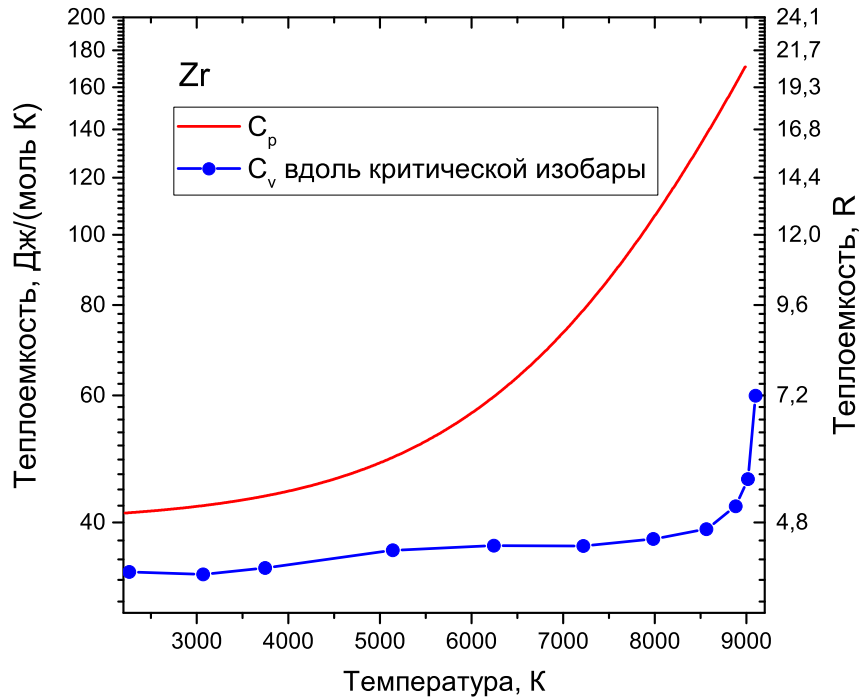


Рис. 3.33. Изохорная и изобарная теплоемкость в зависимости от температуры вдоль критической изобары в жидком Zr.

Аппроксимация для изменения энтальпии была получена с использованием линейной и экспоненциальной функций для диапазона температур $T_{\text{плав}} = 2128 \leq T \leq 9000$ К:

$$H_T - H_{300} = A + BT + C \exp(DT), \quad (3.6)$$

где $H_{300} = E_{300} + P_{\text{кр}}V_0$ измеряется в Дж/моль, внутренняя энергия из КМД при 300 К равна $E_{300} = -0.817 \times 10^6$ Дж/моль и $V_0 = 1/\rho_0$. Коэффициенты составляют $A = 14000$ Дж/моль, $B = 40$ Дж/(моль·К), $C = 237.336$ Дж/моль и $D = -6.891 \times 10^{-4}$ К $^{-1}$.

Таким образом, для C_P мы имеем:

$$C_P = B + CD \exp(DT), \quad (3.7)$$

где C_P — в Дж/(моль·К).

C_P показывает значительное увеличение по мере приближения к критической точке, а C_V возрастает с $4.1R$ до $7.2R$. Такие высокие значения теплоемкости определяются сильным межчастичным взаимодействием и электронными возбуждениями. Экспериментальные результаты для жидких металлов обычно ограничены по температуре точкой кипения и предсказывают уменьшение C_V с температурой. Однако современные теоретические [268; 269] и экспериментальные [270] исследования изохорной теплоемкости вблизи критической точки для инертных газов предсказывают значительное увеличение или даже расхождение в критической точке.

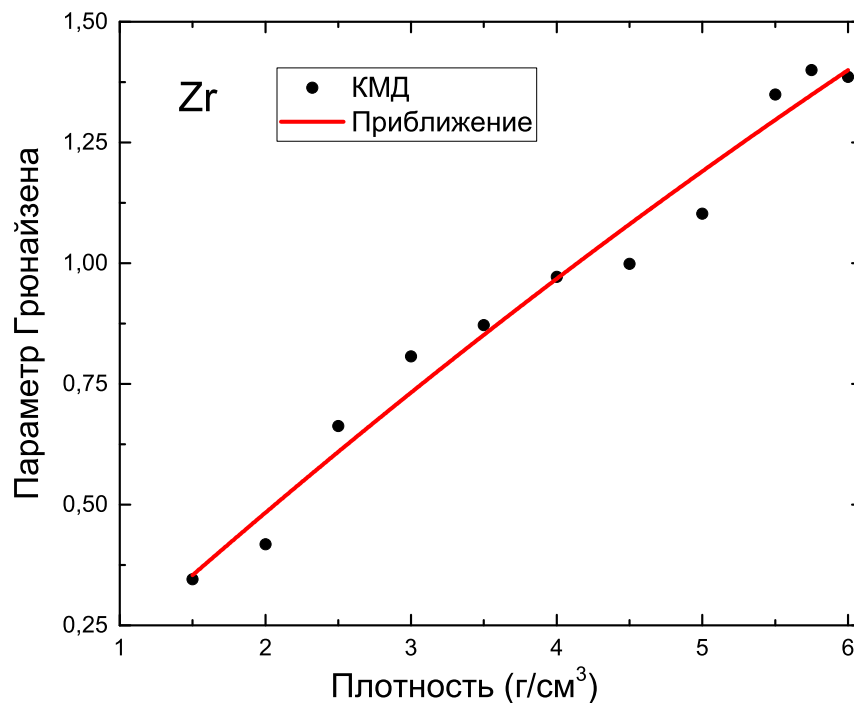


Рис. 3.34. Параметр Грюнайзена в зависимости от относительной плотности вдоль критической изобары в жидком Zr.

Также был рассчитан параметр Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ вдоль критической изобары жидкого Zr, который показан как функция относительной плотности ρ/ρ_0 на рис. 3.34. Параметр Грюнайзена достигает значения 0.35 в критической точке, что ниже предела идеального газа $\gamma = 2/3$, и нелинейно зависит от плотности.

Аппроксимирующие функции для зависимостей $T(\rho/\rho_0)$, $C_p(T)$ и $\gamma(\rho/\rho_0)$ и формула (3.5) использовались для исследования зависимостей скорости звука от температуры и плотности в жидком цирконии вдоль критической изобары. Соответствующие кривые представлены на рис. 3.35. К сожалению, экспериментальные данные для Zr по скорости звука в этом диапазоне температур и плотностей отсутствуют, но есть оценка скорости звука при температуре плавления, полученная Блэрсом и др. [91] по закону подобия через связь с параметром $(RT_{\text{плав}}/\mu)^{0.5}$, где R — газовая постоянная, $T_{\text{плав}}$ — температура плавления, μ — молярная масса. Как видно из рис. 3.35(а), наблюдается хорошее согласие нашего расчета и приведенной в работе [91] оценки.

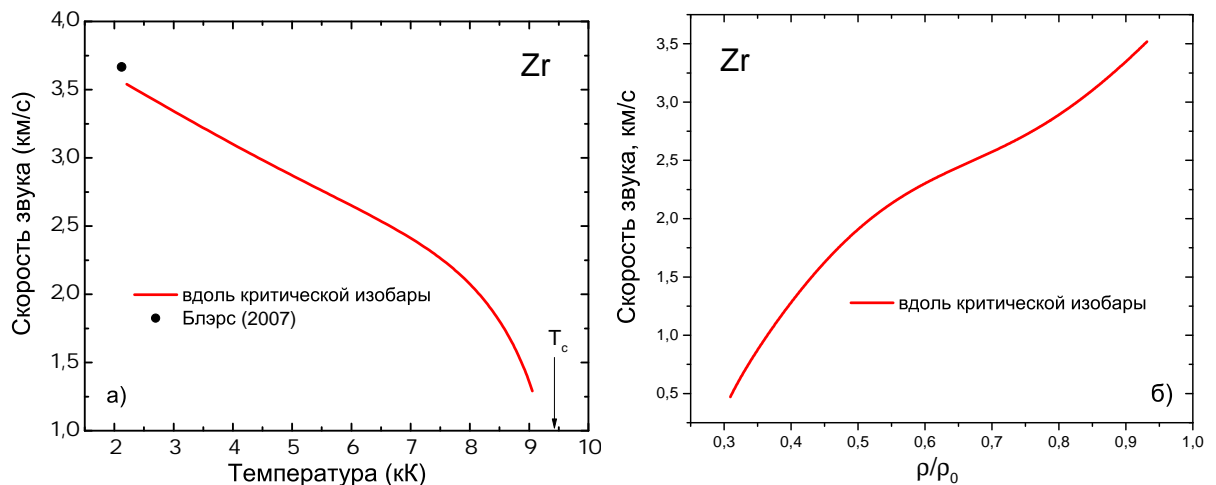


Рис. 3.35. Скорость звука вдоль критической изобары в жидком Zr: (а) в зависимости от температуры; (б) в зависимости от плотности. Черный кружок — оценка Блэрса [91].

Результаты КМД расчетов по описанию изобарического расширения в твердом и жидком состоянии и зависимость удельной энтальпии от температуры и плотности циркония представлены в работах [41] и [44].

Заключение

В диссертации были получены следующие основные результаты:

1. Изучено влияние параметров моделирования на результаты и точность расчета термодинамических свойств W, Mo и Zr методом квантовой молекулярной динамики.
2. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно-сжатых сплошных и пористых образцов W и Mo методом квантовой молекулярной динамики.
3. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментов по изобарическому расширению для W, Mo и Zr методом квантовой молекулярной динамики.
4. Построены температурные зависимости удельной энтальпии вдоль изобары нормального давления в окрестности точки плавления для W, Mo и Zr.
5. Рассчитаны зависимости изохорной и изобарной теплоемкости, параметра Грюнайзена и скорости звука от температуры и плотности для плотной плазмы Mo и Zr на основе аппроксимаций данных квантовых молекулярно-динамических расчетов.
6. Предложен метод оценки критических параметров и их погрешностей последовательным приближением сверхкритическими изотермами на основе результатов квантовых молекулярно-динамических расчетов.
7. Получены оценки критических параметров для W, Mo и Zr на основе результатов расчетов методом квантовой молекулярной динамики.

Материалы диссертации опубликованы в работах [39—44].

Список литературы

1. Physics of High-Energy Density. Proceedings of the International School of Physics, Enrico Fermi, Varenna, Italy, 14th–26th July 1969. Course XLVIII. — 1971, 1971.
2. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — Рипол Классик, 2013.
3. *Фортов В. Е., Ломоносов И. В.* Я. Б. Зельдович и проблемы уравнений состояния вещества в экстремальных условиях // Успехи физических наук. — 2014. — Т. 184, № 3. — С. 231—245.
4. *Bogdanova Y. A., Gubin S. A., Maklashova I. V.* Radial Distribution Functions for Molecules in the Universal Equation of State Model for Gaseous/Fluid/Condensed Systems // Physics of Atomic Nuclei. — 2019. — Т. 82. — С. 1481—1485.
5. *Губин С. А., Козлова С. А., Маклашова И. В.* Получение изотермических характеристик, параметров уравнения состояния для PETN методами реакционной молекулярной динамики и термодинамики // Горение и взрыв. — 2022. — Т. 15. — С. 117—124.
6. Изэнтропы разгрузки и уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии / Л. В. Альтшулер, А. В. Бушман, М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев, А. А. Леонтьев, В. Е. Фортов // ЖЭТФ. — 1980. — Т. 78, № 2. — С. 741.
7. *Gubin S. A.* Shock waves in porous media // Journal of Physics: Conference Series. Т. 1099. — IOP Publishing. 2018. — С. 012015.
8. Исследование околокритических состояний металлов в ударно-волновых экспериментах / А. Н. Емельянов, Д. Н. Николаев, А. А. Пяллинг, В. Я. Терновой // Химическая физика. — 2008. — Т. 27, № 8. — С. 82—88.

9. *Fortov V. E., Lomonosov I. V.* Equations of state of matter at high energy densities // *Open Plasma Physics Journal*. — 2010. — Т. 3. — С. 122—130.
10. C. S. Yoo, N. C. Holmes, M. Ross, D. J. Webb, C. Pike // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Июнь. — Т. 70, вып. 25. — С. 3931—3934.
11. Near-critical-point thermodynamics from shock experiments with porous Ni samples / D. N. Nikolaev, V. Y. Ternovoi, A. A. Pyalling, A. S. Filimonov // *International journal of thermophysics*. — 2002. — Т. 23. — С. 1311—1318.
12. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества / Е. Н. Аврорин, Б. К. Водолага, В. А. Симоненко, В. Е. Фортвов // *Успехи физических наук*. — 1993. — Т. 163, № 5. — С. 1—34.
13. *Emelyanov A. N., Nikolaev D. N., Ternovoi V. Y.* Estimation of critical point parameters for liquid-vapor phase transition of molybdenum from shock-wave experiments. // *High Temperatures–High Pressures*. — 2008. — Т. 37, № 4.
14. The Effects of Preheating of a Fine Tungsten Wire and the Polarity of a High-Voltage Electrode on the Energy Characteristics of an Electrically Exploded Wire in Vacuum / A. G. Rousskikh, R. B. Baksht, S. A. Chaikovsky, A. V. Fedunin, K. V. Khishchenko, A. Y. Labetsky, P. R. Levashov, A. V. Shishlov, S. I. Tkachenko // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 2006. — Окт. — Т. 34, № 5. — С. 2232—2238.
15. *Ткаченко С. И.* Однородность проводника, нагреваемого импульсом тока // *Письма в ЖТФ*. — 2002. — Т. 28, № 15.
16. *Ткаченко С. И.* Моделирование нагрева вольфрамового проводника наносекундным импульсом тока большой мощности // *Теплофизика высоких температур*. — 2001. — Т. 39, № 2. — С. 214—217.
17. Исследование взрыва вольфрамовых микропроводников в вакууме / А. Г. Русских, Р. Б. Бакшт, А. Ю. Лабетский, В. И. Орешкин, А. В. Шишлов, С. А. Чайковский // *Физика плазмы*. — 2004. — Т. 30, № 11. — С. 1015—1024.

18. Investigation of near critical point states of tantalum, lithium and sodium by pulse heating under launching. / V. Y. Ternovoi, D. N. Nikolaev, S. V. Kvitov, A. A. Pyalling, A. N. Trukhanenok // High Temperatures–High Pressures. — 2008. — T. 37, № 3.
19. *Moriarty J. A.* Ultrahigh-pressure structural phase transitions in Cr, Mo, and W // Physical Review B. — 1992. — T. 45, № 5. — C. 2004.
20. *Jona F., Marcus P. M.* The crystal structure and stability of molybdenum at ultrahigh pressures // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2005. — T. 17, № 6. — C. 1049.
21. Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations / T. R. Mattsson, N. Sandberg, R. Armiento, A. E. Mattsson // Physical Review B. — 2009. — T. 80, № 22. — C. 224104.
22. First-principles solution to the problem of Mo lattice stability / C. Asker, A. B. Belonoshko, A. S. Mikhaylushkin, I. A. Abrikosov // Physical Review B. — 2008. — T. 77, № 22. — C. 220102.
23. *Aniya M.* Estimation of critical constants from boiling temperature and atomic parameters // Physica B: Condensed Matter. — 1997. — T. 239, № 1/2. — C. 144—150.
24. *Apfelbaum E. M.* The calculations of thermophysical properties of molybdenum plasma // Physics of Plasmas. — 2017. — T. 24, № 5. — C. 052702.
25. Quantum molecular dynamics simulation of shock-wave experiments in aluminum / D. V. Minakov, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko, V. E. Fortov // Journal of Applied Physics. — 2014. — T. 115, № 22. — C. 223512.
26. *Minakov D. V., Levashov P. R.* Thermodynamic properties of LiD under compression with different pseudopotentials for lithium // Computational Materials Science. — 2016. — T. 114. — C. 128—134.

27. *Sjostrom T., Crockett S., Rudin S.* Multiphase aluminum equations of state via density functional theory // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Окт. — Т. 94, вып. 14. — С. 144101.
28. Equation of state and shock compression of warm dense sodium—A first-principles study / S. Zhang, K. P. Driver, F. Soubiran, B. Militzer // *The Journal of Chemical Physics.* — 2017. — Т. 146, № 7. — С. 074505.
29. *Minakov D. V., Levashov P. R.* Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Дек. — Т. 92, вып. 22. — С. 224102.
30. *Minakov D. V., Levashov P. R., Fokin V. B.* Vibrational spectrum and entropy in simulation of melting // *Computational Materials Science.* — 2017. — Т. 127. — С. 42—47.
31. *Smirnov N. A.* Ab initio calculations of the elastic and thermodynamic properties of gold under pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2017. — Т. 29, № 10. — С. 105402.
32. *Clérouin J., Renaudin P., Noiret P.* Experiments and simulations on hot expanded boron // *Phys. Rev. E.* — 2008. — Февр. — Т. 77, вып. 2. — С. 026409.
33. Pressure and electrical resistivity measurements on hot expanded nickel: Comparisons with quantum molecular dynamics simulations and average atom approaches / J. Clérouin, C. Starrett, G. Faussurier, C. Blancard, P. Noiret, P. Renaudin // *Phys. Rev. E.* — 2010. — Окт. — Т. 82, вып. 4. — С. 046402.
34. Quantum molecular dynamics study of expanded beryllium: Evolution from warm dense matter to atomic fluid / D. Li, H. Liu, S. Zeng, C. Wang, Z. Wu, P. Zhang, J. Yan // *Scientific reports.* — 2014. — Т. 4, № 1. — С. 1—7.
35. *Stegailov V. V., Orekhov N. D., Smirnov G. S.* HPC Hardware Efficiency for Quantum and Classical Molecular Dynamics // *Parallel Computing Technologies: 13th International Conference, PaCT 2015, Petrozavodsk, Russia, August*

- 31-September 4, 2015, Proceedings / под ред. V. Malyshkin. — Cham : Springer International Publishing, 2015. — С. 469—473.
36. *Desjarlais M. P., Kress J. D., Collins L. A.* Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Phys. Rev. E.* — 2002. — АБГ. — Т. 66, вып. 2. — С. 025401.
37. Electrical conductivity of hot expanded aluminum: Experimental measurements and ab initio calculations / V. Recoules, P. Renaudin, J. Clérouin, P. Noiret, G. Zérah // *Physical Review E.* — 2002. — Т. 66, № 5. — С. 056412.
38. Equation of state of solid, liquid and gaseous tantalum from first principles / L. Miljacic, S. Demers, Q.-J. Hong, A. van de Walle // *Calphad.* — 2015. — Т. 51, Supplement C. — С. 133—143.
39. *Minakov D. V., Paramonov M. A., Levashov P. R.* Consistent interpretation of experimental data for expanded liquid tungsten near the liquid-gas coexistence curve // *Phys. Rev. B.* — 2018. — ЯНВ. — Т. 97, вып. 2. — С. 024205.
40. *Minakov D. V., Paramonov M. A., Levashov P. R.* Ab initio inspection of thermophysical experiments for molybdenum near melting // *AIP Advances.* — 2018. — Т. 8, № 12. — С. 125012.
41. Ab initio inspection of thermophysical experiments for zirconium near melting / M. A. Paramonov, D. V. Minakov, V. B. Fokin, D. V. Knyazev, G. S. Demyanov, P. R. Levashov // *Journal of Applied Physics.* — 2022. — Т. 132, № 6. — С. 065102.
42. *Minakov D. V., Paramonov M. A., Levashov P. R.* Thermophysical properties of liquid molybdenum in the near-critical region using quantum molecular dynamics // *Physical Review B.* — 2021. — Т. 103, № 18. — С. 184204.
43. *Paramonov M. A., Minakov D. V., Levashov P. R.* Reconstruction of release isentropes based on first-principle simulations // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2018. — Т. 946, № 1. — С. 012089.

44. Ab initio calculation of hafnium and zirconium melting curves via the Lindemann criterion / D. V. Minakov, M. A. Paramonov, G. S. Demyanov, V. B. Fokin, P. R. Levashov // *Physical Review B*. — 2022. — Т. 106, № 21. — С. 214105.
45. *Feynman R. P.* Forces in molecules // *Physical review*. — 1939. — Т. 56, № 4. — С. 340.
46. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Т. 136. — С. 864—870.
47. *Kohn W., Sham L. J.* Selfconsistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A*. — 1965. — Т. 140. — С. 1133—1141.
48. *Mermin N. D.* Thermal properties of the inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. — 1965. — Т. 137, 5A. — A1441.
49. *Perdew J. P., Burke K.* Comparison shopping for a gradient-corrected density functional // *Int. J. Quant. Chem.* — 1996. — Т. 57. — С. 309—319.
50. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Т. 77. — С. 3865.
51. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Т. 78. — С. 1396.
52. *Максимов Е. Г., Магницкая М. В., Фортвов В. Е.* Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // *УФН*. — 2005. — Т. 175. — С. 793—813.
53. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Апр. — Т. 41, № 11. — С. 7892—7895.
54. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. — 1999. — ЯНВ. — Т. 59, № 3. — С. 1758—1775.

55. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Physical review letters*. — 1985. — Т. 55, № 22. — С. 2471.
56. *Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C.* Norm-conserving pseudopotentials // *Physical Review Letters*. — 1979. — Т. 43, № 20. — С. 1494.
57. *Bloch P.* Projector augmented wave method // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Т. 50, № 24. — С. 17953—17979.
58. *Князев Д. В.* Расчет электропроводности и оптических свойств плотной плазмы на основе метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо-Гринвуда : дис. . . . канд. / Князев Д. В. — ОИВТ РАН, 2015.
59. *Allen M., Tildesley D.* Computer simulation of liquids. — New York : Oxford University Press, 1989.
60. *Born M., Heisenberg W.* Zur quantentheorie der molekeln // *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. — 1985. — С. 216—246.
61. *Bendt P., Zunger A.* New approach for solving the density-functional self-consistent-field problem // *Physical Review B*. — 1982. — Т. 26, № 6. — С. 3114.
62. *Hoover W. G., Holian B. L.* Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution // *Physics Letters A*. — 1996. — Т. 211, № 5. — С. 253—257.
63. *Wang Y., Chen D., Zhang X.* Calculated Equation of State of Al, Cu, Ta, Mo, and W to 1000 GPa // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Апр. — Т. 84, № 15. — С. 3220—3223.
64. *Pickard C. J., Needs R. J.* Aluminium at terapascal pressures // *Nature Mat.* — 2010. — Т. 9. — С. 624—627.
65. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020) / G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fatyanov [и др.] // *High Pressure Research*. — 2020. — Т. 40, № 3. — С. 299—314.

66. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — Москва : Наука, 1966.
67. Thin foil acceleration method for measuring the unloading isentropes of shock-compressed matter / G. I. Kanel, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, A. V. Utkin, S. V. Razorenov, I. V. Lomonosov, T. Mehlhorn, J. R. Asay, L. C. Chhabildas // AIP Conference Proceedings. T. 505. — American Institute of Physics. 2000. — С. 1179—1182.
68. *Новикова С. И.* Тепловое расширение твердых тел. — М.: Наука, 1974.
69. *Carpenter L. G., Oakley F. H.* The thermal expansion and atomic heat of solid mercury // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1931. — Т. 12, № 77. — С. 511—522.
70. *Valore R. C.* Volume changes observed in small concrete cylinders during freezing and thawing using a mercury displacement dilatometer // Journal of Research. — 1949. — С. 1—27.
71. *Журавлев Л. Г., Филатов В. И.* Физические методы исследования металлов и сплавов. — 2003.
72. *Kraftmakher Y.* Modulation calorimetry and related techniques // Physics reports. — 2002. — Т. 356, № 1/2. — С. 1—117.
73. *Paradis P.-F., Rhim W.-K.* Non-contact measurements of thermophysical properties of titanium at high temperature // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2000. — Т. 32, № 1. — С. 123—133.
74. *Костановский А. В., Костановская М. Е.* Термодинамическое приложение метода электростатической левитации // Измерительная техника. — 2012. — № 9. — С. 34—37.
75. *Лебедев С. В., Савватимский А. И.* Металлы в процессе быстрого нагрева электрическим током большой плотности // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 144, № 10. — С. 215—250.

76. *Gathers G. R.* Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures // *Reports on Progress in Physics*. — 1986. — Т. 49, № 4. — С. 341.
77. *Винникова А. Н., Петров В. А., Шейндлин А. Е.* Методика измерений и экспериментальная установка для определения интегральной нормальной излучательной способности конструкционных материалов в интервале температур от 1200 до 3000 К // *Теплофизика высоких температур*. — 1969. — Т. 7, № 1. — С. 121—126.
78. *Savvatimski A. I., Fortov V. E., Cheret R.* Thermophysical properties of liquid metals and graphite, and diamond production under fast heating // *High Temperatures–High Pressures (UK)*. — 1998. — Т. 30, № 1. — С. 1—18.
79. *Korobenko V. N., Rakhel A. D.* Electrical resistivity and equation of state measurements on hot expanded aluminum in the metal-nonmetal transition range // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Февр. — Т. 75, вып. 6. — С. 064208.
80. *Senchenko V. N., Belikov R. S.* Experimental study of thermophysical properties of W-Re alloy at high temperatures // *Journal of Physics: Conference Series*. Т. 1385. — IOP Publishing. 2019. — С. 012026.
81. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика, ч. 1, Физматлит // Москва. — 2005.
82. Experimental study of lead critical point parameters / V. Y. Ternovoi, V. E. Fortov, S. V. Kvitov, D. N. Nikolaev // *AIP Conference Proceedings*. Т. 370. — AIP. 1996. — С. 81—84.
83. Investigation of tin thermodynamics in near critical point region / V. Y. Ternovoi, A. S. Filimonov, V. E. Fortov, I. V. Lomonosov, D. N. Nikolaev, A. A. Pyalling // *AIP Conference Proceedings*. Т. 429. — AIP. 1998. — С. 87—90.

84. Thermophysical data for various transition metals at high temperatures obtained by a submicrosecond-pulse-heating method / U. Seydel, H. Bauhof, W. Fucke, H. Wadle // High Temperatures-High Pressures. — 1979. — Т. 11, № 6. — С. 635—642.
85. Румер Ю., Рывкин М. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — Рипол Классик, 1977.
86. Young D. A., Alder B. J. Critical point of metals from the van der Waals model // Physical Review A. — 1971. — Т. 3, № 1. — С. 364.
87. Бушман А. В., Фортвов В. Е. Модели уравнения состояния вещества // Успехи физических наук. — 1983. — Т. 140, № 6. — С. 177—232.
88. Метастабильные состояния жидкого металла при электрическом взрыве / С. И. Ткаченко, К. В. Хищенко, В. С. Воробьев, П. Р. Левашов, И. В. Ломоносов, В. Е. Фортвов // Теплофизика высоких температур. — 2001. — Т. 39, № 5. — С. 728—742.
89. Мартынюк М. М. Оценка критической точки металлов на основе обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса // ЖФХ. — 1998. — Т. 72, № 1. — С. 19.
90. Мартынюк М. М. Параметры критической точки металлов // Журн. физ. химии. — 1983. — Т. 57, № 4. — С. 810—821.
91. Blairs S., Abbasi M. H. Correlation between surface tension and critical temperatures of liquid metals // Journal of colloid and interface science. — 2006. — Т. 304, № 2. — С. 549—553.
92. Grosse A. V. The temperature range of liquid metals and an estimate of their critical constants // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. — 1961. — Т. 22, № 1/2. — С. 23—31.
93. Фортвов В. Е., Дремин А. Н., Леонтьев А. А. Оценка параметров критической точки // Теплофизика высоких температур. — 1975. — Т. 13, № 5. — С. 1072—1080.

94. *Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S.* The Wide-Range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2015. — Т. 119, № 35. — С. 11825—11832.
95. *Филиппов Л. П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. — 1988.
96. *Мартынюк М. М.* Анализ температурной зависимости плотности жидких металлов на основе закона соответственных состояний // *Журнал физической химии.* — 1984. — Т. 58, № 8. — С. 1896.
97. *Iosilevskiy I., Gryaznov V.* Uranium critical point problem // *Journal of nuclear materials.* — 2005. — Т. 344, № 1—3. — С. 30—35.
98. *Trouton F. IV.* On molecular latent heat // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* — 1884. — Т. 18, № 110. — С. 54—57.
99. *Cailletet L., Mathias E.* *Compt. rendue hebd* // *Stanc. Acad. Sci. Paris.* — 1886. — Т. 102. — С. 1202.
100. *Guldberg C. M.* Über die Gesetze der Molekularvolumina und der Siedepunkte // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* — 1890. — Т. 5, № 1. — С. 374—382.
101. *Guggenheim E. A.* The principle of corresponding states // *The Journal of Chemical Physics.* — 1945. — Т. 13, № 7. — С. 253—261.
102. Application of the Eötvös and Guggenheim empirical rules for predicting the density and surface tension of ionic liquids analogues / F. S. Mjalli, G. Vakili-Nezhaad, K. Shahbaz, I. M. AlNashef // *Thermochimica Acta.* — 2014. — Т. 575. — С. 40—44.
103. *Фортвов В. Е., Леонтьев А. А.* Кинетика испарения и конденсации при изэнтропическом расширении металлов // *Теплофизика высоких температур.* — 1976. — Т. 14, № 4. — С. 711—717.

104. *Likalter A. A.* Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition // *Physical Review B.* — 1996. — Т. 53, № 8. — С. 4386.
105. *Hess H.* Critical data of metals-estimations for tungsten // *Physics and Chemistry of Liquids.* — 1995. — Т. 30, № 4. — С. 251—256.
106. *Hess H.* Critical data and vapor pressures for aluminium and copper // *International Journal of Materials Research.* — 1998. — Т. 89, № 6. — С. 388—393.
107. *Hohenwarter J., Schwarz-Bergkamp E.* Critical-Point Values for Metals // *Radex Rundsch.* — 1977. — № 3. — С. 269—273.
108. *Hoch M.* The critical point data of refractory metals, aluminum oxide and uranium dioxide using the Hoch-Arpschhofen method // *Journal of Nuclear Materials.* — 1988. — Т. 152, № 2/3. — С. 289—294.
109. *Young D. A., Alder B. J.* Critical point of metals from the van der Waals model // *Physical Review A.* — 1971. — Т. 3, № 1. — С. 364.
110. Generalized van der Waals equation of state / W. G. Hoover, G. Stell, E. Goldmark, G. Degani // *The Journal of Chemical Physics.* — 1975. — Т. 63, № 12. — С. 5434—5438.
111. *Зельдович Я. Б.* Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений // *ЖЭТФ.* — 1957. — Т. 32. — С. 1577.
112. *Lin S.-T., Blanco M., Goddard W. A.* The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids // *The Journal of Chemical Physics.* — 2003. — Т. 119, № 22. — С. 11792—11805.
113. *Desjarlais M. P.* First-principles calculation of entropy for liquid metals // *Phys. Rev. E.* — 2013. — Дек. — Т. 88, вып. 6. — С. 062145.
114. *Kresse G., Hafner J.* *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Янв. — Т. 47, вып. 1. — С. 558—561.

115. *Kresse G., Hafner J.* *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Май. — Т. 49, вып. 20. — С. 14251—14269.
116. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Окт. — Т. 54, вып. 16. — С. 11169—11186.
117. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science.* — 1996. — Т. 6, № 1. — С. 15—50.
118. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer / A. E. Mattsson, P. A. Schultz, M. P. Desjarlais, T. R. Mattsson, K. Leung // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* — 2005. — Т. 13, № 1. — R1.
119. Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: Random phase approximation and density functional theory results / L. Schimka, R. Gaudoin, J. Klimes, M. Marsman, G. Kresse // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Июнь. — Т. 87, вып. 21. — С. 214102.
120. *Lide D. R.* *CRC handbook of chemistry and physics*, internet version 2005 ed. — 2005.
121. *Ceperley D. M., Alder B. J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Physical Review Letters.* — 1980. — Т. 45, № 7. — С. 566.
122. *Armiento R., Mattsson A. E.* Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Авг. — Т. 72, вып. 8. — С. 085108.
123. *Hafner J.* Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond // *Journal of computational chemistry.* — 2008. — Т. 29, № 13. — С. 2044—2078.

124. *Harl J., Kresse G.* Accurate Bulk Properties from Approximate Many-Body Techniques // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Июль. — Т. 103, вып. 5. — С. 056401.
125. *Крупников К. К., Бражник М. И., Крупникова В. П.* Ударное сжатие пористого вольфрама // *ЖЭТФ.* — 1962. — Т. 42, № 3. — С. 675.
126. *Алексеев Ю. Л., Ратников В. П., Рыбаков А. П.* Ударные адиабаты пористых металлов // *ПМТФ.* — 1971. — № 2. — С. 101.
127. Сжимаемость пористых металлов в ударных волнах / Р. Ф. Трунин, Г. В. Симаков, Ю. Н. Сутулов, А. Б. Медведев, Б. Д. Рогозкин, Ю. Е. Федотов // *ЖЭТФ.* — 1989. — Т. 96, № 3. — С. 1024.
128. Ударное сжатие и изэнтропическое расширение пористых образцов вольфрама, никеля и олова / Л. Ф. Гударенко, О. Н. Гущина, М. В. Жерноклетов, А. Б. Медведев, Г. В. Симаков // *Теплофизика высоких температур.* — 2000. — Т. 38, № 3. — С. 437—444.
129. *Iosilevskiy I., Gryaznov V.* Uranium critical point problem // *Journal of nuclear materials.* — 2005. — Т. 344, № 1—3. — С. 30—35.
130. *Grosse A. V.* The temperature range of liquid metals and an estimate of their critical constants // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* — 1961. — Т. 22, № 1/2. — С. 23—31.
131. *Фортон В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. — Учеб. пособие. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
132. *Мартынюк М. М., Каримходжаев И., Цанков В. И.* Предшествующем их электрическому взрыву // *Журнал технической физики.* — 1974. — Т. 44, № 11. — С. 2367.
133. *Fucke W., Seydel U.* Improved experimental determination of critical-point data for tungsten // *High Temperatures-High Pressures.* — 1980. — Т. 12, № 4. — С. 419—432.

134. Метастабильные состояния жидкого металла при электрическом взрыве / С. И. Ткаченко, К. В. Хищенко, В. С. Воробьев, П. Р. Левашов, И. В. Ломоносов, В. Е. Фортов // Теплофизика высоких температур. — 2001. — Т. 39, № 5. — С. 728—742.
135. *Rakhel A. D., Kloss A., Hess H.* On the critical point of tungsten // International journal of thermophysics. — 2002. — Т. 23, № 5. — С. 1369—1380.
136. Phase diagrams and thermodynamic properties of metals at high pressures, high temperatures / I. V. Lomonosov, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, P. R. Levashov // AIP Conference Proceedings. Т. 620. — AIP. 2002. — С. 111—114.
137. *Apfelbaum E. M., Vorobev V. S.* Correspondence between the critical and the Zeno-line parameters for classical and quantum liquids // The Journal of Physical Chemistry B. — 2009. — Т. 113, № 11. — С. 3521—3526.
138. *Онуфриев С. В.* Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама // Теплофизика высоких температур. — 2011. — Т. 49, № 2. — С. 213—220.
139. Electrical resistivity of high melting metals up into the liquid phase (V, Nb, Ta, Mo, W) / T. Hüpf, C. Cagran, G. Lohöfer, G. Pottlacher // Journal of Physics: Conference Series. Т. 98. — IOP Publishing. 2008. — С. 062002.
140. Determination of thermophysical properties of fluid metals by wire-explosion experiments / H. Hess, A. Kloss, A. Rakhel, H. Schneidenbach // International journal of thermophysics. — 1999. — Т. 20, № 4. — С. 1279—1288.
141. *Коваль С. В., Кускова Н. И., Ткаченко С. И.* Исследование механизма электрического взрыва проводников и теплофизических характеристик жидких металлов // Теплофизика высоких температур. — 1997. — Т. 35, № 6. — С. 876—879.

142. *Hixson R. S., Winkler M. A.* Thermophysical properties of solid and liquid tungsten // *International Journal of Thermophysics*. — 1990. — T. 11, № 4. — C. 709—718.
143. *Kaschnitz E., Pottlacher G., Windholz L.* High-pressure, high-temperature thermophysical measurements on tungsten // *High Pressure Science and Technology*. — 1990. — T. 4, № 1—6. — C. 558—560.
144. *Berthault A., Arles L., Matricon J.* High-pressure, high-temperature thermophysical measurements on tantalum and tungsten // *International journal of thermophysics*. — 1986. — T. 7, № 1. — C. 167—179.
145. *Seydel U., Kitzel W.* Thermal volume expansion of liquid Ti, V, Mo, Pd, and W // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1979. — T. 9, № 9. — C. L153.
146. *Hess H.* Critical data of metals-estimations for tungsten // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 1995. — T. 30, № 4. — C. 251—256.
147. *Likalter A. A.* Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition // *Physical Review B*. — 1996. — T. 53, № 8. — C. 4386.
148. *Pottlacher G., Kaschnitz E., Jäger H.* Investigations of thermophysical properties of liquid metals with a rapid resistive heating technique // *Journal of non-crystalline solids*. — 1993. — T. 156. — C. 374—378.
149. *Гурвич Л. В. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. — Наука, 1978.
150. *Lias S. G.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, edited by PJ Linstrom and WG Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005).
151. *Boivineau M., Pottlacher G.* Thermophysical properties of metals at very high temperatures obtained by dynamic heating techniques: recent advances // *International Journal of Materials and Product Technology*. — 2006. — T. 26, № 3/4. — C. 217—246.

152. *Gustafson P.* Evaluation of the thermodynamic properties of tungsten // International journal of thermophysics. — 1985. — Т. 6, № 4. — С. 395—409.
153. *White G. K., Collocott S. J.* Heat capacity of reference materials: Cu and W // Journal of physical and chemical reference data. — 1984. — Т. 13, № 4. — С. 1251—1257.
154. *Korobenko V. N., Rakhel A. D.* On the electronic specific heat of liquid tungsten // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2014. — Т. 26, № 4. — С. 045701.
155. *Савватимский А. И.* Теплоемкость и электросопротивление металлов Та и W от точки плавления до 7000 К при импульсном нагреве током // Теплофизика высоких температур. — 2021. — Т. 59, № 5. — С. 686—692.
156. *Korobenko V. N., Rakhel A. D.* Direct measurements of thermodynamic functions and electrical resistivity of fluid tungsten over a wide range of densities // Physical Review B. — 2013. — Т. 88, № 13. — С. 134203.
157. *Miüller A. P., Cezairliyan A.* Thermal expansion of tungsten in the range 1500–3600 K by a transient interferometric technique // International Journal of Thermophysics. — 1990. — Т. 11, № 4. — С. 619—628.
158. *Cezairliyan A., McClure J. L.* High-speed (subsecond) measurement of heat capacity, electrical resistivity, and thermal radiation properties of tungsten in the range 2000 to 3600 K. Тех. отч. / National Bureau of Standards, Washington, DC. — 1971.
159. *Monkhorst H. J., Pack J. D.* Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. — 1976. — Июнь. — Т. 13, вып. 12. — С. 5188—5192.
160. *Baldereschi A.* Mean-Value Point in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. — 1973. — Июнь. — Т. 7, вып. 12. — С. 5212—5215.
161. *Togo A., Tanaka I.* First principles phonon calculations in materials science // Scr. Mater. — 2015. — Ноябрь. — Т. 108. — С. 1—5.

162. Изэнтропы расширения алюминия, железа, молибдена, свинца и тантала / М. В. Жерноклетов, Г. В. Симаков, Ю. Н. Сутулов, Р. Ф. Трунин // Теплофизика высоких температур. — 1995. — Т. 33, № 1. — С. 40—43.
163. *Фортон В. Е.* Динамические методы в физике плазмы // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 138, № 11. — С. 361—412.
164. *Hixson R. S., Fritz J. N.* Shock compression of tungsten and molybdenum // Journal of Applied Physics. — 1992. — Т. 71, № 4. — С. 1721—1728.
165. *Marsh S. P.* LASL shock Hugoniot data. Т. 5. — Univ of California Press, 1980.
166. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности / Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, Е. А. Дынин, Р. Ф. Трунин, Б. С. Чекин // ПМТФ. — 1981. — Т. 2. — С. 3—34.
167. Equation of state of Al, Cu, Mo, and Pb at shock pressures up to 2.4 TPa (24 Mbar) / A. C. Mitchell, W. J. Nellis, J. A. Moriarty, R. A. Heinle, N. C. Holmes, R. E. Tipton, G. W. Repp // Journal of Applied Physics. — 1991. — Т. 69, № 5. — С. 2981—2986.
168. Исследование ударной сжимаемости титана, молибдена, тантала и железа / К. К. Крупников, А. А. Баканова, М. И. Бражник, Р. Ф. Трунин // Докл. АН СССР. Т. 148. — 1963. — С. 1302—1305.
169. The equation of state of solids from shock wave studies / R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz, W. J. Carter // High velocity impact phenomena. — 1970. — Т. 293. — С. 294—417.
170. *French M., Mattsson T. R.* Thermoelectric transport properties of molybdenum from *ab initio* simulations // Phys. Rev. B. — 2014. — Окт. — Т. 90, вып. 16. — С. 165113.
171. *Paradis P.-F., Ishikawa T., Yoda S.* Noncontact Measurements of Thermophysical Properties of Molybdenum at High Temperatures // International Journal of Thermophysics. — 2002. — Март. — Т. 23, № 2. — С. 555—569.

172. *Hafner J.* Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond // *Journal of Computational Chemistry*. — 2008. — Т. 29, № 13. — С. 2044—2078.
173. *Miiller A. P., Cezairliyan A.* // *International Journal of Thermophysics*. — 1985. — Ноябрь. — Т. 6, № 6. — С. 695—704.
174. *Hixson R. S., Winkler M. A.* Thermophysical properties of molybdenum and rhenium // *International Journal of Thermophysics*. — 1992. — Май. — Т. 13, № 3. — С. 477—487.
175. *Pottlacher G., Kaschnitz E., Jager H.* High-pressure, high-temperature thermophysical measurements on molybdenum // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1991. — Т. 3, № 31. — С. 5783.
176. *Shaner J. W., Gathers G. R., Minichino C.* Thermophysical properties of liquid tantalum and molybdenum // *High Temperatures-High Pressures*. — 1977. — Т. 9, № 3. — С. 331—343.
177. *Guillermet A. F.* // *International journal of thermophysics*. — 1985. — Т. 6, № 4. — С. 367—393.
178. Standard Reference Materials: enthalpy and heat capacity standard reference material: molybdenum SRM 781, from 273 to 2800 K : тех. отч. / D. A. Ditmars, A. Cezairliyan, S. Ishihara, T. B. Douglas ; National Bureau of Standards. — 1977. — NBS SP 260—55.
179. The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface / G. V. Belov, S. A. Dyachkov, P. R. Levashov, I. V. Lomonosov, D. V. Minakov, I. V. Morozov, M. A. Sineva, V. N. Smirnov // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — Т. 946, № 1. — С. 012120.
180. *Desai P. D.* Thermodynamic Properties of Manganese and Molybdenum // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1987. — Т. 16, № 1. — С. 91—108.

181. *Cagran C., Wilthan B., Pottlacher G.* Normal Spectral Emissivity at a Wavelength of 684.5 nm and Thermophysical Properties of Solid and Liquid Molybdenum // *International Journal of Thermophysics.* — 2004. — Сент. — Т. 25, № 5. — С. 1551—1566.
182. *Betz G., Frohberg M.* Enthalpy measurements on solid and liquid molybdenum by levitation calorimetry // *High Temperatures-High Pressures.* — 1980. — Т. 12, № 2. — С. 169—178.
183. *Бодряков В. Ю.* О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // *Теплофизика высоких температур.* — 2014. — Т. 52, № 6. — С. 863—869.
184. *Лебедев С. В., Савватимский А. И., Смирнов Ю. Б.* Измерение теплоты плавления тугоплавких металлов // *Теплофизика высоких температур.* — 1971. — Т. 9, № 3. — С. 635—638.
185. *Мартынюк М. М., Цапков В. И.* Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева. — 1972.
186. *Shaner J. W., Gathers G. R., Hodgson W. M.* Thermophysical measurements on liquid metals above 4000 K : тех. отч. / California Univ. — 1977. — UCRL—78782.
187. *Seydel U., Fucke W.* Experimental determination of critical data of liquid molybdenum // *Journal of Physics F: Metal Physics.* — 1978. — Т. 8, № 7. — С. L157.
188. *McClure J. L., Cezairliyan A.* Measurement of the heat of fusion of molybdenum by a microsecond-resolution transient technique // *International Journal of Thermophysics.* — 1990. — Июль. — Т. 11, № 4. — С. 731—737.

189. *Hüpf T., Cagran C., Pottlacher G.* Thermophysical properties of 22 pure metals in the solid and liquid state - The pulse-heating data collection // EPJ Web of Conferences. — 2011. — T. 15. — C. 01018.
190. *Treverton J. A., Margrave J. L.* Thermodynamic properties of liquid molybdenum by levitation calorimetry. // the Fifth Symposium on Thermophysical Properties./Bonill CF (ed.). New York American Society of Mechanical Engineers. — Rice Univ., Houston, Tex. 1970. — C. 489—94.
191. *Chekhovskoi V. Y., Kats S. A.* Investigations of the thermophysical properties of refractory metals near the melting point // High Temperatures-High Pressures. — 1981. — T. 13, № 6. — C. 611—616.
192. Systematics of transition-metal melting / D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, M. Ross // Phys. Rev. B. — 2001. — Март. — T. 63, вып. 13. — C. 132104.
193. *Errandonea D.* Improving the understanding of the melting behaviour of Mo, Ta, and W at extreme pressures // Physica B: Condensed Matter. — 2005. — T. 357, № 3/4. — C. 356—364.
194. Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression / R. S. Hixson, D. A. Boness, J. W. Shaner, J. A. Moriarty // Physical review letters. — 1989. — T. 62, № 6. — C. 637.
195. Molybdenum sound velocity and shear modulus softening under shock compression / J. H. Nguyen, M. C. Akin, R. Chau, D. E. Fratanduono, W. P. Ambrose, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, N. C. Holmes // Phys. Rev. B. — 2014. — Май. — T. 89, вып. 17. — C. 174109.
196. X-ray diffraction of molybdenum under shock compression to 450 GPa / J. Wang, F. Coppari, R. F. Smith, J. H. Eggert, A. E. Lazicki, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins, T. S. Duffy // Phys. Rev. B. — 2015. — Ноябрь. — T. 92, вып. 17. — C. 174114.

197. High-pressure melting of molybdenum / A. B. Belonoshko, S. Simak, A. Kochetov, B. Johansson, L. Burakovsky, D. Preston // Physical review letters. — 2004. — T. 92, № 19. — C. 195701.
198. Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase / A. B. Belonoshko, L. Burakovsky, S. P. Chen, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, D. L. Preston, S. I. Simak, D. C. Swift // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Апр. — T. 100, ВЫП. 13. — C. 135701.
199. Ab initio melting curve of molybdenum by the phase coexistence method / C. Cazorla, M. Gillan, S. Taioli, D. Alfè // The Journal of chemical physics. — 2007. — T. 126, № 19.
200. *Errandonea D.* The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K // Journal of Applied Physics. — 2010. — T. 108, № 3.
201. *Hrubiak R., Meng Y., Shen G.* Microstructures define melting of molybdenum at high pressures // Nature Communications. — 2017. — T. 8, № 1. — C. 14562.
202. *Hess H., Schneidenbach H.* On the estimation of critical data of transition metals // International Journal of Materials Research. — 1996. — T. 87, № 12. — C. 979—984.
203. *Khomkin A. L., Shumikhin A. S.* The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point // arXiv preprint arXiv:1606.09609. — 2016.
204. *Martynyuk M. M.* Critical parameters of metals // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. — 1983. — T. 57, № 4. — C. 810—821.
205. *Baikov A. P., Shestak A. F.* An experimental investigation of the properties of tungsten and molybdenum at the critical point // High Temperatures-High Pressures. — 1986. — T. 18, № 4. — C. 459—463.
206. Equation of state for liquid metals / P. R. Levashov, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, I. V. Lomonosov. — 2000.

207. *Gathers G. R.* Thermophysical properties of liquid copper and aluminum // International journal of Thermophysics. — 1983. — T. 4. — С. 209—226.
208. *Stegailov V., Vecher V.* Efficiency analysis of Intel, AMD and Nvidia 64-bit hardware for memory-bound problems: a case study of ab initio calculations with VASP // Parallel Processing and Applied Mathematics: 12th International Conference, PPAM 2017, Lublin, Poland, September 10-13, 2017, Revised Selected Papers, Part II 12. — Springer. 2018. — С. 81—90.
209. *Stegailov V., Smirnov G., Vecher V.* VASP hits the memory wall: Processors efficiency comparison // Concurrency and Computation: Practice and Experience. — 2019. — T. 31, № 19. — e5136.
210. Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state / P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, D. V. Minakov, N. A. Smirnov, O. P. Shemyakin, K. V. Khishchenko // J. Phys.: Condens. Matter. — 2010. — T. 22. — С. 505501.
211. Thermodynamic functions of the heated electron subsystem in the field of cold nuclei / G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, A. A. Ovechkin, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko // High Energy Density Physics. — 2013. — T. 9, № 2. — С. 309—314.
212. *Young D. A.* Soft-sphere model for liquid metals : тех. отч. / California Univ. — 1977.
213. *Скрипов В. П.* Метастабильная жидкость. — 1972.
214. *Douglas T. B., Ball A. F., Ginnings D. C.* Heat capacity of liquid mercury between 0 and 450 C; Calculation of certain thermodynamic properties of the saturated liquid and vapour // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1951. — T. 46, № 4. — С. 334—348.
215. Теплофизические свойства ртути / М. П. Вукалович, А. И. Иванов, Л. Р. Фокин, А. Т. Яковлев // М.: Изд во стан дартов. — 1971.

216. *Brooks C. R.* The heat capacity of lead from 300 to 850 °k: conversion of c_p to c_v for liquid lead // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 1974. — Т. 4, № 2/3. — С. 125—132.
217. Уравнение состояния щелочных металлов: натрий / И. Н. Макаренко, А. М. Николаенко, В. А. Иванов, С. М. Стишов // *ЖЭТФ*. — 1975. — Т. 69, № 5. — С. 1723.
218. *Hess H., Kaschnitz E., Pottlacher G.* Thermophysical properties of liquid cobalt // *High Pressure Research*. — 1994. — Т. 12, № 1. — С. 29—42.
219. *Альтшулер Л. В., Брусникин С. Е., Марченко А. И.* Об определении коэффициента Грюнайзена сильнонеидеальной плазмы // *Теплофизика высоких температур*. — 1989. — Т. 27, № 4. — С. 636—641.
220. *Rakhel A. D.* Equation of state of fluid aluminum in the metal–nonmetal transition region // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2018. — Июнь. — Т. 30, № 29. — С. 295602.
221. *Кондратьев А. М., Коробенко В. Н., Рахель А. Д.* Термодинамические функции и удельное сопротивление флюида свинца в области перехода металл–неметалл // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2018. — Т. 154, № 6. — С. 1168—1182.
222. *Медведев А. Б., Трунин Р. Ф.* Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т. 182, № 8. — С. 829—846.
223. *Lomonosov I. V.* Equations of state of metals in WDM region // *AIP Conference Proceedings*. Т. 1793. — AIP Publishing LLC. 2017. — С. 050022.
224. *Коробенко В. Н., Савватимский А. И.* Температурная зависимость плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония до 4100 К // *Теплофизика высоких температур*. — 2001. — Т. 39, № 4. — С. 566—572.

225. *Савватимский А. И., Коробенко В. Н.* Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). — 2013.
226. Zirconium and iron densities in a wide range of liquid states / V. N. Korobenko, M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, A. I. Savvatimskiy // International journal of thermophysics. — 2002. — Т. 23, № 1. — С. 307—318.
227. *Gathers G. R.* Electrical resistivity and thermal expansion of liquid titanium and zirconium // International journal of thermophysics. — 1983. — Т. 4, № 3. — С. 271—278.
228. Liquid-phase behaviour of normal spectral emissivity at 684.5 nm of some selected metals / C. Cagran, C. Brunner, A. Seifert, G. Pottlacher // High Temperatures-High Pressures. — 2002. — Т. 34, № 6. — С. 669—680.
229. The normal spectral emissivity at a wavelength of 684.5 nm and thermophysical properties of liquid zirconium up to the end of the stable liquid phase / C. Brunner, C. Cagran, A. Seifert, G. Pottlacher // AIP Conference Proceedings. Т. 684. — American Institute of Physics. 2003. — С. 771—776.
230. *Paradis P.-F., Rhim W.-K.* Thermophysical properties of zirconium at high temperature // Journal of materials research. — 1999. — Т. 14, № 9. — С. 3713—3719.
231. Thermophysical properties of liquid refractory metals: comparison between hard sphere model calculation and electrostatic levitation measurements / T. Ishikawa, P.-F. Paradis, T. Itami, S. Yoda // The Journal of chemical physics. — 2003. — Т. 118, № 17. — С. 7912—7920.
232. Uncertainty evaluation for density measurements of molten Ni, Zr, Nb and Hf by using a containerless method / H. Yoo, C. Park, S. Jeon, S. Lee, G. W. Lee // Metrologia. — 2015. — Т. 52, № 5. — С. 677.

233. *Ishikawa T., Paradis P.-F., Yoda S.* New sample levitation initiation and imaging techniques for the processing of refractory metals with an electrostatic levitator furnace // *Review of Scientific Instruments*. — 2001. — Т. 72, № 5. — С. 2490—2495.
234. Surface tension of titanium, zirconium, and hafnium / A. W. Peterson, H. Kedesdy, P. H. Keck, E. Schwarz // *Journal of Applied Physics*. — 1958. — Т. 29, № 2. — С. 213—216.
235. *Allen B. C.* The surface tension of liquid transition metals at their melting points // *Trans. AIME*. — 1963. — Т. 227.
236. *Елютин В. П., Маурах М. А., Пеньков И. А.* Вязкость жидкого циркония. — 1964.
237. *Steinberg D. J.* A simple relationship between the temperature dependence of the density of liquid metals and their boiling temperatures // *Metallurgical Transactions*. — 1974. — Т. 5, № 6. — С. 1341—1343.
238. *Guillermet A. F.* Critical evaluation of the thermodynamic properties of zirconium // *High Temperatures-High Pressures*. — 1987. — Т. 19, № 2. — С. 119—160.
239. Thermophysical properties of matter-the tprc data series. volume 12. thermal expansion metallic elements and alloys : тех. отч. / Y. S. Touloukian, R. Kirby, R. Taylor, P. Desai ; Thermophysical ; electronic properties information analysis center. — 1975.
240. *Itami T., Shimoji M.* Application of simple model theories to thermodynamic properties of liquid transition metals // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1984. — Т. 14, № 2. — С. L15.
241. *Gathers G. R.* Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures // *Reports on Progress in Physics*. — 1986. — Т. 49, № 4. — С. 341.

242. *Chase Jr M.* NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph. — 1998. — Т. 9. — С. 1019.
243. *Arblaster J. W.* Thermodynamic properties of zirconium // Calphad. — 2013. — Т. 43. — С. 32—39.
244. *Korobenko V. N., Savvatimski A. I., Sevostyanov K. K.* Experimental investigation of solid and liquid zirconium // High Temperatures – High Pressures. — 2001. — Т. 33, № 6. — С. 647—658.
245. *Коробенко В. Н., Савватимский А. И.* Свойства твердого и жидкого циркония // Теплофизика высоких температур. — 1991. — Т. 29, № 5. — С. 883—886.
246. *Douglas T. B., Victor A. C.* Heat content of zirconium and of five compositions of zirconium hydride from 0 to 900°C // J. Res. Natl. Bur. Stand. — 1958. — Т. 61. — С. 13—23.
247. *Cezairliyan A., Righini F.* Simultaneous measurements of heat capacity, electrical resistivity and hemispherical total emittance by a pulse heating technique: zirconium, 1500 to 2100 K // Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry. — 1974. — Т. 78, № 4. — С. 509.
248. *Петрова И. И., Пелецкий В. Э., Самсонов Б. Н.* Исследование теплофизических свойств циркония методом субсекундного импульсного нагрева // Теплофизика высоких температур. — 2000. — Т. 38, № 4. — С. 584—589.
249. Enthalpy measurements of the solid high-temperature β -phase of titanium and zirconium by levitation drop calorimetry / M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, H. Franz, M. G. Froberg // Journal of alloys and compounds. — 2001. — Т. 316, № 1/2. — С. 175—178.
250. *Jaeger F. M., Veenstra W. A.* The exact measurement of the specific heats of solid substances at high temperatures. VI. The specific heats of vanadium, niobium,

- tantalum and molybdenum // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. — 1934. — T. 53, № 8. — C. 677—687.
251. *Coughlin J. P., King E. G.* High-Temperature Heat Contents of Some Zirconium-containing Substances I // *Journal of the American Chemical Society*. — 1950. — T. 72, № 5. — C. 2262—2265.
252. *Skinner G. B., Edwards J. W., Johnston H. L.* The Vapor Pressure of Inorganic Substances. V. Zirconium between 1949 and 2054 ° K. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — T. 73, № 1. — C. 174—176.
253. *Adenstedt H. K.* Physical, thermal and electrical properties of hafnium and high purity zirconium // *Transactions of the American Society for Metals*. — 1952. — T. 44. — C. 949—973.
254. *Redmond R. F., Lones J.* Enthalpies and heat capacities of stainless steel (316), zirconium, and lithium at elevated temperatures : *тех. отч.* / Oak Ridge National Lab. — 1952.
255. *Fieldhouse I. B., Lang J. I.* Armour Research Foundation Report : *тех. отч.* / WADD-TR-60-904. — 1961.
256. *Bonnell D. W.* Property Measurements at High Temperatures—Levitation Calorimetry Studies of Liquid Metals // *Ph.D. Thesis*. — 1972. — C. 1—72.
257. *Kats S. A., Chekhovskoi V. Y., Kovalenko M. D.* Thermophysical properties of zirconium and hafnium at high temperatures // *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. — 1985. — T. 23, № 2. — C. 395—397.
258. Spectral emissivities at wavelengths in the range 500–653 nm, enthalpies, and heat capacities of the liquid phases of cobalt, titanium, and zirconium / J. Qin, M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, U. Thiedemann, G. Kuppermann, B. Camin, R. Blume, M. G. Froberg // *High temperature and materials science*. — 1997. — T. 37, № 3. — C. 129—142.

259. *Елютин В. П., Маурах М. А., Свердлов Г. М.* Определение скрытой теплоты плавления циркония // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия. — 1967. — № 2. — С. 87.
260. *Parisiades P., Cova F., Garbarino G.* Melting curve of elemental zirconium // Physical Review B. — 2019. — Т. 100, № 5. — С. 054102.
261. Melting and refreezing of zirconium observed using ultrafast x-ray diffraction / H. B. Radousky, M. R. Armstrong, R. A. Austin, E. Stavrou, S. Brown, A. A. Chernov, A. E. Gleason, E. Granados, P. Grivickas, N. Holtgrewe, H. J. Lee, S. S. Lobanov, B. Nagler, I. Nam, V. Prakapenka, C. Prescher, P. Walter, A. F. Goncharov, J. L. Belof // Phys. Rev. Research. — 2020. — Февр. — Т. 2, вып. 1. — С. 013192.
262. Experimental melting curve of zirconium metal to 37 GPa / J. S. Pigott, N. Velisavljevic, E. K. Moss, N. Draganic, M. K. Jacobsen, Y. Meng, R. Hrubiak, B. T. Sturtevant // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — Июнь. — Т. 32, № 35. — С. 355402.
263. *Онуфриев С. В.* Оценка критических параметров циркония, гафния и вольфрама // Теплофизика высоких температур. — 2011. — Т. 49, № 2. — С. 213—220.
264. *Ohse R. W., Tippelskirch H.* The critical constants of the elements and of some refractory materials with high critical temperatures // High Temperatures-High Pressures. — 1977. — Т. 9, № 4. — С. 367—385.
265. *Lang G.* Critical temperatures and temperature coefficients of the surface tension of liquid metals // Zeitschrift fuer Metallkunde. — 1977. — Т. 68, № 3. — С. 213—218.
266. *Хомкин А. Л., Шумихин А. С.* Влияние твердотельных характеристик на критические параметры фазового перехода пар–жидкость // Журнал экспе-

- риментальной и теоретической физики. — 2017. — Т. 151, № 1. — С. 82—89.
267. *Ломоносов И. В.* Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах // автореферат диссертации доктора физико-математических наук : 01.04.14. — 1999.
268. *Sadus R. J.* Molecular simulation of orthobaric isochoric heat capacities near the critical point // *Physical Review E*. — 2019. — Т. 99, № 1. — С. 012139.
269. Comprehensive representation of the Lennard-Jones equation of state based on molecular dynamics simulation data / S. Pieprzyk, A. Brańka, S. Maćkowiak, D. M. Heyes // *The Journal of chemical physics*. — 2018. — Т. 148, № 11. — С. 114505.
270. *Haupt A., Straub J.* Evaluation of the isochoric heat capacity measurements at the critical isochore of SF₆ performed during the German Spacelab Mission D-2 // *Physical Review E*. — 1999. — Т. 59, № 2. — С. 1795.
271. *Khomkin A. L., Shumikhin A. S.* Features of the Vapor-Liquid (dielectric-metal) Phase Transition in Metal Vapors, Semiconductors and Rare Gases // *Contributions to Plasma Physics*. — 2016. — Т. 56, № 3/4. — С. 228—233.
272. Determination of liquid-vapour phase boundaries by a dynamic experimental method / V. Y. Ternovoi, A. S. Filimonov, S. V. Kvitov, A. A. Pyalling, D. N. Nikolaev, Y. E. Gordon, V. E. Fortov // *High Temperatures High Pressures*. — 2002. — Т. 34, № 1. — С. 73—80.

Приложение А

Численные данные

Таблица А.1. Оценки критических параметров вольфрама.

Статья	$T_{кр}$, КК	$\rho_{кр}$, Г/см ³	$P_{кр}$, кбар
Работа [130]	23	—	>10
Работа [156]	21–22	—	160–200
Работа [131]	21.01	5.87	15.83
Работа [109]	18.54	4.92	14.79
Работа [266; 271]	16.72	5.2	27.2
Работа [135]	16 ± 1	4.5 ± 0.5	11 ± 2
Работа [9; 134; 136]	15.75	4.85	11.8
Работа [138]	15.1 ± 1.5	4.1 ± 0.8	5.6
Работа [84]	14.1	5.882	5.09
Работа [96]	13.89	4.18	—
Работа [272]	13.66 ± 0.80	—	0.5
Работа [206]	13.5	2.167	3.08
Работа [133]	13.4 ± 1.4	4.28 ± 0.4	3.37 ± 0.85
Работа [140]	12.5	4.52	13
Работа [146]	12.47	6.99	16.32
Работа [137]	12.4	4.92	7.549
Работа [132]	11.88	—	6.126

Таблица А.2. Тесты сходимости для вычисленного УРС Мо в твердой и жидкой фазе по числу \mathbf{k} -точек и числу атомов N . Символ Γ соответствует Γ -точке при моделировании, символ M соответствует сетке \mathbf{k} -точек по схеме Monkhorst-Pack.

ρ (г/см ³)	T (кК)	N	k -точка	P (ГПа)	E (кДж/г)
10.126	0.30	128	Baldereschi	-1.34	-11.016
10.126	0.30	128	Γ [2 × 2 × 2]	0.08	-10.921
10.126	0.30	128	Γ [3 × 3 × 3]	-0.13	-10.932
10.126	0.30	128	M [2 × 2 × 2]	-0.24	-10.933
10.126	0.30	128	M [3 × 3 × 3]	-0.16	-10.934
10.126	0.30	128	M [4 × 4 × 4]	-0.23	-10.933
9.5	2.90	128	Baldereschi	1.0	-10.037
9.5	2.90	128	Γ [2 × 2 × 2]	2.0	-9.994
9.5	2.90	128	M [2 × 2 × 2]	2.0	-9.993
9.475	2.90	128	Baldereschi	0.4	-10.037
9.475	2.90	128	M [2 × 2 × 2]	1.6	-9.985
9.475	2.90	128	M [3 × 3 × 3]	1.6	-9.982
9.475	2.90	250	Baldereschi	1.7	-9.983
9.475	2.90	250	M [2 × 2 × 2]	1.7	-9.980
8.875	2.95	128	Baldereschi	0.2	-9.590
8.875	2.95	128	M [2 × 2 × 2]	0.1	-9.593
8.875	3.10	128	Baldereschi	0.9	-9.543
8.875	3.10	128	M [2 × 2 × 2]	1.1	-9.538
8.75	3.30	128	Γ -point only	0.5	-9.447
8.75	3.30	128	Baldereschi	0.4	-9.453
8.75	3.30	250	Baldereschi	0.4	-9.452
8.75	3.30	128	M [2 × 2 × 2]	0.6	-9.447
8.75	3.50	128	Baldereschi	1.6	-9.378
8.75	3.50	128	M [2 × 2 × 2]	1.6	-9.380

Таблица А.3. Оценки критических параметров молибдена.

Статья	$T_{кр}$, К	$\rho_{кр}$, г/см ³	$P_{кр}$, кбар
Работа [202]	18.766	—	29.3
Работа [130]	17.00	—	—
Работа [93]	16.14	3.18	12.63
Работа [109]	14.59	2.61	11.84
Работа [84]	14.3	3.02	5.68
Работа [203]	12.87	2.8	22.4
Работа [13]	12.5 ± 1	—	10 ± 1
Работа [187]	11.15 ± 0.55	2.63	5.46 ± 1.16
Работа [204]	10.78	2.47	6.92
Работа [205]	10.4	—	—
Работа [3]	10.18	3.69	7.59
Работа [206]	9.6	1.73	4.32
Работа [76]	8	2.31	9.7
Работа [212]	8	1.02	9.7

Таблица А.4. Тесты сходимости для вычисленного УРС Zr по числу **k**-точек и числу атомов N . Символы М и В указывают, используется ли Monkhorst-Pack схема сетки **k**-точек или **k**-точка Балдереша.

ρ (г/см ³)	T (кК)	N	k -точка	P (ГПа)	E (кДж/моль)
6.455	0.3	128	М [2 × 2 × 2]	0.07	-814.34
6.455	0.3	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	0.01	-813.79
6.500	0.3	128	М [2 × 2 × 2]	0.54	-814.46
6.500	0.3	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	0.62	-813.70
6.450	1.0	128	М [2 × 2 × 2]	0.94	-793.82
6.450	1.0	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	1.30	-793.62
6.500	1.0	128	М [2 × 2 × 2]	1.75	-792.72
6.500	1.0	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	1.97	-793.39
6.500	1.25	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	0.09	-783.59
6.500	1.25	250	М [2 × 2 × 2]	0.09	-783.66
6.300	1.5	128	М [2 × 2 × 2]	0.10	-776.55
6.300	1.5	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	0.12	-776.46
6.300	1.5	432	В {1/4, 1/4, 1/4}	0.08	-776.67
6.400	1.5	128	М [2 × 2 × 2]	1.32	-777.17
6.400	1.5	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	1.33	-777.22
6.400	1.5	432	В {1/4, 1/4, 1/4}	1.30	-777.24
6.400	2.0	128	М [2 × 2 × 2]	2.69	-762.24
6.400	2.0	250	В {1/4, 1/4, 1/4}	2.62	-762.54

Таблица А.5. Оценки критических параметров циркония.

Статья	$T_{кр}$, К	$\rho_{кр}$, г/см ³	$P_{кр}$, кбар
Работа [93]	16.25	1.79	7.52
Работа [264]	12.30	—	—
	8.65	—	—
Работа [265]	15.74	—	—
Работа [107]	14.59	—	—
Работа [96]	9.73	1.57	—
Работа [202]	10.87	2.20	—
Работа [90]	10.72	0.84	—
Работа [267]	14.86	1.63	—
Работа [91]	11.513	—	—
	11.57	—	—
Работа [137]	15.20	1.0	0.43
Работа [263]	15.03 ± 1.50	1.44 ± 0.30	4.3
	14.50 ± 1.50	1.44 ± 0.3	4.1
Работа [94]	9.66	2.24	6.76
Работа [266]	14.4	1.4	10.7