

На правах рукописи

Парамонов Михаил Анатольевич

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

1.3.9 – Физика плазмы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук.*

Научный руководитель:

*к. ф.-м.н., с.н.с.*  
*ФГБУН ОИВТ РАН,*  
***Минаков Дмитрий Вячеславович***

Официальные оппоненты:

*д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой химической физики*  
*ФГАОУ ВПО НИЯУ МИФИ*  
***Губин Сергей Александрович***

*к. ф.-м.н., заведующий лабораторией высоких динамических давлений*  
*ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН*  
***Николаев Дмитрий Николаевич***

Ведущая организация:

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук*

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02) при *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук*, расположенном по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, корпус Л-3, экспозиционный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *ОИВТ РАН*.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Телефон для справок: +7(495)485-79-77.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
*к. ф.-м.н.,*

*Тимофеев А.В.*

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2023

## Общая характеристика работы

### **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 имеет точное знание параметров фазовых переходов в используемых материалах.

Область плотной плазмы вещества и сверхкритическое состояние могут быть достигнуты в экспериментах по адиабатическому расширению. Однако на текущий момент существует лишь несколько работ с измерениями температуры в сжатых металлах, а также аналогичных измерений в волнах изоэнтропического расширения. 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. 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. Однако высокая температура плавления при атмосферном давлении затрудняет получение надежных экспериментальных данных для этих металлов в жидком состоянии.

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, которые делают практически невозможным создание адекватной теоретической модели теплофизических свойств жидких вольфрама, молибдена и циркония без учета влияния электронной структуры.

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 или для расчета фазовых переходов при относительно высоких плотностях. При этом область разреженного вещества остается слабо изученной. В данной работе в рамках одной модели вырожденной сильно-неидеальной 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 методом КМД. Поэтому, 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 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.;
- Забабахинские 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 [1–6] 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.

## Содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения выносимые на защиту, приводятся сведения о публикациях по теме диссертации и об апробации результатов исследования.

**Первая глава** содержит литературный обзор по теме диссертации. В данной главе представлены результаты анализа публикаций, касающихся существующих методов экспериментального, теоретического и численного исследования, привлекаемых для построения широкодиапазонных моделей и определяющих соотношений для веществ в экстремальных условиях при высоких давлениях и температурах. Выполнен обзор методов первопринципного моделирования термодинамических свойств.

В первой части данной главы рассматривается метод квантовой молекулярной динамики (КМД), основанный 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 учитывает изменение электронной структуры атомов в зависимости от их окружения, и в настоящее время является единственным подходом, позволяющим с высокой точностью определять большое число свойств вещества в конденсированной фазе.

Несмотря на ряд приближений, которые использует данный подход (адиабатическое приближение, приближение для обменно-корреляционного функционала, псевдопотенциальное приближение для внутренних электронных оболочек и др.), этот метод является первопринципным или *ab initio* в том смысле, что не использует никаких эмпирических данных кроме заряда и массы ядер. Используемые приближения калибруются на основе данных более точных расчетов (в том числе квантовых методов Монте-Карло).

Во второй части данной главы рассматриваются экспериментальные методы изучения термодинамических свойств кристаллов и плотной плазмы, а именно: статические эксперименты, ударно-волновые эксперименты, эксперименты со стационарным нагревом и эксперименты с быстрым нагревом проводников мощным импульсом тока.

В третьей части данной главы рассматривается определение параметров критической точки. Критическая точка – точка на диаграмме состояния вещества, соответствующая критическому состоянию, в котором несколько фаз, находящихся в термодинамическом 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 бинодаль (линия двухфазного равновесия) и спинодаль (граница термодинамической устойчивости), поэтому критическая точка характеризуется условием  $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ .

**Во второй главе** рассматриваются методы интерпретации динамических экспериментов и оценки критических параметров, а именно: метод расчета ударных адиабат, три различных метода расчета изоэнтроп: подход Ферми-Зельдовича, метод повторных ударных адиабат и прямой метод расчета изоэнтропы на основе двухфазной термодинамической модели, и метод последовательного приближения к критической изотерме для оценки параметров критической точки.

1. **Расчет ударных адиабат** по результатам атомистического моделирования. Ударная адиабата получена при помощи уравнения Гюгонио, посредством которого каждая последующая точка на расчетной кривой связана с начальной, обозначенной индексом «0»:

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

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. Для расчета ударных адиабат пористых веществ  $V_0$  в уравнении Гюгонио (1) заменялось на  $V_{00} = 1/\rho_{00} = V_0 m$ , где  $m$  – пористость вещества. В результате вычислений определялись давление и внутренняя энергия вещества на ударной адиабате (1) при заданной плотности.

2. **Метод повторных ударных адиабат (ПА)**. Данный метод основан на свойстве касания второго порядка ударной и обычной адиабат в одной и той же начальной точке. Изоэнтропа разгрузки строилась по серии повторных ударных адиабат. Каждая последующая точка на расчетной кривой связана с предыдущей уравнением Гюгонио (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.
3. **Подход Ферми–Зельдовича**. 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 и условия, что энтропия есть функция состояния, а  $dS$  – полный дифференциал, производя дифференцирование, можно получить после сокращений дифференциальное уравнение в частных производных для функции  $T(P, V)$ . Характеристиками такого уравнения



являются линии, дифференциальное уравнение которых — это уравнение адиабаты. Вдоль характеристик, т.е. вдоль адиабаты, имеет место следующее соотношение:

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\frac{T}{\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V}. \quad (2)$$

Частная производная  $(\partial E/\partial P)_V = (\partial E/\partial T)_V/(\partial P/\partial T)_V$  находится из КМД-моделирования. Расчет изоэнтропы разгрузки возможно методом локальной реконструкции, численно решая уравнение (2), либо методом глобальной реконструкции производной  $(\partial E/\partial P)_V$  на сетке изотерм и изохор.

4. **Прямой метод расчета изоэнтропы** на основе двухфазной термодинамической модели (ПВ). Двухфазный термодинамический (2ФТ) метод — подход, основанный на прямом вычислении энтропии и свободной энергии для жидкости. В методе 2ФТ полная ионная энтропия разлагается на твердотельную и газовую компоненты, каждая из которой зависит также от твердотельной и газовой компоненты автокорреляционной функции скорости системы. Для газовой компоненты можно использовать модель твердых сфер (HS — hard sphere). 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.
5. **Метод последовательного приближения к критической изотерме.** Для оценки параметров критической точки жидкость–газ используется метод последовательного приближения к критической изотерме. Известно, что критическая точка является стационарной точкой перегиба на критической изотерме, где первая и вторая частные производные давления по объему при постоянной температуре равны нулю. Таким образом, критическая точка может быть оценена с помощью серии расчетов сверхкритических изотерм с понижением температуры с целью нахождения критической. Кроме того, рассчитанное критическое давление может быть использовано для оценки местоположения кривой сосуществования жидкость–газ (последовательное приближение к бинадальной кривой).

**Третья глава** посвящена расчетным результатам моделирования плотной плазмы W, Mo и Zr.

1. **Параметры моделирования.** Для КМД расчетов в работе использовался пакет моделирования *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP)

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). 6 валентных электронов используется в расчетах свойств W и Mo и 12 валентных электронов для Zr. Все расчеты выполняются с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) для обменно-корреляционного (XC) функционала. Следует отметить, что GGA-PBE наиболее часто используется в расчетах конденсированных сред в последнее время. 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. Выбор XC-функционала GGA-PBE обоснован тем, что нормальная плотность ( $19.3 \text{ г/см}^3$  для вольфрама,  $10.22 \text{ г/см}^3$  для молибдена и  $6.506 \text{ г/см}^3$  для циркония) 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), а для молибдена и циркония — функционал Armiento–Mattsson (AM05). 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. 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.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [1–6].

- 2. Интерпретация ударно-волновых экспериментов.** Рассматриваемые металлы были достаточно хорошо изучены в ударных волнах в течение последних 60 лет. Используя измерения изоэнтропы разгрузки сжатых пористых образцов вольфрама и молибдена можно получить жидкометаллические состояния с высокой энтропией и изучить испарение металлов в волнах разгрузки. УА сплошных и пористых образцов вольфрама и молибдена и изоэнтропы разгрузки, выпущенные из состояний на соответствующих УА представлены на рис. 1.

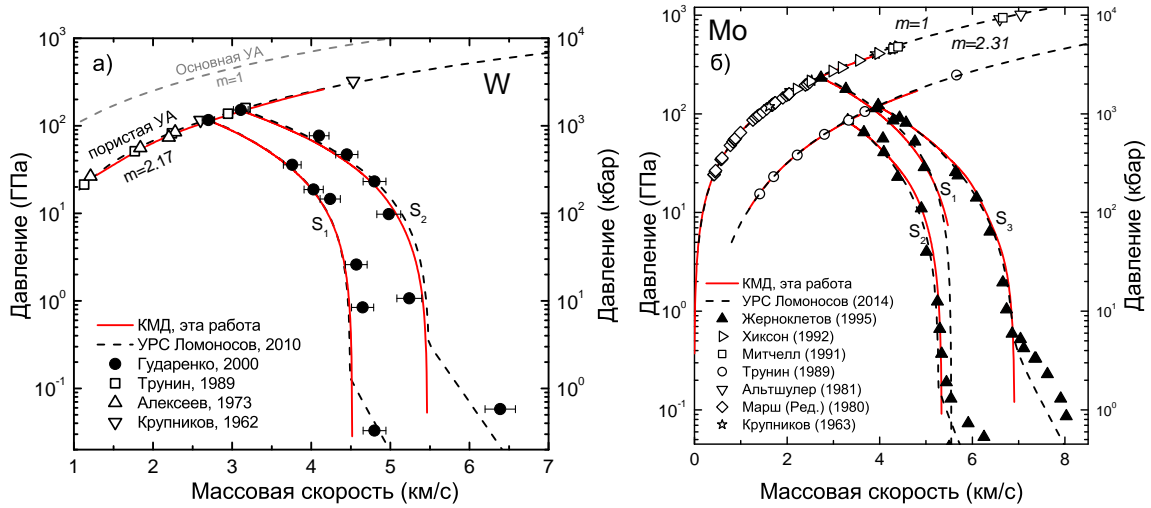


Рис. 1. Ударные адиабаты сплошных и пористых образцов и изоэнтропы разгрузки вольфрама (а) и молибдена (б) в  $P-u_p$  координатах.

Красные линии — КМД (данная работа), черные пунктирные линии — УРС, остальные маркеры — экспериментальные данные.

Отмечается очень хорошее согласие кривых изоэнтропического расширения, полученных в результате глобальной реконструкции по методу Ферми–Зельдовича на сетке КМД-рассчитанных изохор и изотерм в этой работе, с полуэмпирическим УРС И.В. Ломоносова.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [1; 4; 5].

3. **Энтальпия** — один из теплофизических параметров, доступных в экспериментах с динамическим нагревом. 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  $T = 300$  К, соответственно, может быть получено из расчетов КМД. Экспериментальные и справочные данные по удельной энтальпии в зависимости от температуры представлены на рис. 2 вместе с результатами КМД расчетов для W, Mo и Zr. Также проведены оценки энтальпии плавления.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [1; 5].

4. Для поиска **критических точек** W, Mo и Zr и расчета теплофизических свойств жидких металлов в околоскритической области были выполнены подробные расчеты изотерм веществ в диапазоне температур от 13.5 до 12 кК для W, от 12.5 до 10.8 кК для Mo и от 12 до 9 кК для Zr, и диапазоне плотностей от 7 до 2.5 г/см<sup>3</sup> для W и от 6 до 1.25 г/см<sup>3</sup> для Mo и Zr (рис. 3).

На основе полученных данных с использованием методики аппроксимации зависимостей полиномами и оценки погрешности методом Монте-Карло, описанными в главе 1, была получена оценка критических пара-

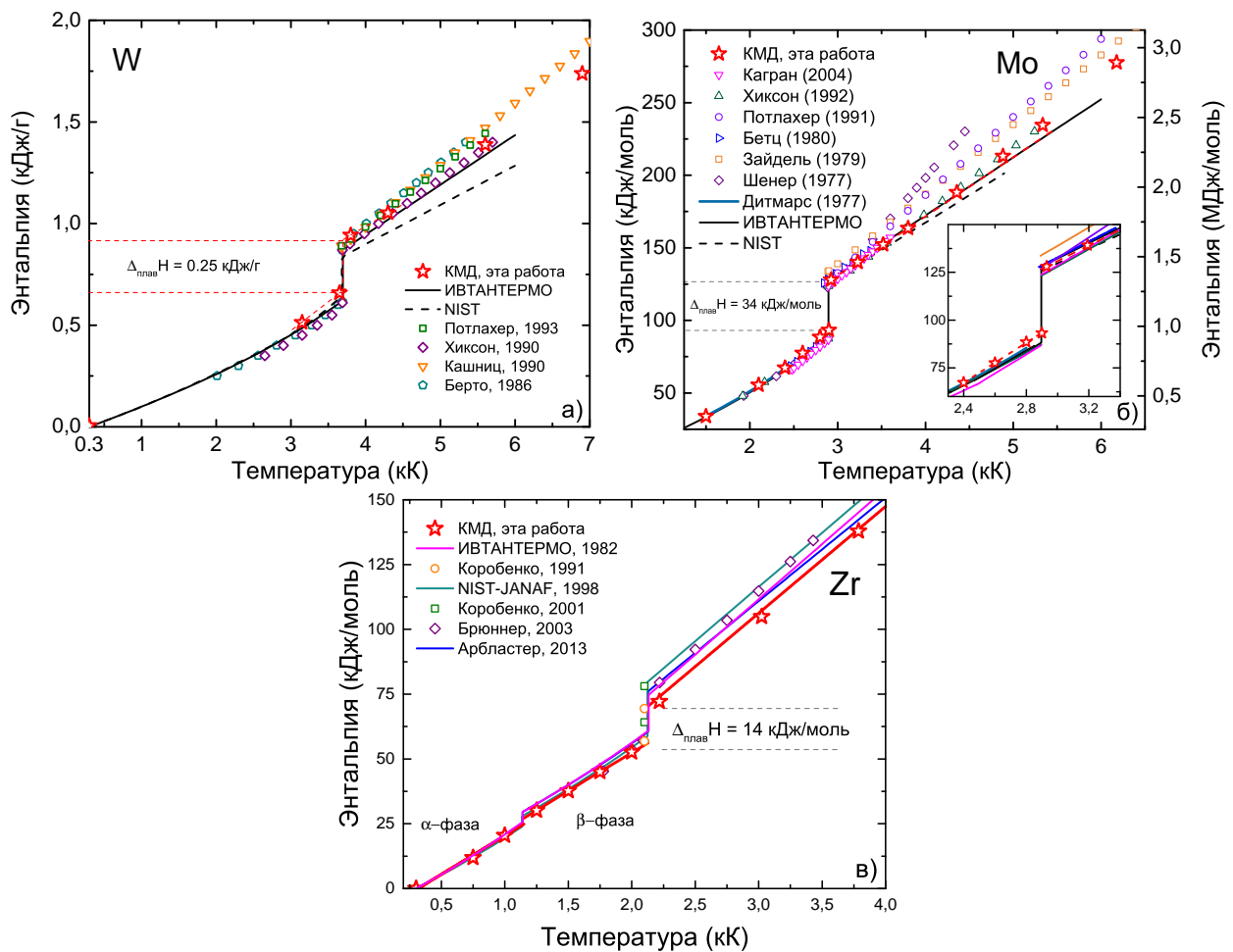


Рис. 2. Энтальпия в зависимости от температуры для W (а), Mo (б) и Zr (в). Красные звезды — КМД (данная работа), остальные маркеры — экспериментальные данные и теоретические оценки.

метров вольфрама, молибдена и циркония. Рассчитанные критические параметры:

- Для вольфрама  $T_c = 12.2 \pm 0.2$  кК,  $\rho_c = 4.2 \pm 0.9$  г/см<sup>3</sup>, и  $P_c = 6.0 \pm 0.9$  кбар, критический фактор сжимаемости  $Z_c = 0.26 \pm 0.07$ ;
- Для молибдена  $T_c = 10.73 \pm 0.12$  кК,  $\rho_c = 2.3 \pm 0.2$  г/см<sup>3</sup> и  $P_c = 4.6 \pm 0.7$  кбар, критический фактор сжимаемости  $Z_c = 0.22 \pm 0.03$ ;
- Для циркония  $T_c = 9.4 \pm 0.1$  кК,  $\rho_c = 1.4 \pm 0.1$  г/см<sup>3</sup> и  $P_c = 3.4 \pm 0.4$  кбар, критический фактор сжимаемости  $Z_c = 0.28 \pm 0.04$ .

Это первая оценка критических точек вольфрама, молибдена и циркония, выполненная первопринципным методом квантовой молекулярной динамики.

Также было проведено исследование околоскритической области Mo с использованием КМД-моделирования с различным количеством атомов в суперъячейке (54, 128 и 250), с различными псевдопотенциалами (6, 12 и 14 валентных электронов) и с различными обменно-корреляционными

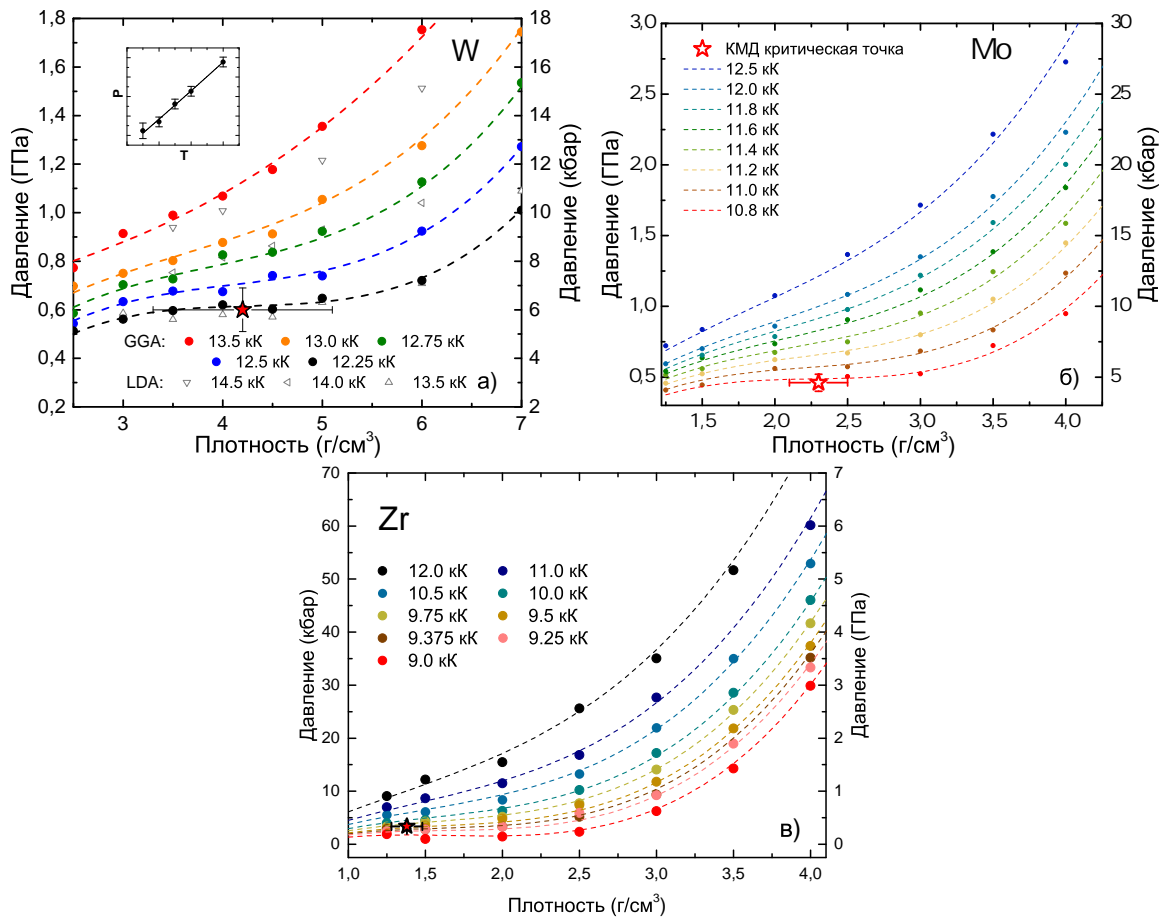


Рис. 3. КМД-рассчитанное давление по плотности вдоль изотерм для W (а), Mo (б) и Zr (в).

Круги — данные КМД расчетов, пунктирные линии — аппроксимации изотерм, красная звезда — оценка критической точки.

функционалами (PBE и AM05) (рис. 4). Расчеты с 54 атомами показали более низкое давление вдоль изотерм, чем со 128 атомами, однако это различие уменьшается при малых плотностях. Увеличение числа атомов до 250 приводит к небольшой разнице в давлении по сравнению с расчетом для 128 атомов, однако значительно увеличиваются вычислительные затраты на моделирование при низких плотностях. Таким образом, мы сочли целесообразным использовать 128 атомов в наших основных расчетах. Прямые КМД-расчеты околоскритической изотермы с различными псевдопотенциалами показали 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. Наше исследование также показало, что оценка критической температуры, полученная с использованием обменно-корреляционного функционала AM05, может быть немного выше, чем предсказание PBE, а критическое давление и плотность для AM05 должны быть достаточно близки к расчету с PBE.

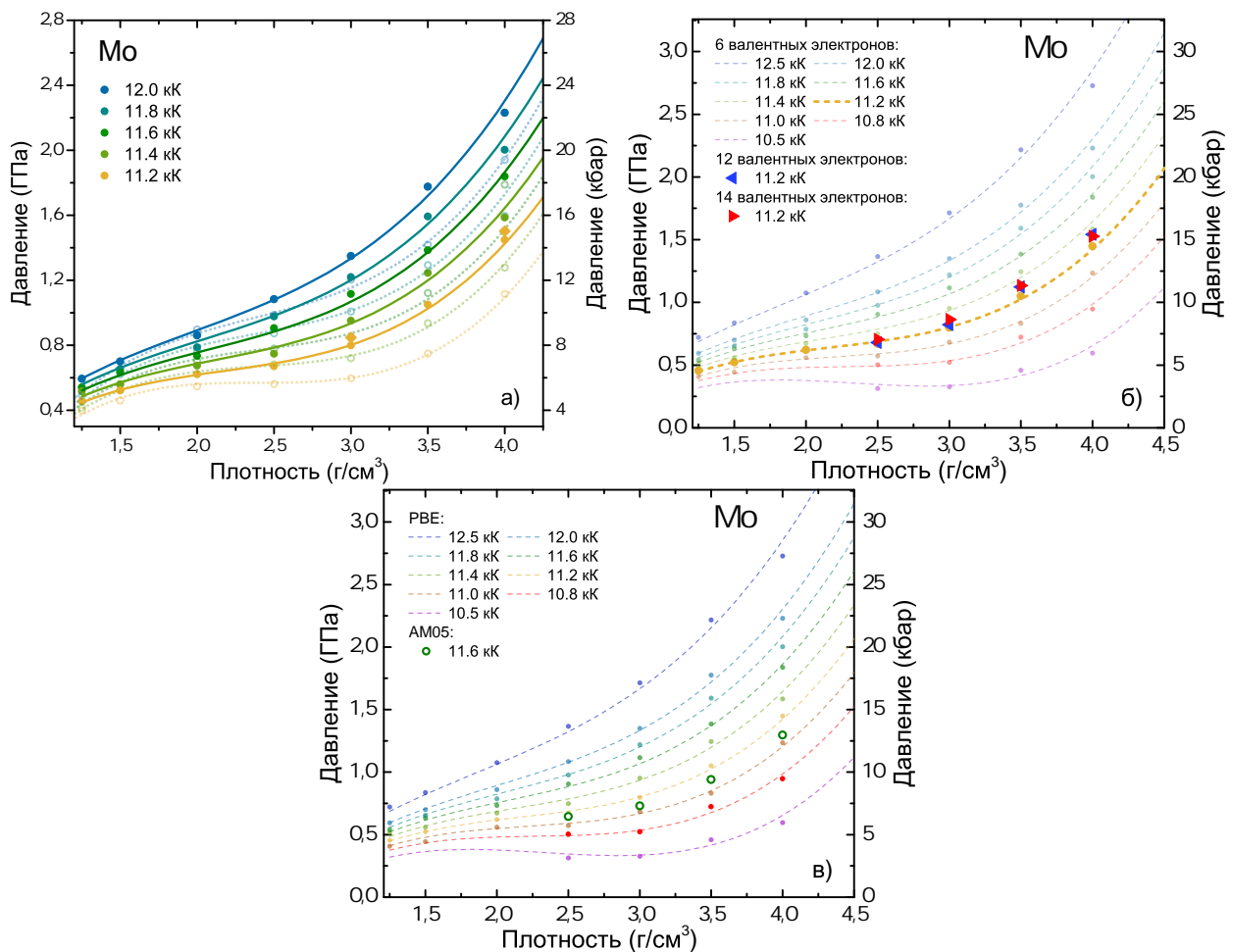


Рис. 4. Давление в зависимости от плотности для молибдена, рассчитанное методом КМД с разным количеством атомов в суперъячейке (а), с разными псевдопотенциалами (б) и с разными обменно-корреляционными функционалами (в).

На основе полученных из КМД расчетов термодинамических свойств были получены критические изобары вольфрама, молибдена и циркония и, таким образом, выполнена оценка положения кривых сосуществования жидкость–газ на фазовых диаграммах W, Mo и Zr. Критические изобары вместе с критическими точками изображены на рис. 5. КМД критические параметры вольфрама близки к предсказаниям Фюкке и Зайделя 1980 года и к предсказаниям Гесса *и др.* 1999 года; молибдена — к предсказаниям Зайделя и Фюкке 1978 года; циркония — к оценке Мартынюка 1984 года и к оценке Апфельбаума 2015 года.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [1; 4].

5. На основе таблицы термодинамических свойств, полученной из КМД, можно исследовать **термодинамические коэффициенты** или вторые производные термодинамического потенциала. Были рассчитаны изобарная и изохорная теплоемкости, а также параметр Грюнайзена и скорость звука вдоль критических изобар молибдена и циркония (рис. 6).

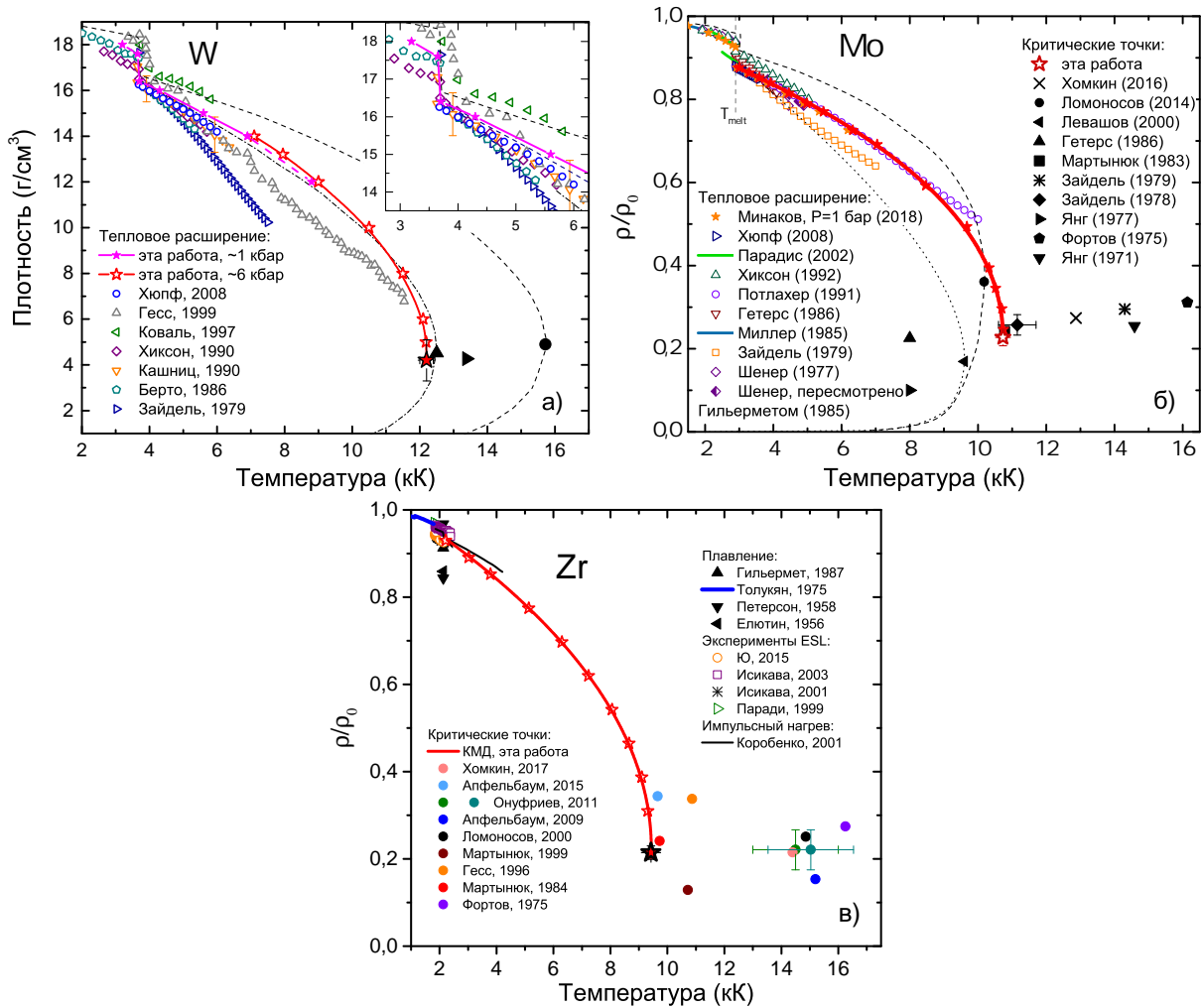


Рис. 5. Фазовые диаграммы W (а), Mo (б) и Zr (в) при низких плотностях.

Символы в виде звезд — данные КМД, пустые символы — экспериментальные данные по ИЕХ, пунктирные линии — УРС, остальные маркеры — экспериментальные данные и теоретические оценки критической точки.

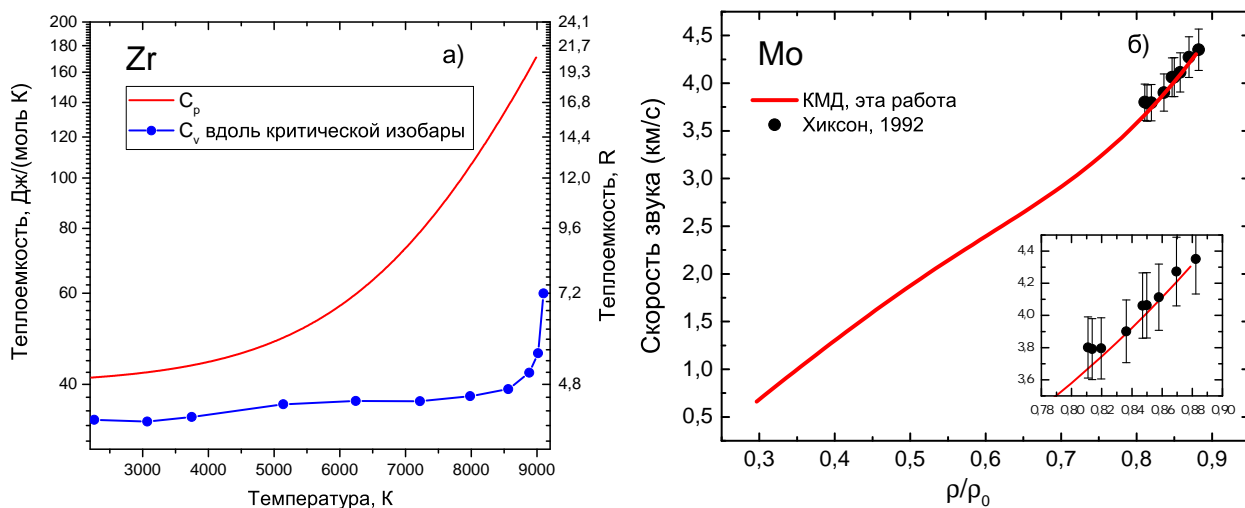


Рис. 6. Изобарная и изохорная теплоемкости циркония (а) и скорость звука вдоль критической изобары молибдена (б).

Изобарная теплоемкость  $C_P$  демонстрирует значительный рост при приближении к критической точке, а изохорная теплоемкость  $C_V$  показывает немонотонное поведение, но также рост при приближении к критической точке для молибдена и циркония. Имеется небольшое число экспериментальных работ по изучению изохорной теплоемкости, ограниченное исследованиями жидких легкоплавких металлов, в которых предсказывается уменьшение  $C_V$  с ростом температуры вплоть до кипения. Параметр Грюнайзена для обоих металлов демонстрирует нелинейную зависимость от плотности и достигает значения 0.35 в критической точке, что ниже предела идеального газа  $\gamma = 2/3$ . Также была проверена согласованность вычисленных производных путем сравнения с экспериментальными данными Хиксона 1992 года по скорости звука в жидком молибдене.

Результаты данного раздела опубликованы в работе [4].

**В Заключение** подводятся итоги диссертационного исследования, излагаются его 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.



## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. 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.
2. *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.
3. *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.
4. *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.
5. 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. 06 5102.
6. *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.

Парамонов Михаил Анатольевич

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СВОЙСТВ ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ W, MO И ZR МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Автореферат

---

Подписано в печать

Формат 60x84/16

Печать офсетная Уч.-изд.л. 1,0

Усл.-печ.л. 0,93

Тираж 100 экз. Заказ N

Бесплатно

---

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2