

На правах рукописи

Парамонов Михаил Анатольевич

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

1.3.9 – Физика плазмы

**ЧЕРНОВИК АВТОРЕФЕРАТА**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

# Общая характеристика работы

## Актуальность темы.

Знание высокотемпературных термодинамических свойств материалов атомной энергетики, 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, при которых происходит фазовый переход в рассматриваемой системе, такой как изменение типа кристаллической решетки, плавление или испарение.

УРС является основной количественной характеристикой вещества, которая определяет функциональную зависимость между термодинамическими параметрами [1–3]. 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 [4]. 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 [5]. Тем не менее, доступно только несколько измерений температуры в сжатых металлах [6], а также аналогичных измерений в волнах изоэнтропического расширения [7]. С этой точки зрения особое значение имеют термодинамически полные данные, полученные с использованием метода изобарического расширения (isobaric expansion). Однако интерпретация экспериментов по ИЕХ часто затруднена из-за скорости и

сложности происходящих физических явлений [8–11]. 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 особенно остра. Тугоплавкие металлы имеют большое 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 [12, 13]. 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 ядерной промышленности и в химии, 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 является также 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 [14], динамическая стабилизация кристаллической структуры Mo и Zr при высокой температуре за счет ангармонических эффектов [15] и т.д. Кроме того, характер межатомного взаимодействия должен меняться в связи с изменением электронной плотности при переходе из жидкого в газообразное состояние [16]. Все эти факты делают практически невозможным создание адекватной теоретической модели теплофизических свойств жидких вольфрама, молибдена и циркония без учета влияния электронной структуры [17].

Изучение динамики атомов и молекул на квантовом уровне является фундаментальным аспектом химических и физических исследований. Понимание динамики молекулярных систем необходимо 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, который был разработан для изучения таких систем. КМД объединяет принципы квантовой механики и классической молекулярной динамики для моделирования динамики молекулярных систем в режиме реального времени. В последнее время КМД расчеты активно используются для получения температурной информации, соответствующей экспериментальным условиям ударно-волновых экспериментов [18–21] или для расчета фазовых переходов при относительно высоких

плотностях [22–24]. Однако существует ограниченное количество КМД расчетов для сильно разреженных веществ [25–27]. Это легко объяснить сложностью и огромными затратами таких вычислений, которые стали возможны на суперкомпьютерах только за последнее десятилетие [28]. Другая причина заключается в том, что теория функционала плотности (DFT) обычно считается менее надежной для газового состояния. В этой связи следует упомянуть совместные экспериментальные и первопринципные (*ab initio*) исследования термодинамических и транспортных свойств расширенных металлов [29, 30], 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.* [31], в котором была сделана попытка точного прямого расчета критической точки по результатам КМД-расчетов.

В случае вольфрама, молибдена и циркония актуальность этой работы может быть оправдана существенной неопределенностью в свойствах плотной плазмы W, Mo и Zr, и большой важностью этих металлов для промышленности. В данной работе рассматриваются теплофизические 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** состоят 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. Проводятся расчеты подробной сетки изотерм и изохор металлов для твердой фазы и жидкой фазы; удельной энтальпии (в том числе энтальпии плавления), скорости звука, теплоемкости, коэффициента Грюнайзена, ударной адиабаты и изоэнтроп разгрузки. На основе данных КМД-моделирования выполняется оценка параметров критических точек, границ двухфазных областей жидкость-газ и околонулевых изобар для трех металлов в окрестности кривых плавления. Также проводится сравнение с соответствующими экспериментальными данными по импульсному нагреву, ударному сжатию и изоэнтропическому расширению.

**Научная новизна** В данной работе продемонстрирована возможность использования первопринципного метода квантовой молекулярной динамики для 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 как непосредственно в табличном виде, так и для калибровки полуэмпирических уравнений состояний.

Предложенный метод расчета критических точек металлов может применяться для определения критических параметров широкого круга веществ в широком диапазоне давлений.

**Основные положения выносимые на защиту:**

1. Результаты первопринципного описания экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно-сжатых сплошных и пористых образцов.
2. Результаты теоретической интерпретации экспериментов по изобарическому расширению.
3. Зависимости изохорной и изобарной теплоемкости, параметра Грюнайзера и скорости звука от температуры и плотности для плотной плазмы Mo и Zr на основе аппроксимаций данных первопринципных расчетов.
4. Метод оценки критических параметров и их погрешностей последовательным приближением сверхкритическими изотермами на основе результатов первопринципных 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.**

Материалы и результаты исследования представлены в публикациях, докладах и выступлениях на следующих 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.;
- 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 было опубликовано 6 статей [П1-П6] в научных журналах и в сборниках конференций, которые входят в международную базу цитирования и приравнены к перечню ВАК. Основные результаты исследования вошли составной частью в работы, поддержанные 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». Работа была профинансирована Фондом поддержки молодых ученых (ФПМУ) ОИВТ РАН в 2019-2023 гг.

**Личный вклад автора.** заключается в участии в разработке программ для реализации методов и обработки данных, проведении численных расчетов, обработке полученных данных, написании научных статей и их подготовки к публикациям.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, приложения и библиографии. Общий объем диссертации 141 страница, включая 39 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 257 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, приводится список публикаций и сведения об апробации работы.

**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),

чек 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 критических точек. 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 бинадаль (линия двухфазного равновесия) и спинодаль (граница термодинамической устойчивости), поэтому критическая точка характеризуется условием  $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ .

**Во второй главе** рассматриваются методы интерпретации динамических экспериментов и оценки критических параметров, а именно: метод расчета ударных адиабат, три различных метода восстановления изоэнтроп разгрузки: подход Ферми–Зельдовича, метод повторных ударных адиабат и прямой метод восстановления изоэнтропы разгрузки с использованием 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 восстанавливалась при помощи уравнения Гюгонио (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,

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

В результате вычислений определялись давление и внутренняя энергия вещества на ударной адиабате (1) при заданной плотности. Скорость ударной волны  $D$  и массовая скорость  $U$  за ударно-волновым фронтом легко восстанавливаются с помощью законов сохранения массы и импульса.

## 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 [2]. Изоэнтропа разгрузки восстанавливалась 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; в результате вычислений определялись давление и внутренняя энергия вещества на ударной адиабате (1) при заданной плотности. Скорость ударной волны  $D$  и массовая скорость  $U$  за ударно-волновым

фронтом легко восстанавливаются с помощью законов сохранения массы и импульса.

### 3. Подход Ферми–Зельдовича

Подход Ферми–Зельдовича был впервые представлен в работе [32]. 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  $T(p, V)$ :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} + P\right) \frac{\partial T}{\partial P} - \frac{\partial E}{\partial P} \frac{\partial T}{\partial V} = T \quad (2)$$

Характеристиками этого уравнения являются линии, дифференциальное уравнение которых - это есть уравнение адиабаты. Вдоль характеристик, т.е. вдоль адиабаты

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\frac{T}{\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)}. \quad (3)$$

Частная производная  $(\partial E/\partial P)_V = (\partial E/\partial T)_V/(\partial P/\partial T)_V$  находится из КМД-моделирования. Восстановление изоэнтропы разгрузки возможно методом локальной реконструкции, численно решая уравнение (3), либо методом глобальной реконструкции производной  $(\partial E/\partial P)_V$  [18].

### 4. Прямой метод восстановления изоэнтропы на основе двухфазной термодинамической модели (ПВ)

Двухфазный термодинамический (2ФТ) метод — подход к прямому вычислению энтропии и свободных энергий для жидкостей, предложенный в работе [33]. В методе 2 ФТ полная ионная энтропия разлагается на

твердотельную и газовую компоненты, каждая из которой зависит также от твердотельной или газовой компоненты автокорреляционной функции системы. Для газовой компоненты можно использовать модель твердых сфер (HS — hard sphere), как предложено в работе [33]. 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 [34].

#### 5. Метод последовательного приближения к критической изотерме.

Для оценки критической точки используется метод последовательного приближения к критической изотерме. Схематически данный подход изображен на Рисунке 1(а). Как известно, 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, выполнив серию расчетов сверхкритических изотерм, постепенно уменьшая температуру, можно оценить положение критической точки с хорошей точностью. Оценка положения границы области жидкость–пар может быть выполнена путем расчета критической изобары методом КМД, используя найденное ранее значение критического давления. Схематически данный подход изображен на Рисунке 1(б).

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

1. **Параметры моделирования.** Для КМД расчетов в работе используется пакет моделирования Vienna *Ab initio* (VASP) [35–38]. В реализации метода функционала плотности применяется обобщенно-градиентное приближение (GGA) с поправками в форме PBE [39, 40]. Была подробно ис-

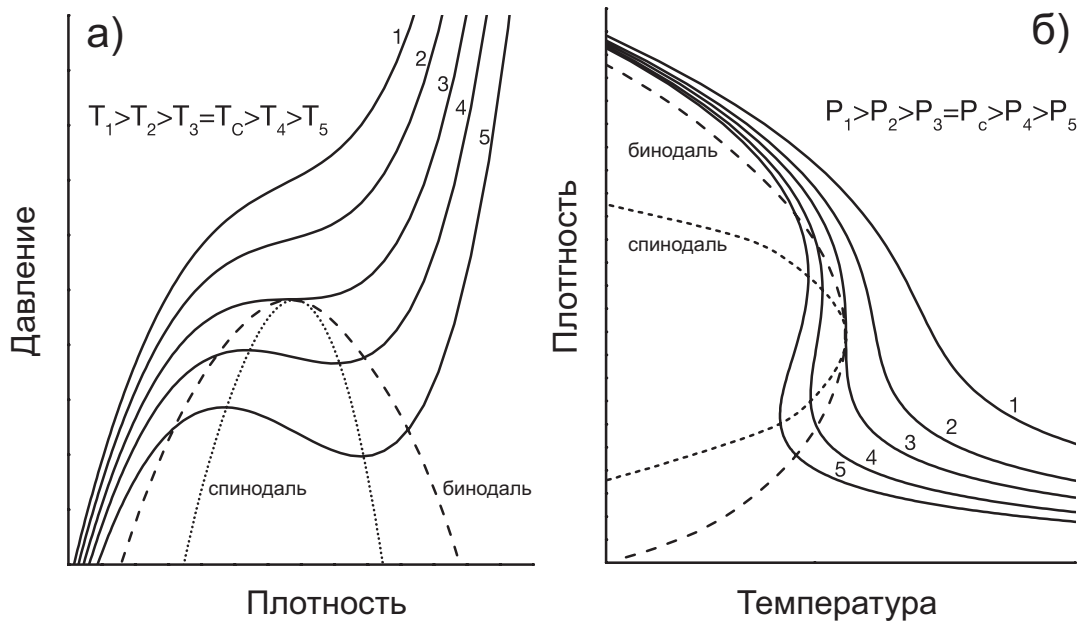


Рис. 1. Оценка критических параметров и кривой сосуществования жидкость–газ: (а) метод последовательного приближения к критической изотерме; (б) метод последовательного приближения к бинадальной кривой около критическими изобарами.

следована сходимость результатов КМД-расчетов для кристаллического W, Mo и Zr в зависимости от размера системы и числа  $k$ -точек в зоне Бриллюэна. Число атомов должно быть не менее 100, а для описания зоны Бриллюэна необходимо использовать одну  $k$ -точку ( $\Gamma$ -точку), одну  $k$ -точку Балдереша [41] или сетку  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 2$  с упаковкой Monkhorst-Pack [42] в зависимости от вещества и его фазы. Для ускорения расчетов рассматривалось 6 валентных электронов для W и Mo и 12 валентных электронов для Zr, остальные электроны включались в неизменный замороженный кор. Осцилляции волновых функций валентных электронов внутри радиуса кора сглаживались для уменьшения числа плоских волн, необходимых для их описания, что обеспечивается использованием потенциала PAW [43].

Результаты данного раздела опубликованы в работах [П1-П6].

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. Сплошные и пористые УА вольфрама и молибдена и изоэнтропы разгрузки, выпущенные из состояний на соответствующих УА представлены на Рисунке 2.

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

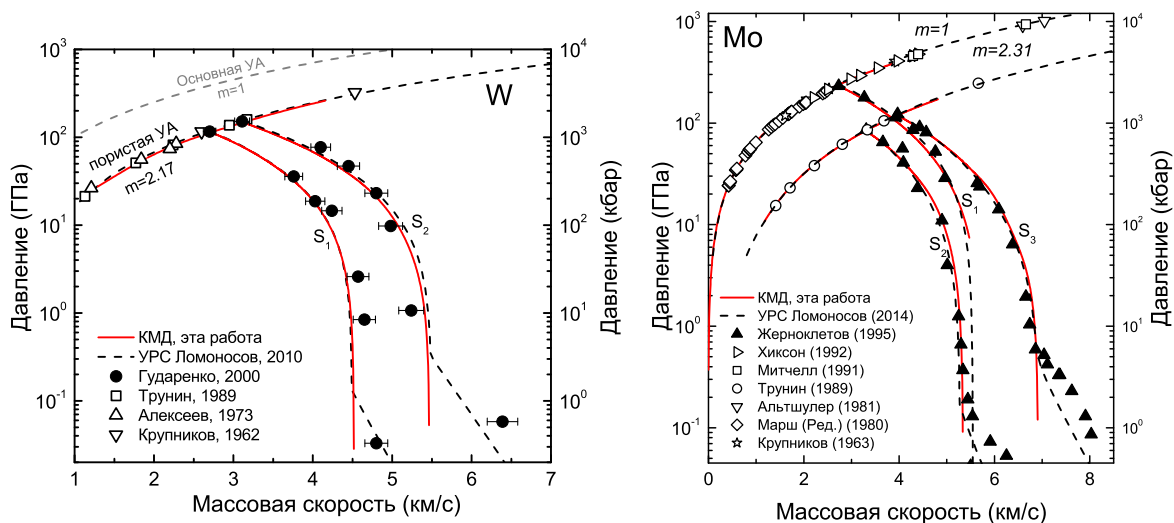


Рис. 2. Сплошные и пористые УА и изоэнтропы разгрузки вольфрама и молибдена в  $P-u_p$  координатах. Красные линии — КМД (данная работа), серые пунктирные линии — УРС, остальные маркеры — экспериментальные данные.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [П2, П3, П6].

3. **Энтальпия** - один из теплофизических параметров, доступных в экспериментах с динамическим нагревом. Изменение энтальпии вдоль нулевой изобары  $\Delta H \equiv H_T - H_{300} = U_T - U_{300}$ , где  $U_T$  и  $U_{300}$  — внутренние энергии

системы при заданной температуре и при  $T = 300$  К, соответственно, может быть получено непосредственно из расчетов КМД. Экспериментальные и справочные данные по удельной энтальпии в зависимости от температуры представлены на рисунке 3 вместе с результатами КМД расчетов для W, Mo и Zr. Также проведены оценки энтальпии плавления в точке плавления.

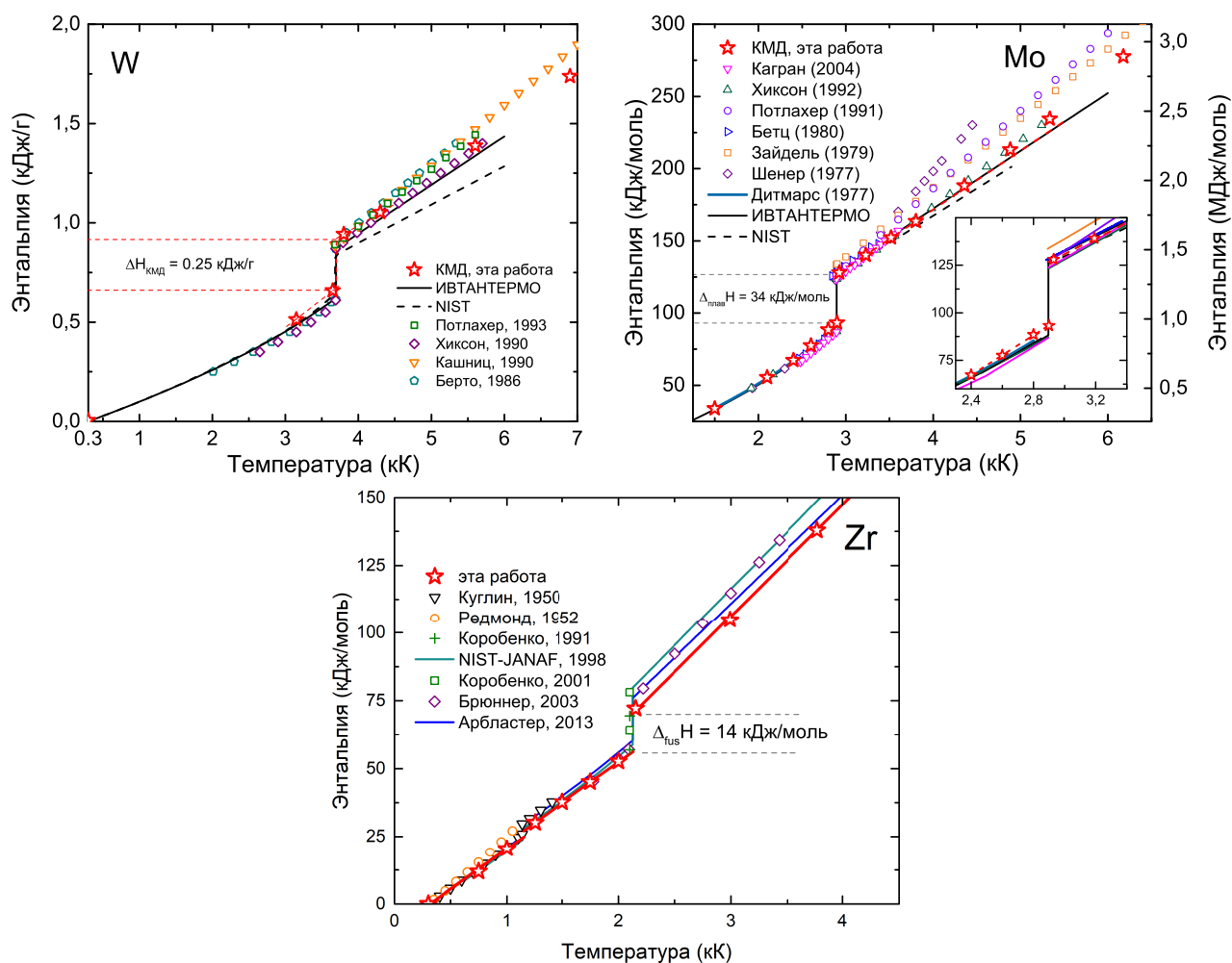


Рис. 3. Удельная энтальпия в зависимости от температуры для W, Mo и Zr. Красные звезды — КМД (данная работа), остальные маркеры — экспериментальные данные и теоретические оценки.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [П3, П5].

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 до 11 кК для Mo и от 12 до 9 кК для Zr, и диапазоне плотностей от 7 до 2 г/см<sup>3</sup> для W и от 6 до 1.25 г/см<sup>3</sup> для Mo и Zr (Рисунок 4).

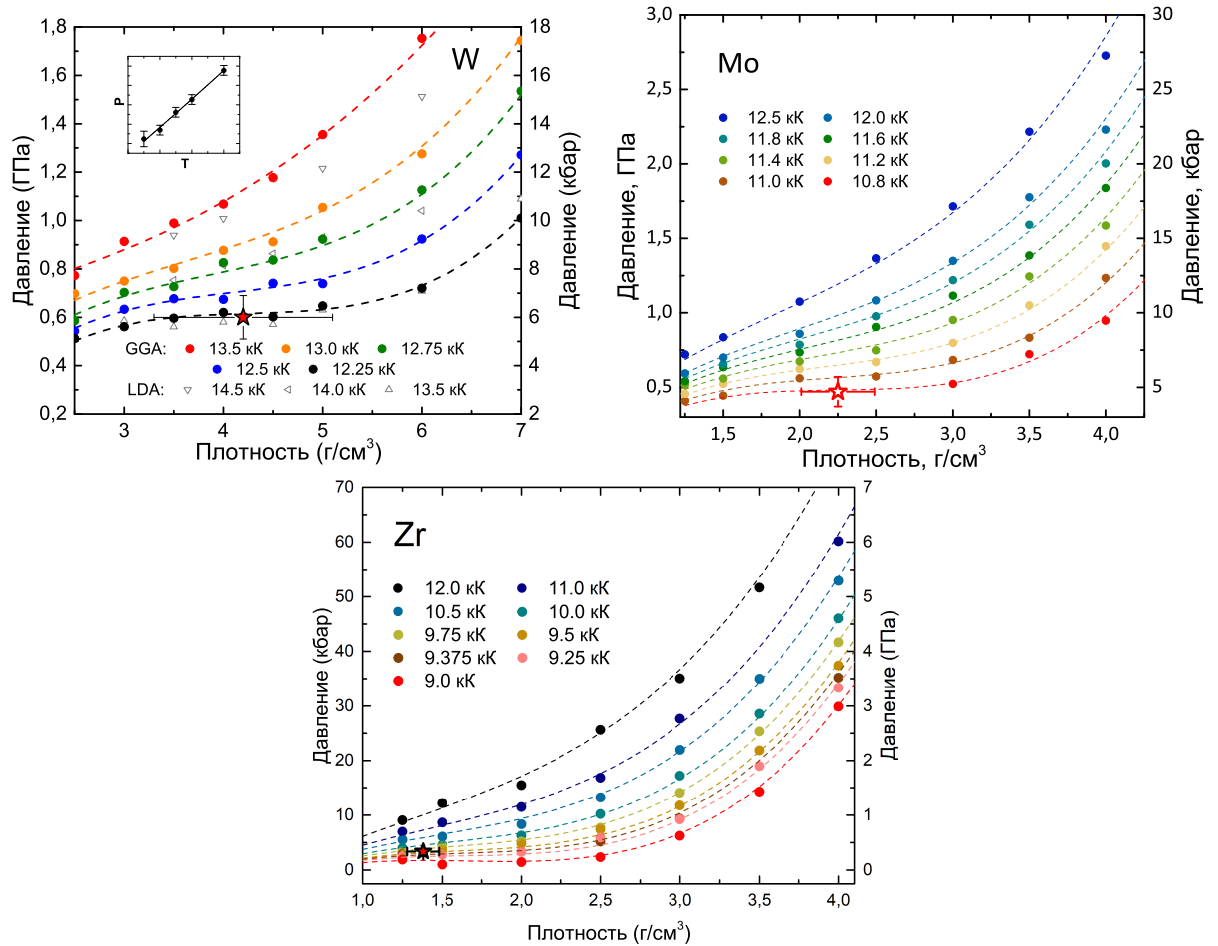


Рис. 4. КМД-рассчитанное давление по плотности вдоль изотерм для W, Mo и Zr. Круги — данные КМД расчетов, пунктирные линии — аппроксимации изотерм, красная звезда — оценка критической точки.

На основе полученных данных с использованием методики аппроксимации зависимостей полиномами и оценки погрешности методом Монте-Карло, описанными в главе 1, была получена оценка критических параметров 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  $T_c = 10.8 \pm 0.3$  кК,  $\rho_c = 2.25 \pm 0.24$  г/см<sup>3</sup> и  $P_c = 4.7 \pm 1.0$  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.

На основе табличного УРС из КМД расчетов были восстановлены критические изобары вольфрама, молибдена и циркония и, таким образом, выполнена оценка положения бинодалей на фазовых диаграммах W, Mo и Zr. Критические изобары вместе с критическими точками изображены на Рисунке 5. КМД критические параметры вольфрама близки к оценке Гесса *и др.* [44], полученной с помощью соотношения подобия Ликальтера; молибдена к оценке Зайделя и Фюке [45], путем субмикросекундного резистивного импульсного нагрева металлических проволочных образцов в сильно несжимаемой среде, где критическая температура рассчитывалась на основе уравнения для спинодали, полученного Скриповым [46]; циркония к оценке Мартынюка [47], сделанному по правилу Гульдберга, и к оценке Апфельбаума [48] из законов подобия.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [П2, П3].

5. На основе табличного уравнения состояния, полученного из КМД, можно исследовать **термодинамические коэффициенты** или вторые производные термодинамического потенциала. Были восстановлены изобарная и изохорная теплоемкости, а также параметр Грюнайзена и скорость звука вдоль критических изобар молибдена и циркония (Рисунок 6).

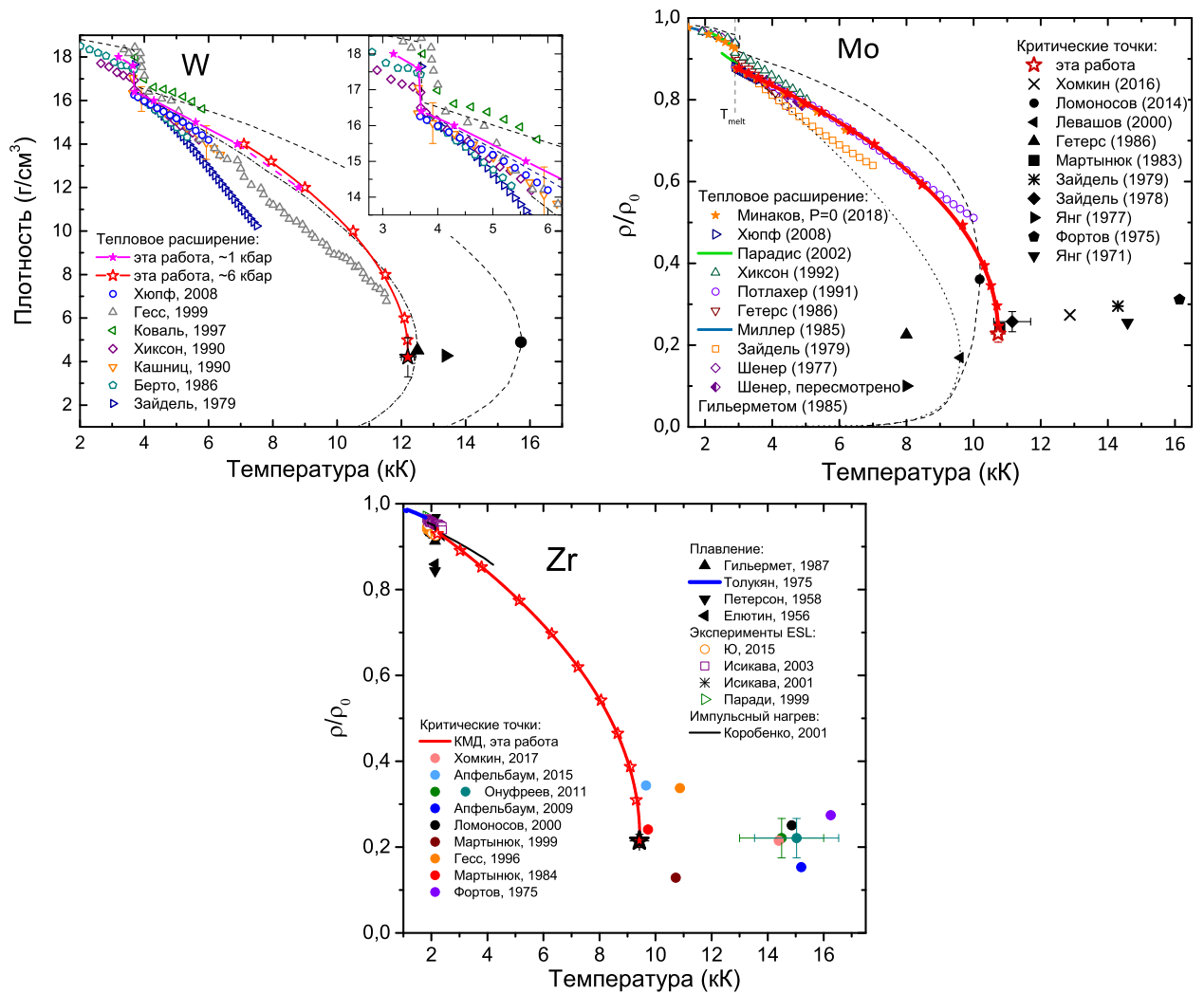


Рис. 5. Фазовые диаграммы вольфрама, молибдена и циркония при низких плотностях. Символы в виде звезд — данные КМД, пустые символы — экспериментальные данные по ИЕХ, пунктирные линии — УРС, остальные маркеры — экспериментальные данные и теоретические оценки критической точки.

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. Экспериментальные исследования изохорной теплоемкости жидких металлов, как правило, ограничиваются низкой температурой плавления металлов. Экспериментальные зависимости обычно ограничиваются температурой кипения и предсказывают уменьшение  $C_V$  с температурой в жидких металлах.

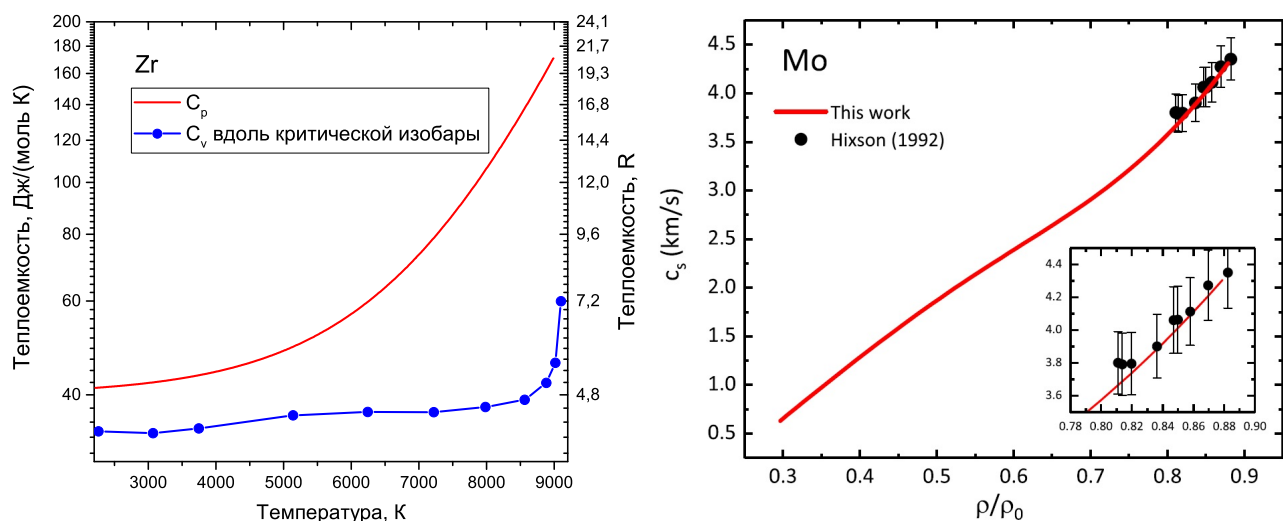


Рис. 6. Изобарная и изохорная теплоемкости циркония и скорость звука вдоль критической изобары молибдена.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [П1, П4].

**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.
3. Выполнена теоретическая интерпретация экспериментов по изобарическому расширению W, Mo и Zr.
4. Восстановлены температурные зависимости удельной энтальпии вдоль околонулевой изобары в окрестности точки плавления для W, Mo и Zr.
5. Восстановлены зависимости изохорной и изобарной теплоемкости, параметра Грюнайзена и скорости звука от температуры и плотности для плот-

ной плазмы Mo и Zr на основе аппроксимаций данных первопринципных расчетов.

6. Предложен метод оценки критических параметров и их погрешностей последовательным приближением сверхкритическими изотермами на основе результатов первопринципных расчетов.
7. Оценены критические параметры для W, Mo и Zr, выполненные на основе результатов расчетов методом квантовой молекулярной динамики.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

- П1. Minakov D., Paramonov M., Demyanov G. et al. Ab initio calculation of hafnium and zirconium melting curves via the Lindemann criterion // Physical Review B. 2022. Vol. 106, no. 21. P. 214105.
- П2. Minakov D., Paramonov M., Levashov P. Thermophysical properties of liquid molybdenum in the near-critical region using quantum molecular dynamics // Physical Review B. 2021. Vol. 103, no. 18. P. 184204.
- П3. 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. — Jan. Vol. 97. P. 024205.
- П4. Paramonov M., Minakov D., Fokin V. et al. Ab initio inspection of thermophysical experiments for zirconium near melting // Journal of Applied Physics. 2022. Vol. 132, no. 6. P. 065102.
- П5. Minakov D., Paramonov M., Levashov P. Ab initio inspection of thermophysical experiments for molybdenum near melting // AIP Advances. 2018. Vol. 8, no. 12. P. 125012.

П6. Paramonov M. A., Minakov D. V., Levashov P. R. Reconstruction of release isentropes based on first-principle simulations // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 946, no. 1. P. 012089.

## Цитированная литература

1. Physics of High Energy Density / Ed. by P. Caldirola, H. Knoepfel. New York, 1971. Academic Press.
2. Зельдович 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. Альтшулер Л. В., Бушман А. В., Жерноклетов М. В. и др. Изэнтропы разгрузки и уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии // ЖЭТФ. 1980. Т. 78, № 2. С. 741.
5. Fortov V., Lomonosov I. Equations of state of matter at high energy densities // Open Plasma Physics Journal. 2010. Vol. 3. P. 122–130.
6. Yoo C. S., Holmes N. C., Ross M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. — Jun. Vol. 70. P. 3931–3934. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.3931>.

7. Аврорин Е. Н., Водолага Б., Симоненко В. А., Фортов В. Е. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества // Успехи физических наук. 1993. Т. 163, № 5. С. 1–34.
8. Roussikh A. G., Baksht R. B., Chaikovsky S. A. et al. 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 // [IEEE Transactions on Plasma Science](#). 2006. — Oct. Vol. 34, no. 5. P. 2232–2238.
9. Ткаченко С. Однородность проводника, нагреваемого импульсом тока // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 15.
10. Ткаченко С. И. Моделирование нагрева вольфрамового проводника наносекундным импульсом тока большой мощности // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 2. С. 214–217.
11. Русских А. Г., Бакшт Р. Б., Лабецкий А. Ю. и др. Исследование взрыва вольфрамовых микропроводников в вакууме // Физика плазмы. 2004. Т. 30, № 11. С. 1015–1024.
12. Moriarty J. A. // [Phys. Rev. B](#). 1992. — Feb. Vol. 45. P. 2004–2014. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.2004>.
13. Jona F., Marcus P. M. The crystal structure and stability of molybdenum at ultrahigh pressures // [Journal of Physics: Con-](#)



- densed Matter. 2005. Vol. 17, no. 6. P. 1049. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=6/a=023>.
14. Mattsson T. R., Sandberg N., Armiento R., Mattsson A. E. Quantifying the anomalous self-diffusion in molybdenum with first-principles simulations // Physical Review B. 2009. Vol. 80, no. 22. P. 224104.
  15. Asker C., Belonoshko A. B., Mikhaylushkin A. S., Abrikosov I. A. First-principles solution to the problem of Mo lattice stability // Physical Review B. 2008. Vol. 77, no. 22. P. 220102.
  16. Aniya M. Estimation of critical constants from boiling temperature and atomic parameters // Physica B: Condensed Matter. 1997. Vol. 239, no. 1-2. P. 144–150.
  17. Apfelbaum E. The calculations of thermophysical properties of molybdenum plasma // Physics of Plasmas. 2017. Vol. 24, no. 5. P. 052702.
  18. Minakov D. V., Levashov P. R., Khishchenko K. V., Fortov V. E. Quantum molecular dynamics simulation of shock-wave experiments in aluminum // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115, no. 22. P. 223512.
  19. Minakov D., Levashov P. Thermodynamic properties of LiD under compression with different pseudopotentials for lithium // Compu-

- tational Materials Science. 2016. Vol. 114. P. 128 – 134.
20. Sjostrom T., Crockett S., Rudin S. Multiphase aluminum equations of state via density functional theory // *Phys. Rev. B*. 2016. — Oct. Vol. 94. P. 144101. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.144101>.
  21. Zhang S., Driver K. P., Soubiran F., Militzer B. Equation of state and shock compression of warm dense sodium—A first-principles study // *The Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 146, no. 7. P. 074505. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4976559>.
  22. Minakov D. V., Levashov P. R. Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B*. 2015. — Dec. Vol. 92. P. 224102. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.224102>.
  23. Minakov D., Levashov P., Fokin V. Vibrational spectrum and entropy in simulation of melting // *Computational Materials Science*. 2017. Vol. 127. P. 42 – 47. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025616305195>.
  24. Smirnov N. A. Ab initio calculations of the elastic and thermodynamic properties of gold under pressure // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. Vol. 29, no. 10. P. 105402. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=10/a=105402>.

25. Cl erouin J., Renaudin P., Noiret P. Experiments and simulations on hot expanded boron // *Phys. Rev. E.* 2008. — Feb. Vol. 77. P. 026409. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.026409>.
26. Cl erouin J., Starrett C., Faussurier G. et al. Pressure and electrical resistivity measurements on hot expanded nickel: Comparisons with quantum molecular dynamics simulations and average atom approaches // *Phys. Rev. E.* 2010. — Oct. Vol. 82. P. 046402. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.82.046402>.
27. Li D., Liu H., Zeng S. et al. Quantum molecular dynamics study of expanded beryllium: Evolution from warm dense matter to atomic fluid. 2014. — 07. Vol. 4. P. 5898 EP –. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/srep05898>.
28. 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*, Ed. by V. Malyshkin. Cham: Springer International Publishing, 2015. P. 469–473.
29. Desjarlais M. P., Kress J. D., Collins L. A. Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Phys. Rev. E.*

2002. — Aug. Vol. 66. P. 025401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.025401>.
30. Recoules V., Renaudin P., Clérouin J. et al. // *Phys. Rev. E*. 2002. — Nov. Vol. 66. P. 056412. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.056412>.
31. Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A. Equation of state of solid, liquid and gaseous tantalum from first principles // *Calphad*. 2015. Vol. 51, no. Supplement C. P. 133 – 143. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591615300134>.
32. Зельдович . Б. Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений // *ЖЭТФ*. 1957. Т. 32. С. 1577.
33. 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. Vol. 119, no. 22. P. 11792–11805.
34. Desjarlais M. P. First-principles calculation of entropy for liquid metals // *Phys. Rev. E*. 2013. — Dec. Vol. 88. P. 062145.
35. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1993. — Jan. Vol. 47. P. 558–561.

36. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B*. 1994. — May. Vol. 49. P. 14251–14269.
37. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. — Oct. Vol. 54. P. 11169–11186.
38. 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. Vol. 6, no. 1. P. 15–50.
39. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865.
40. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78. P. 1396.
41. Baldereschi A. Mean-Value Point in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B*. 1973. — Jun. Vol. 7. P. 5212–5215. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.5212>.
42. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1976. — Jun. Vol. 13. P. 5188–5192. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.

43. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. — Jan. Vol. 59, no. 3. P. 1758–1775.
44. Hess H., Kloss A., Rakhel A., Schneidenbach H. Determination of thermophysical properties of fluid metals by wire-explosion experiments // *International journal of thermophysics.* 1999. Vol. 20, no. 4. P. 1279–1288.
45. Seydel U., Fucke W. Experimental determination of critical data of liquid molybdenum // *Journal of Physics F: Metal Physics.* 1978. Vol. 8, no. 7. P. L157.
46. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. 1972.
47. Мартынюк М. М. Анализ температурной зависимости плотности жидких металлов на основе закона соответственных состояний // *Журнал физической химии.* 1984. Т. 58, № 8. С. 1896.
48. Apfelbaum E., Vorob'ev V. 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. Vol. 119, no. 35. P. 11825–11832.