



ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ КАК СИЛЬНОНЕИДЕАЛЬНАЯ ВЫРОЖДЕННАЯ ПЛАЗМА: ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА

Левашов П.Р., Минаков Д.В., Парамонов М.А.

Объединенный институт высоких температур РАН

Москва, Россия



Международная конференция
«XVI Забабахинские научные чтения»
29 мая – 2 июня 2023 г.

Жидкий металл = неидеальная плазма

... any reliable theoretical description of critical points must treat metal fluids like a strongly coupled plasma.

A.A. Likalter, PRB **53**, 4386 (1996)

- Жидкий металл представляет собой сильнонеидеальную плазму с вырожденной электронной подсистемой
- На примере алюминия (3 электрона на атом) при температуре 1500 К и плотности 2.24 г/см³:
 - концентрация электронов $1.5 \cdot 10^{23}$ см⁻³;
 - параметр вырождения $n\lambda_e^3 = \mathbf{1068}$;
 - параметр неидеальности электронов (квантовый): $\Gamma_q = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \langle r_e \rangle E_F} = \mathbf{1.2}$
 - параметр неидеальности ионов: $\Gamma_i = \frac{9e^2}{4\pi\epsilon_0 \langle r_i \rangle k_B T} \approx \mathbf{600}$
- Теоретическое описание жидких металлов сильно затруднено отсутствием малых параметров и дальнего порядка

Метод функционала плотности

Функционал Кона-Шэма (кулоновское взаимодействие):

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}} + E_{xc}[n] + E_{II}$$

Внешний потенциал (ионов)
Энергия ион-ионного взаимодействия

Энергия электрон-электронного взаимодействия
Обменно-корреляционная энергия

Минимизация функционала Кона-Шэма дает одночастичные уравнения Кона-Шэма:

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0$$

Обменно-корреляционный функционал

- Существует обобщение для канонического ансамбля
- Одночастичное приближение, обменно-корреляционная энергия берется из квантовых многочастичных расчетов для электронного газа
- Уравнения решаются только для валентных электронов, остальные электроны включаются в «замороженный» кор
- Используется приближение Борна-Оппенгеймера: электроны мгновенно подстраиваются под текущее расположение ионов

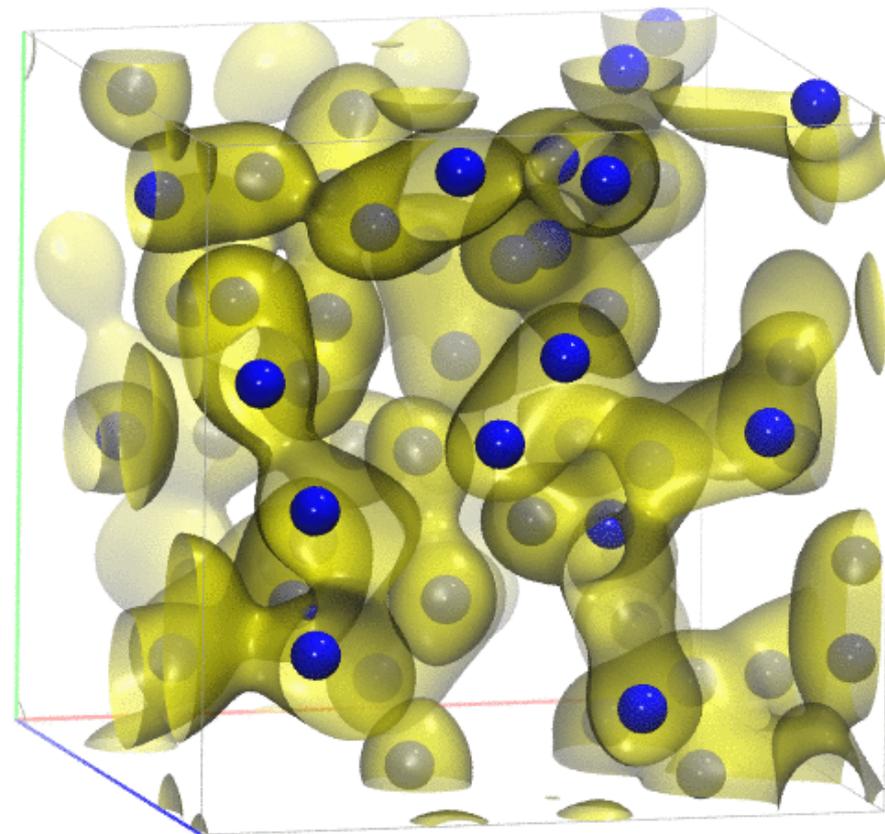
Метод квантовой молекулярной динамики (КМД)



- Адиабатическое приближение
- Электроны квантовые и описываются в рамках метода функционала плотности
- Ионы классические и движутся под действием сил со стороны ионов и других электронов

Параметры КМД-моделирования:

- Обменно-корреляционный функционал PBE (обобщенно-градиентное приближение)
- Псевдопотенциалы PAW с различным числом валентных электронов
- Γ -точка, Baldereschi, сетка до $4 \times 4 \times 4$ для достижения сходимости
- 54-250 атомов, ансамбль NVT



G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).

G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

Примеры

Ударное сжатие и разгрузка Мо: P -и

Начальные точки
изоэнтроп:

$m = 1$:

$U = 2.7$ км/с;

$T = 5.3$ кК;

$P = 230$ ГПа;

$m = 2.31$:

S2:

$U = 3.3$ км/с;

$T = 13.3$ кК;

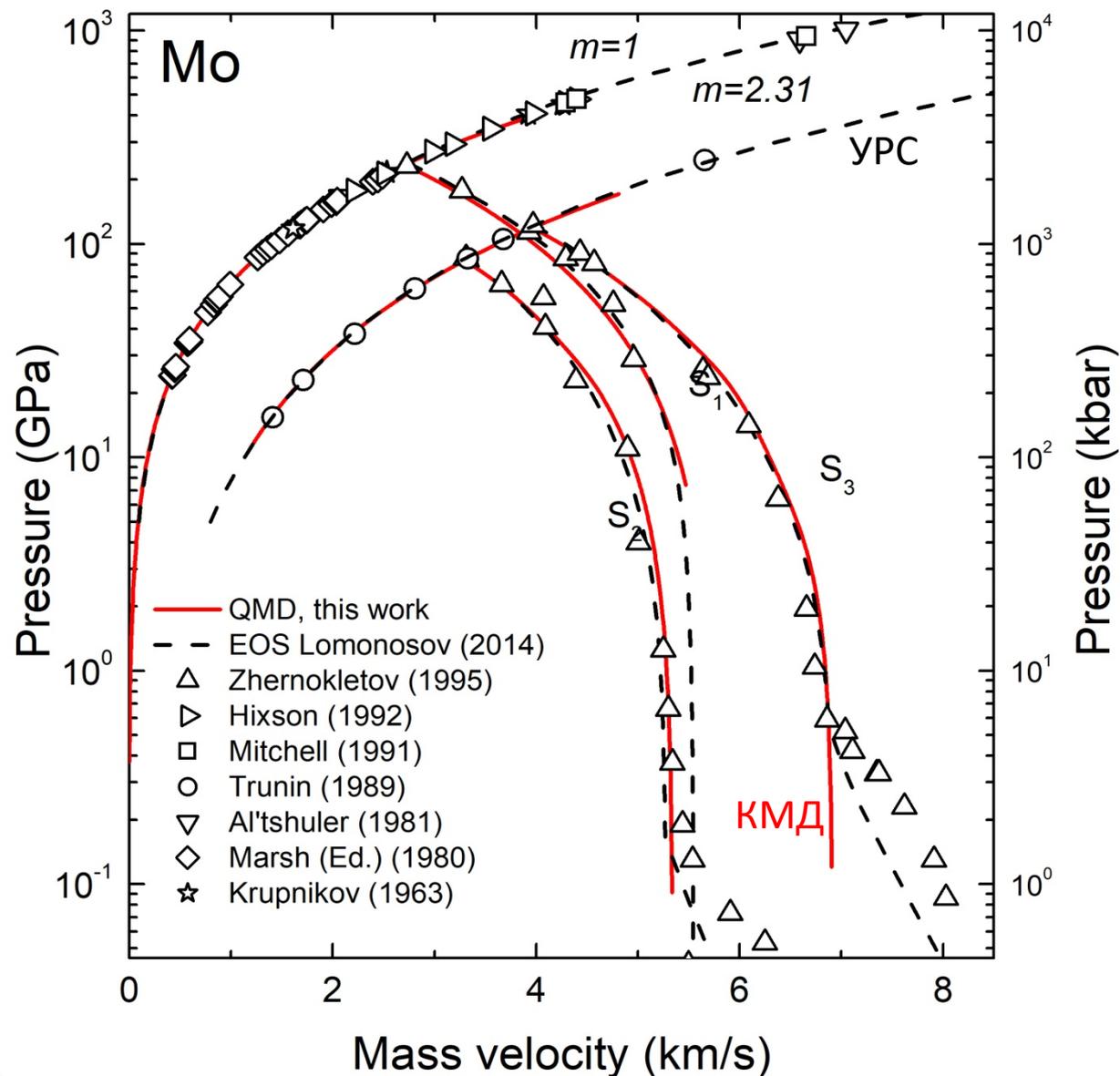
$P = 83$ ГПа;

S3:

$U = 4$ км/с;

$T = 18.5$ кК;

$P = 119$ ГПа;



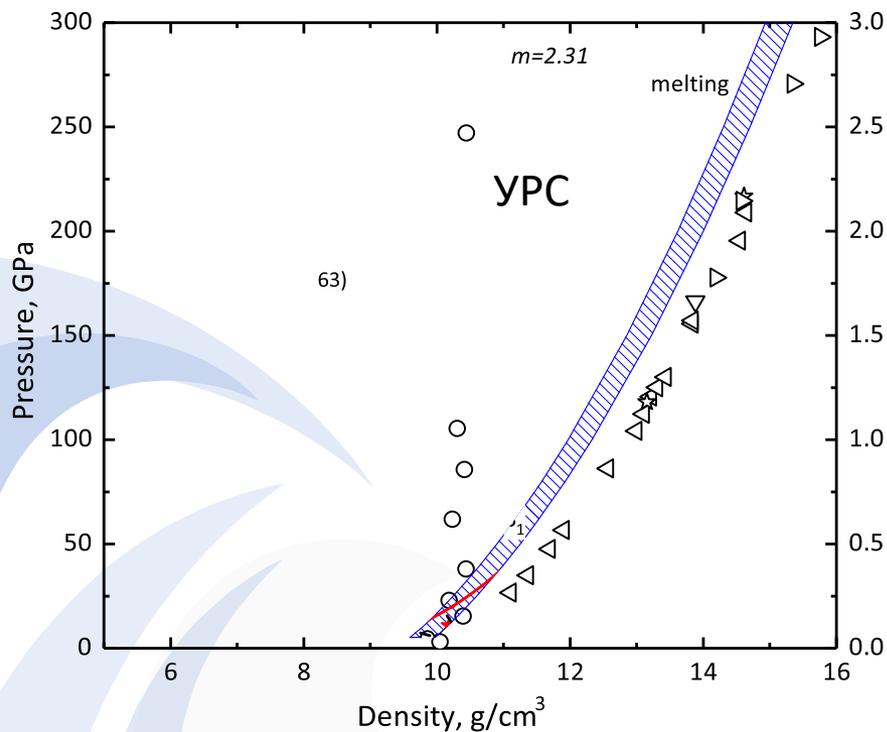
Fortov, V. E., Lomonosov, I. V. *Physics-Uspekhi* **57**, 219–233 (2014)

Minakov D.V. et al. *Phys. Rev. B* **103**, 184204 (2021)

Жерноклетов М.В. и др., *Хим. Физ.* **14**, 49 (1995)

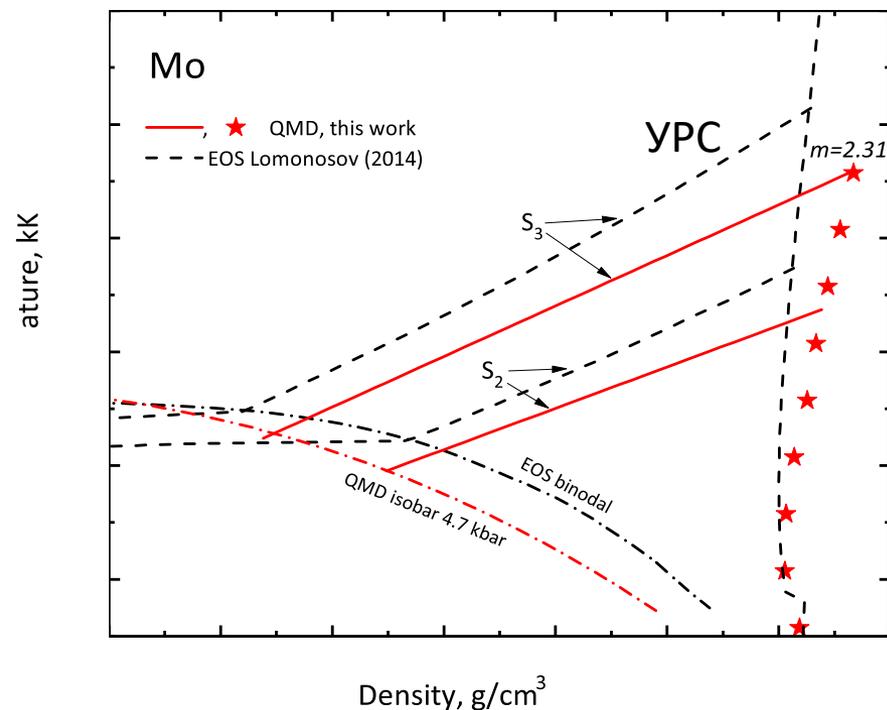
Ударное сжатие и разгрузка Мо: T - ρ

Изоэнтропы в координатах P - ρ



Хорошее согласие КМД с экспериментом Трунина (1989)

Температура на изоэнтропах



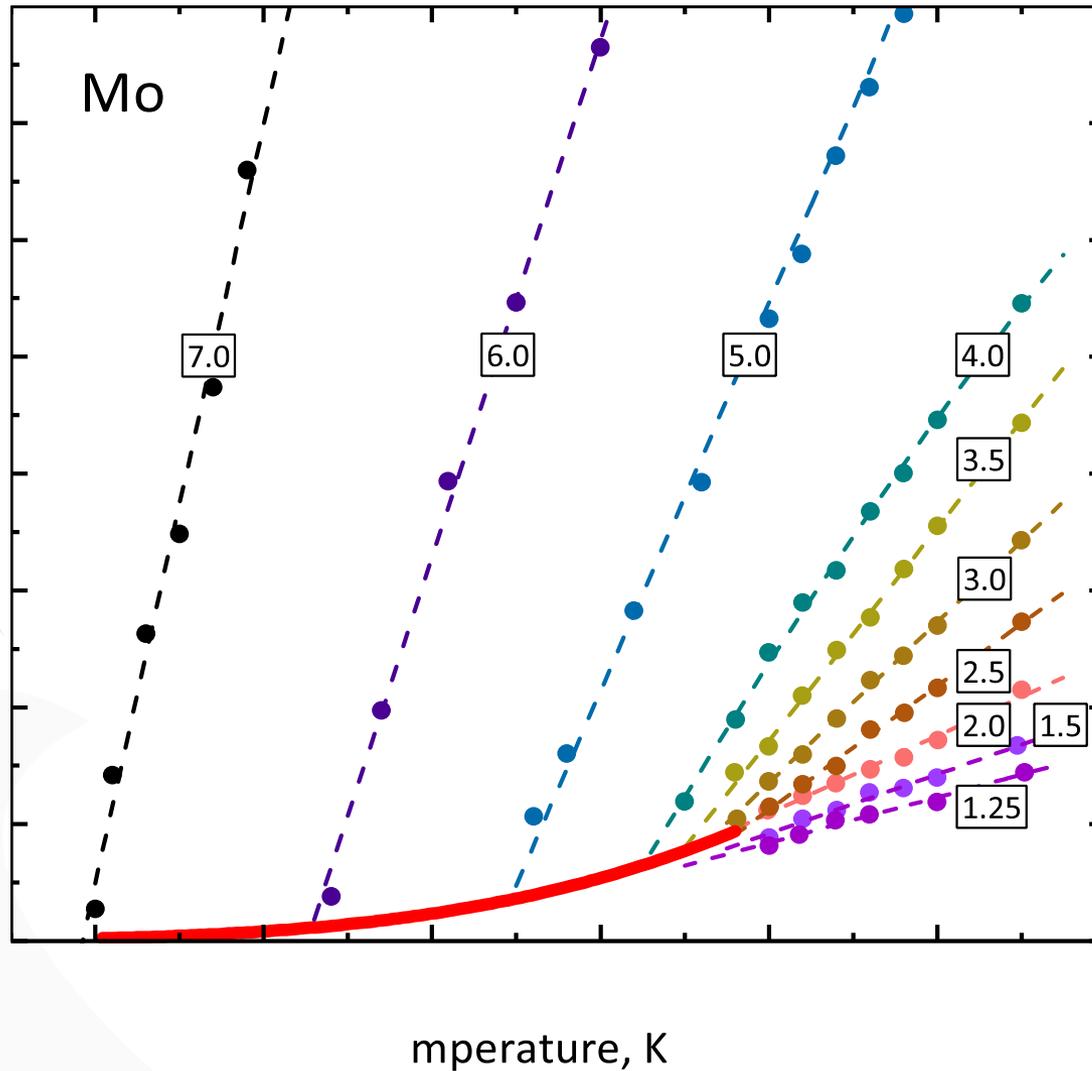
КМД предсказывает более низкую температуру, чем полуэмпирическое УРС

Minakov D.V. et al. *Phys. Rev. B* **103**, 184204 (2021)

Fortov, V. E., Lomonosov, I. V. *Physics-Uspekhi* **57**, 219–233 (2014)

Trunin, R. F. et al. *Sov. Phys. - JETP* **69**, 580–588 (1989)

КМД, Изохоры жидкого молибдена



Аппроксимируются линейной или квадратичной функцией

КМД, сверхкритические изотермы Мо

Критическая точка Мо:

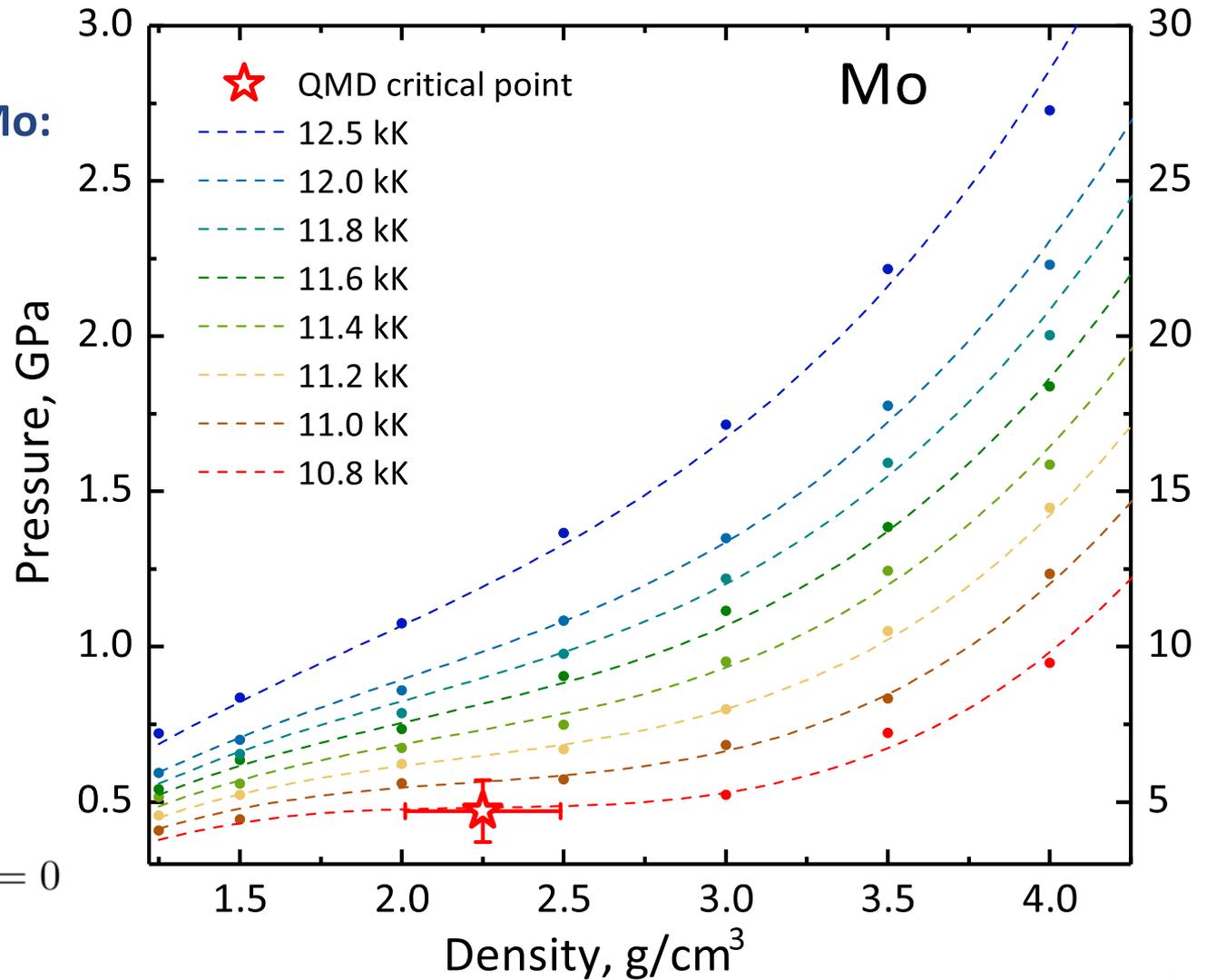
$$T_c = 10.8 \pm 0.3 \text{ кК};$$

$$P_c = 4.7 \pm 1.0 \text{ кбар};$$

$$\rho_c = 2.25 \pm 0.24 \text{ г/см}^3$$

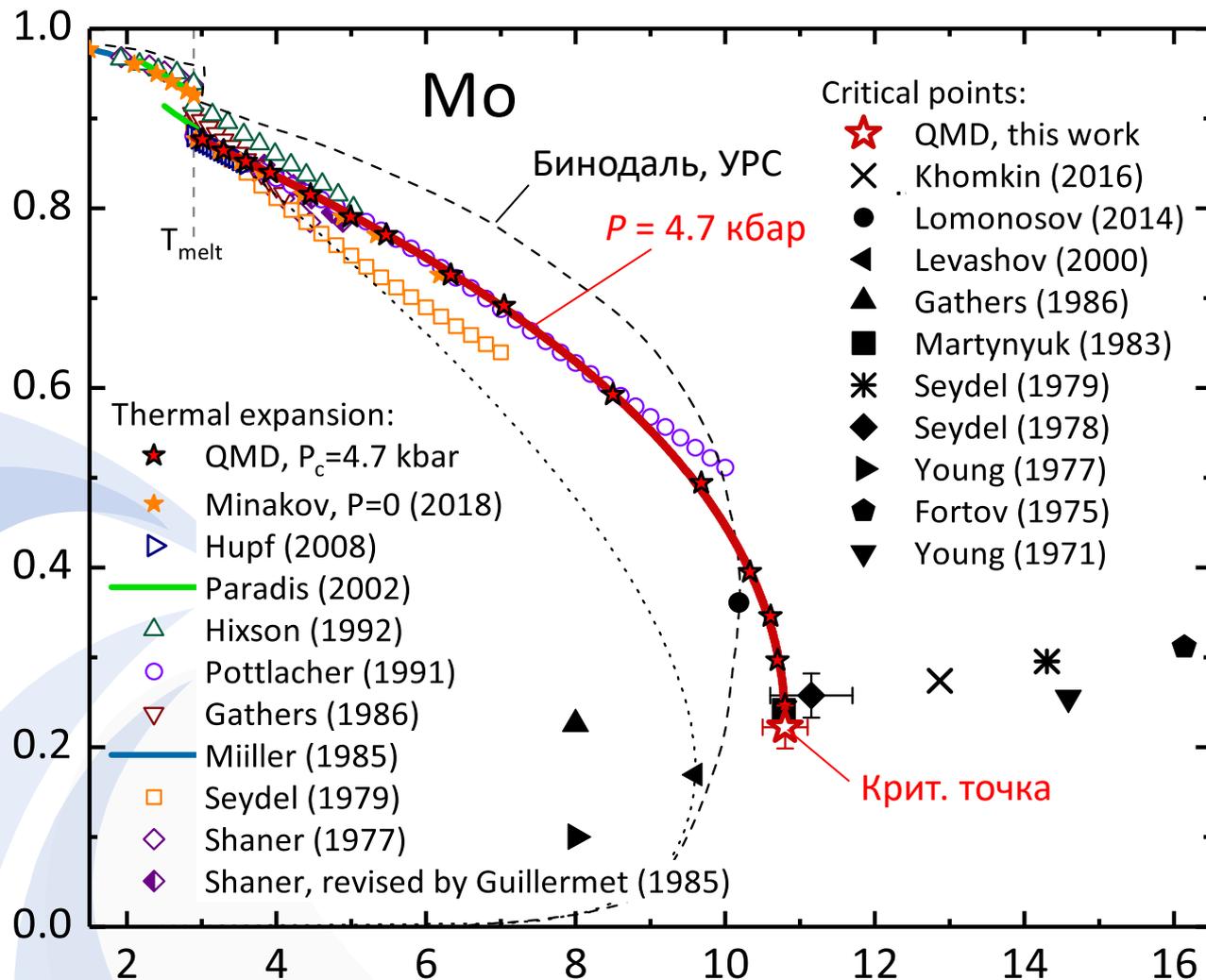
$$Z_c = 0.22 \pm 0.05$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T = 0$$



- Варьирование точек на изотермах в пределах погрешности (нормальное распр.)
- Аппроксимация изохор
- Аппроксимация изотерм и поиск точки перегиба, усреднение по 2000 испытаниям

КМД, критическая изобара Мо



Критическая точка:

$$T_c = 10.8 \pm 0.3 \text{ кК}$$

$$P_c = 4.7 \pm 1.0 \text{ кбар}$$

$$\rho_c = 2.25 \pm 0.24 \text{ г/см}^3$$

$$Z_c = 0.22 \pm 0.05$$

Наши расчеты близки к данным

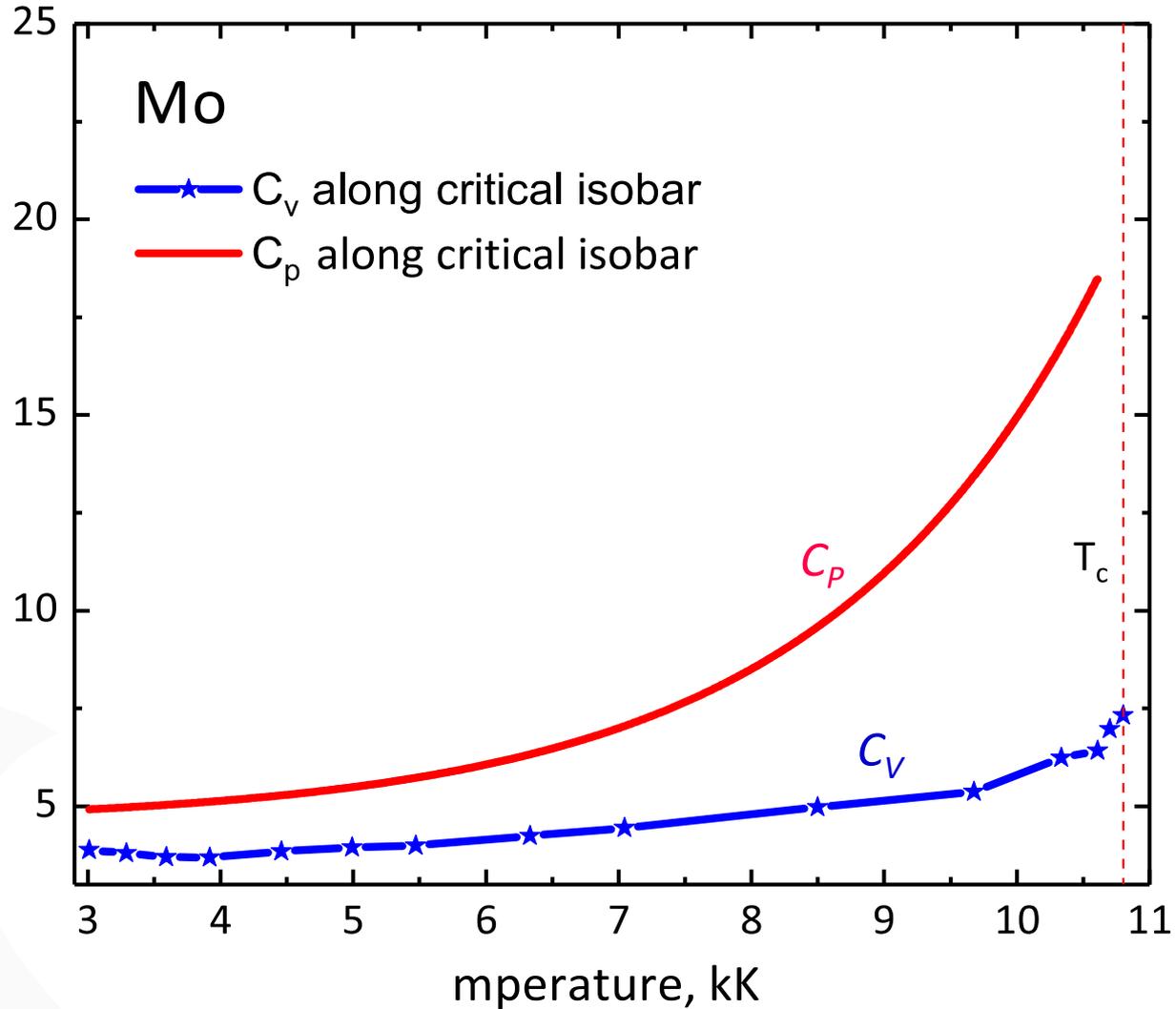
- Paradis (ESL technique) в твердой фазе
- Hüpff & Pottlacher в жидкой фазе

Оценка критической точки близка к оценкам Seydel & Fucke и Мартынюка

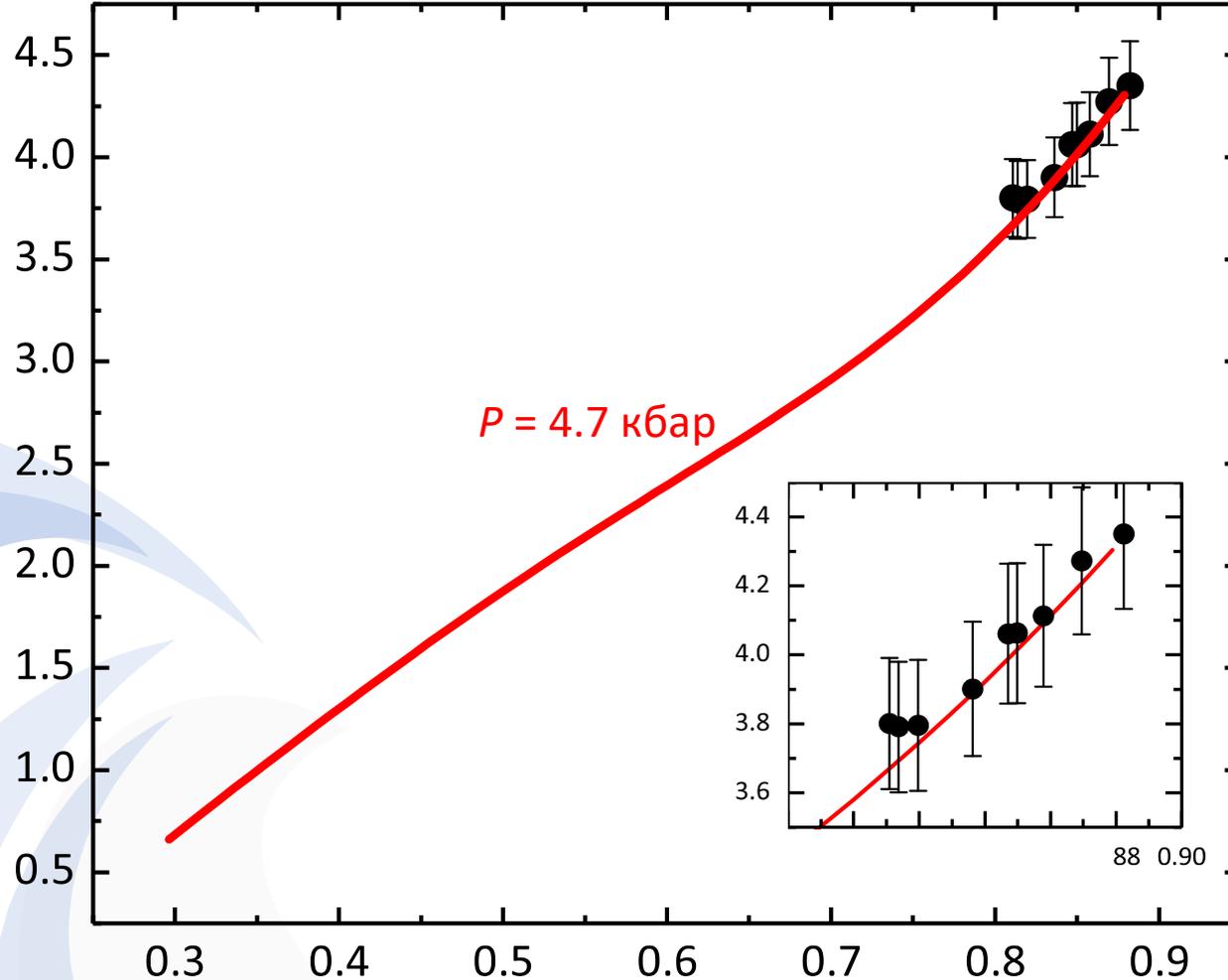
КМД, теплоемкость жидкого молибдена

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$



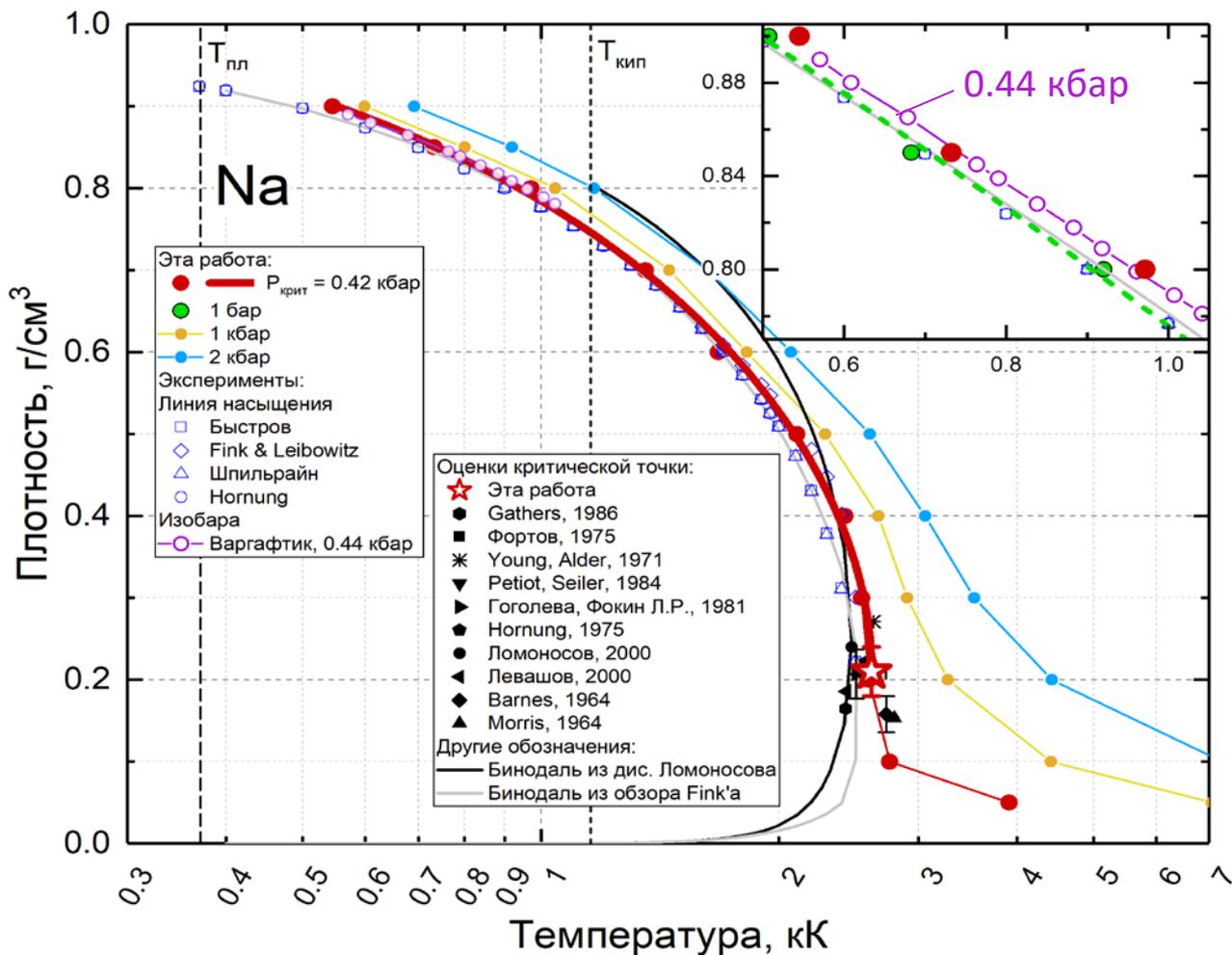
Существенный рост C_P
 Существенный рост C_V с температурой; достигается значение 7.5R
 вблизи критической температуры T_c



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

Lomonosov I. V., AIP
 Conf. Proc. **050022**,
 050022 (2017).

Фазовая диаграмма натрия при пониженных плотностях



Критическая точка Na:

$$T_c = 2.62 \pm 0.12 \text{ кК}$$

$$P_c = 0.42 \pm 0.12 \text{ кбар}$$

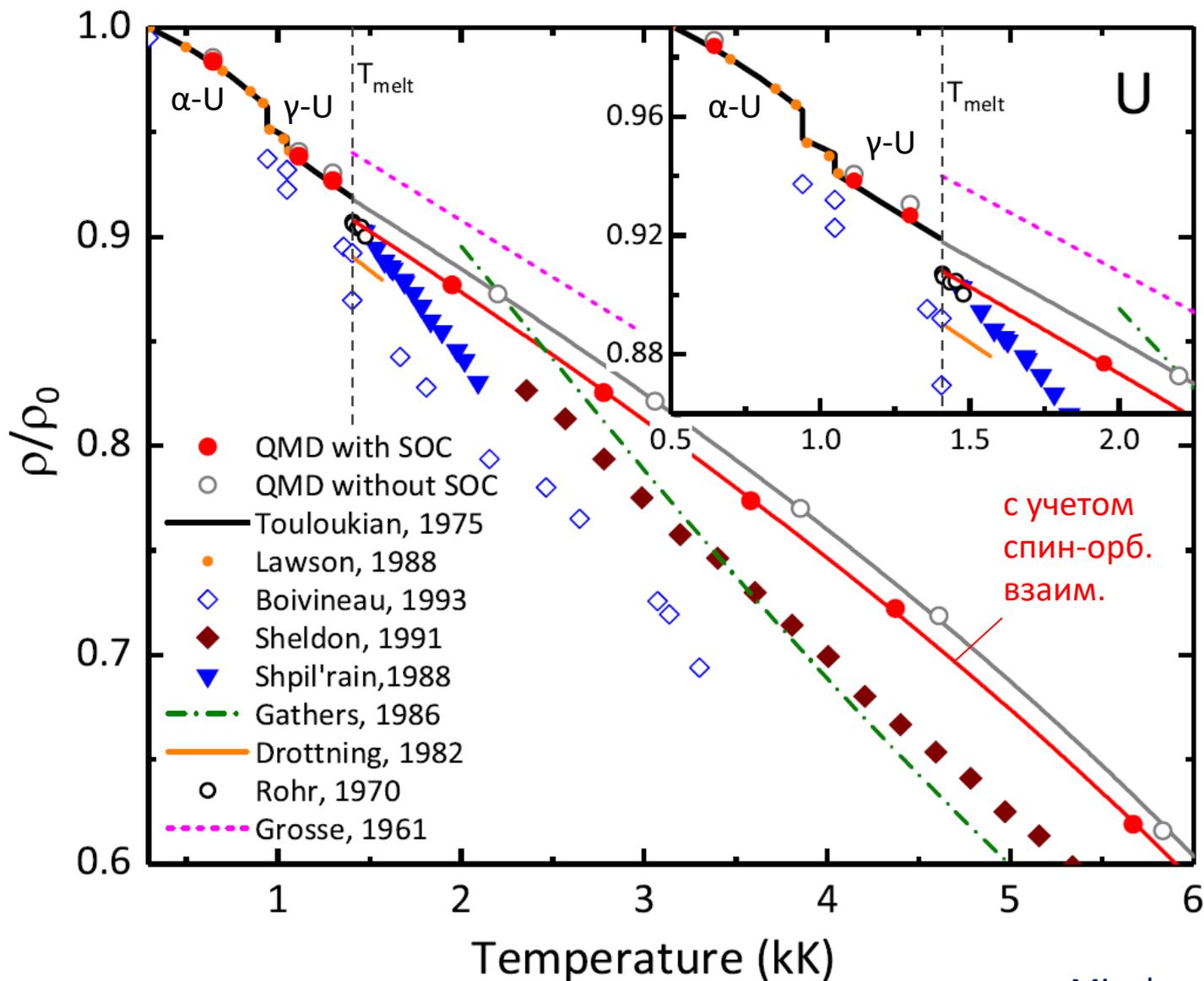
$$\rho_c = 0.21 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$$

$$Z_c = 0.21 \pm 0.07$$

Отличное согласие КМД с экспериментальными данными, в том числе с измеренной изобарой 0.44 кбар из справочника по ред. Варгафтика Н.Б.(1972).

Оценка положения критической точки в пределах расчетной погрешности согласуется с большинством имеющихся экспериментальных и теоретических оценок.

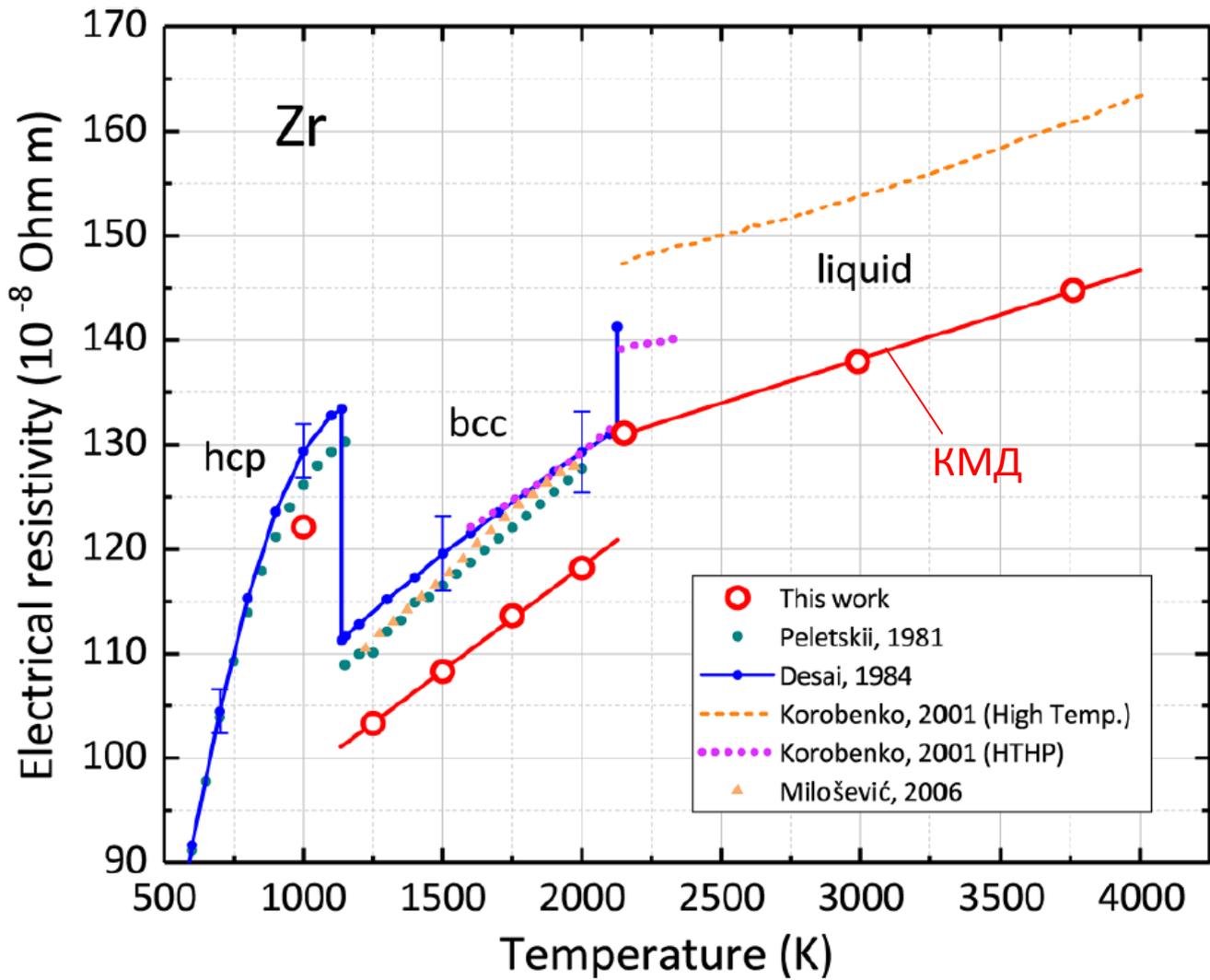
Тепловое расширение урана



Хорошее согласие с экспериментами для твердых фаз урана

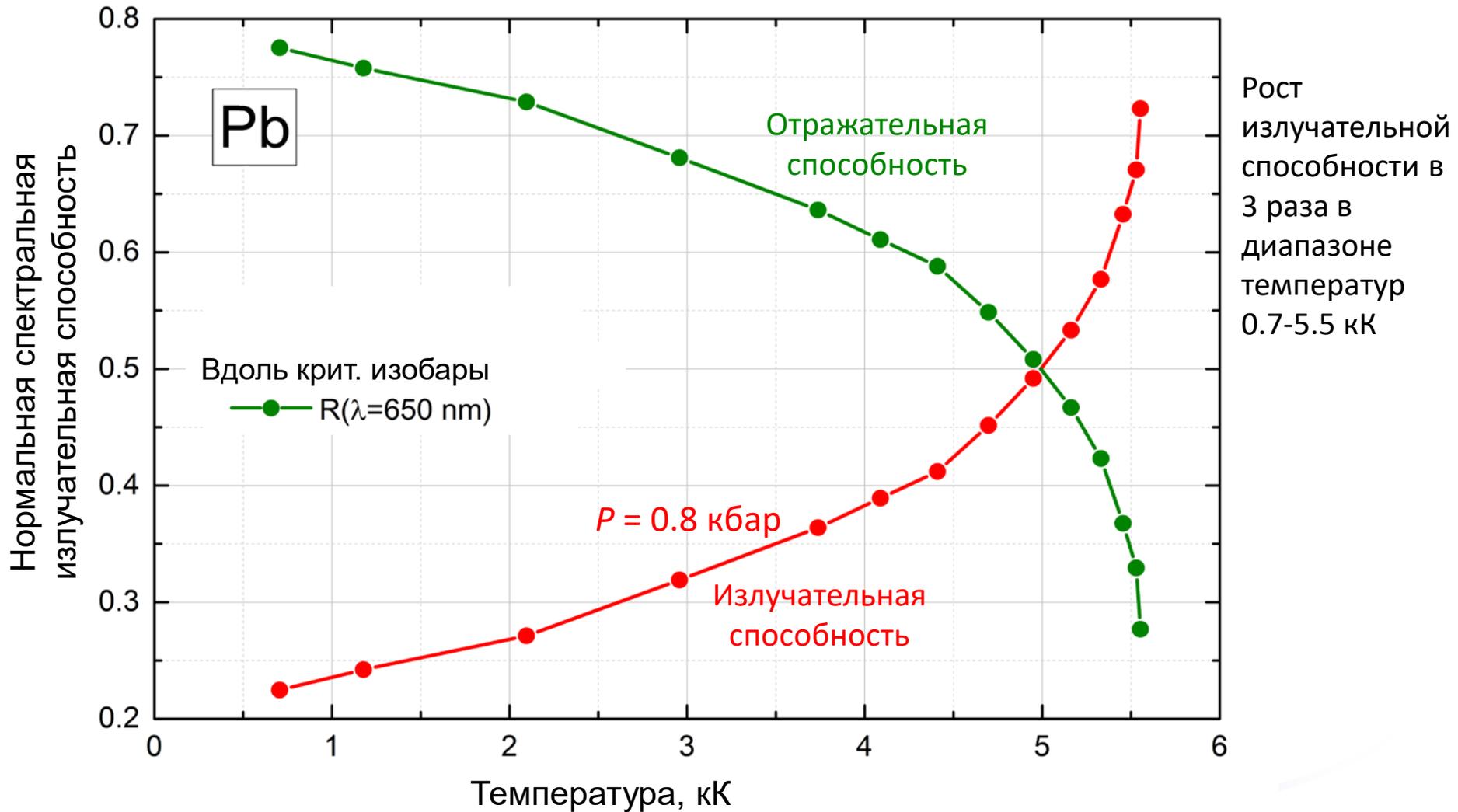
Отсутствие согласия с экспериментами в жидкой фазе даже при учете спин-орбитального взаимодействия, за исключением точки плавления

Электросопротивление циркония



Наличие в расчете энергетических уровней и волновых функций электронов позволяет рассчитать транспортные и оптические свойства жидких металлов

Нормальная спектральная излучательная способность свинца



Квантовые расчеты для жидких металлов

- **Вольфрам** (крит. точка, тепловое расш., ударные волны)
Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *Phys. Rev. B* **97**, 024205 (2018)
- **Молибден** (крит. точка, тепловое расш., ударные волны)
Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *AIP Advances* **8**, 125012 (2018)
Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *Phys. Rev. B* **103**, 184204 (2021)
- **Рений** (тепловое расш.)
Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. *HTHP* **49** (1-2), 211-219 (2020)
- **Цирконий** (крит. точка, тепловое расш.,
электропроводность, отражательная способность)
Paramonov M.A. et al. *J. Appl. Phys.* **132**, 065102 (2022)
- **Свинец** (крит. точка, тепловое расш., ударные волны,
электропроводность, отражательная способность)
- **Висмут** (крит. точка, тепловое расширение)
- **Уран** (крит. точка, тепловое расш., ударные волны)
- **Натрий** (крит. точка, тепловое расш.)
- **Железо** (крит. точка, тепловое расш., электропроводность,
отражательная способность)

Выводы

- Жидкие металлы представляют собой сильнонеидеальную вырожденную плазму и должны изучаться с помощью кулоновских (плазменных) моделей
- Наиболее сложен учет вырождения электронов, для этой цели используется приближенное решение квантовой многочастичной задачи
- Метод квантовой молекулярной динамики в настоящее время является наиболее точным для расчетов термодинамических, транспортных и оптических свойств для жидких металлов
- Метод позволяет вычислять целый ряд свойств жидких металлов:
 - термодинамические (тепловое расширение, сжимаемость, теплоемкость, критическая точка)
 - транспортные электронные (коэффициенты электропроводности и теплопроводности)
 - оптические (комплексная диэлектрическая проницаемость, отражательная и поглощательная способности)