

РФЯЦ-ВНИИТФ, г. Снежинск

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ |
2025



**INVESTIGATION OF NOBLE METALS
PROPERTIES IN THE NEAR-
CRITICAL REGION USING THE
CHEMICAL MODEL “3+”**

Shumikhin A.S.

Joint Institute for High Temperatures of RAS, Russia, Moscow

Motivation

1. Благородные металлы (Cu, Ag, Au) являются одними из самых известных и широко используемых металлов благодаря своим свойствам, например, самой высокой электропроводности при нормальных условиях (н.у.).
2. Лазерная абляция золота для получения наночастиц имеет большие перспективы в промышленности и медицине, а также является одной из важных фундаментальных задач.
3. Параметры критической точки перехода пар-жидкость не известны с высокой точностью для благородных металлов.
4. Активно развивающиеся численные методы также используются для расчета свойств благородных металлов. Однако проблема выбора потенциала взаимодействия по-прежнему актуальна. Например, для меди выполнено большое количество численных расчетов, которые показывают довольно сильно отличающиеся друг от друга как по плотности, так и по температуре и давлению, параметры критической точки.

EXPERIMENT

Cu → проводимость: Rubin A.G. PRL 1969; Gathers G.R. Int. J. Thermophys. 1983; DeSilva A.W. etal. PRE 1998; термодинамические функции (P , E) и проводимость: Clérouin J. etal. PRB 2005; проводимость: Park S. etal. APL 2021, AIP Adv. 2023

Ag → термодинамические функции (P , E) и проводимость: Clérouin J. etal. Phys. Plasmas 2012 ($V/V_0 = 24$)

Au → термодинамические параметры (ρ , T) и проводимость: Pottlacher G. Int. J. Thermophys. 1993, 1999 (CP); термодинамические функции (P , E) и проводимость: Renaudin P. etal. PRE 2006 ($V/V_0 = 38$)

THEORY&MODELLING

- 1. Химические модели:** Apfelbaum E.M. Phys. Rev. E. **84**, 066403 (2011); Хомкин А.Л., Шумихин А.С. ТВТ **52**:3, 335 (2014); **QMD, AAM:** Clérrouin J. et al. Phys. Plasmas **19**, 082702 (2012) – **Cu, Ag, Au** ($V/V_0 = 20 \div 40$, $T > 20000$ K)
- 2. Cu:** Singh J.K. et al. Fluid Phase Equilib. **248**, 1 (2006); Aleksandrov T. et al. Fluid Phase Equilib. **287**, 79 (2010); Chung K.-J. et al. J. Appl. Phys. **120**, 203301 (2016); Sai Venkata Ramana A. Fluid Phase Equilib. **361**, 181 (2014) – **MD, MC (CP, binodal)**
- 3. Au:** Zhukhovitskii D.I., Zhakhovsky V.V. J. Chem. Phys. **152**, 224705 (2020) – **MD, EAM;** Liu D. et al. Phys. Plasmas. **26**, 122705 (2019) – **QMD, $V/V_0 = 1 \div 6$, $T = 1000 - 20000$ K** ; Migdal K.P. et al. J. Phys.: Conf. Ser. **1147**, 012005 (2019) – **Ziman-Evans, $V/V_0 = 1 \div 3$, $T = 1000 - 10000$ K**

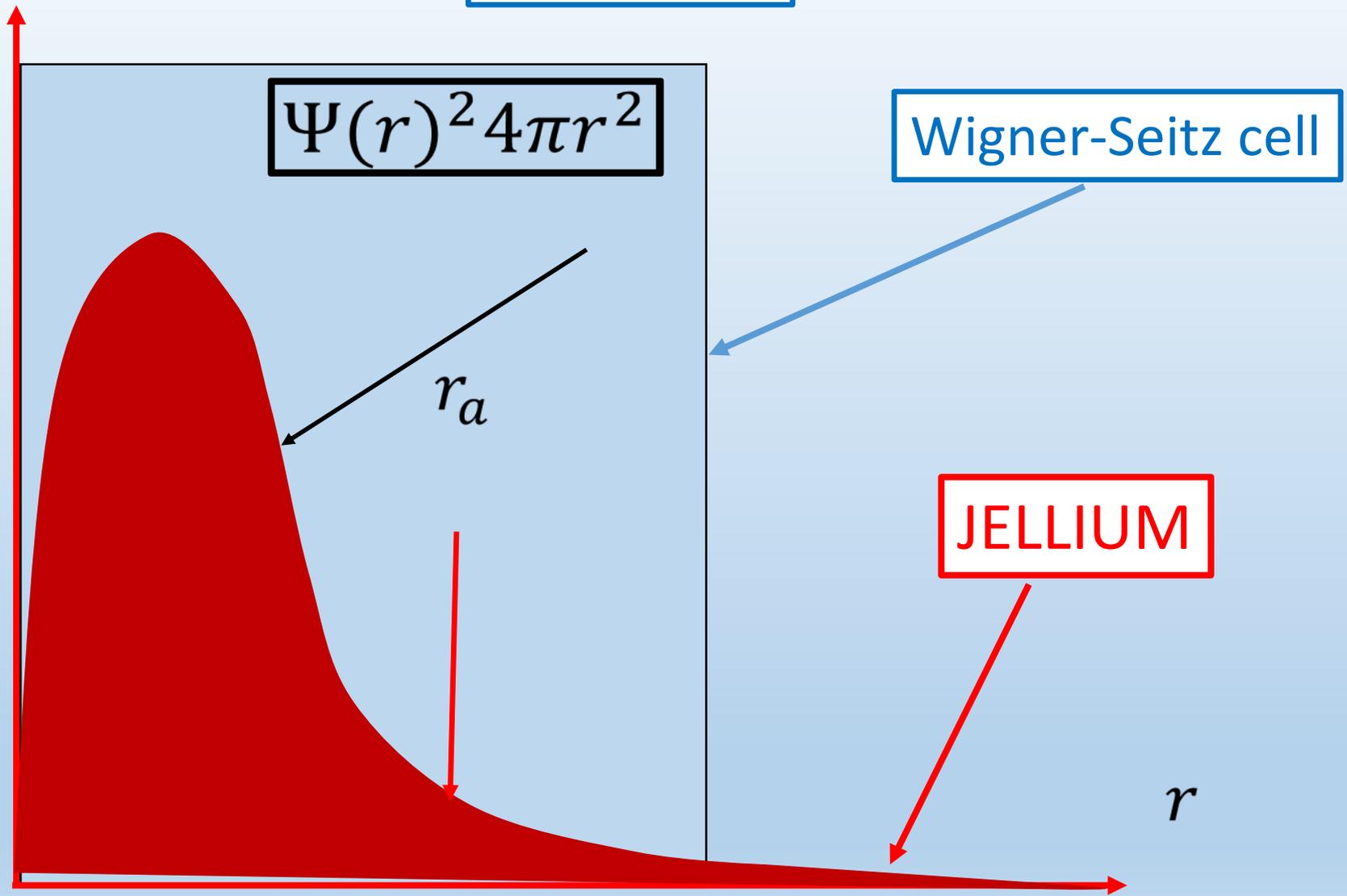
“3+” CHEMICAL MODEL OF DENSE PLASMA

ATOMS + JELLIUM

ELECTRONS

IONS

Гипотеза



Atom immersed in the electron jellium at any density!

Электроны желе

Изолированный Атом – безразмерный
Атом в ансамбле себе подобных – имеет размер

«Лишняя» электронная плотность формирует желе
Желе существует всегда, при любой плотности атомов!

*Желе – новая электронная компонента
Концентрация желе НЕ зависит от температуры.*

Degree of “Cold Ionization” – HFS approximation

$$n_j = \alpha_{HF} n_a,$$

$$\alpha_{HF} = \sum_i \alpha_{HF}^i$$

$$\alpha_{HF} = \int_{y_a}^{\infty} (|\Psi_s(\mathbf{r})|^2 + 10|\Psi_d(\mathbf{r})|^2) r^2 dr$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda,p} C_{\lambda,p} \chi_{\lambda,p}(r, \theta, \varphi).$$

$$\chi_{\lambda p}(r, \theta, \phi) = R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda p}(\theta, \varphi),$$

где

$$R_{\lambda p}(r) = [(2n_{\lambda p})!]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+1/2} \times \\ \times r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\zeta_{\lambda p} r}.$$

E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974)

“3+” model Helmholtz Free Energy

$$F = F_a + F_{ch}$$

$$F_a = -N_a kT \ln \left(\frac{eV \Sigma_a}{N_a \lambda_a^3} \right) + N_a kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_a E_{coh}(y)$$

$$F_{ch} = -N_e kT \ln \left(\frac{eV g_e}{N_e \lambda_e^3} \right) - N_i kT \ln \left(\frac{eV g_i}{N_i \lambda_i^3} \right) - (N_e + N_i) \Delta f_{ei}$$

$$\Delta f_{ei} = N_e c e^2 / R_i$$

$$E_{coh}(y) = E_{UBER}(\Delta E, a^*) = -\Delta E \cdot (1 + a^*) \exp(-a^*)$$

$$\beta \mu_a = -\ln \frac{V \Sigma_a}{N_a \lambda_a^3} + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3 E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} \right)$$

$$\beta \mu_{e,i} = -\ln \frac{V g_{e,i}}{N_{e,i} \lambda_{e,i}^3} - \frac{2 R y}{y_i}$$

Формула Саха

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = n \lambda_e^3 \frac{\Sigma_a}{2g_i} \exp \left(-\frac{2\beta Ry}{y_i} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y_a}{3 E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y_a} \right) - \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} \right)$$

$$N_e = N_i$$
$$N_i + N_a = N$$

$$P = -\partial F / \partial V$$

$$n_e = n_i = n\alpha(n, T)$$

$$E = \partial \beta F / \partial \beta$$

$$n_a = n(1 - \alpha(n, T))$$

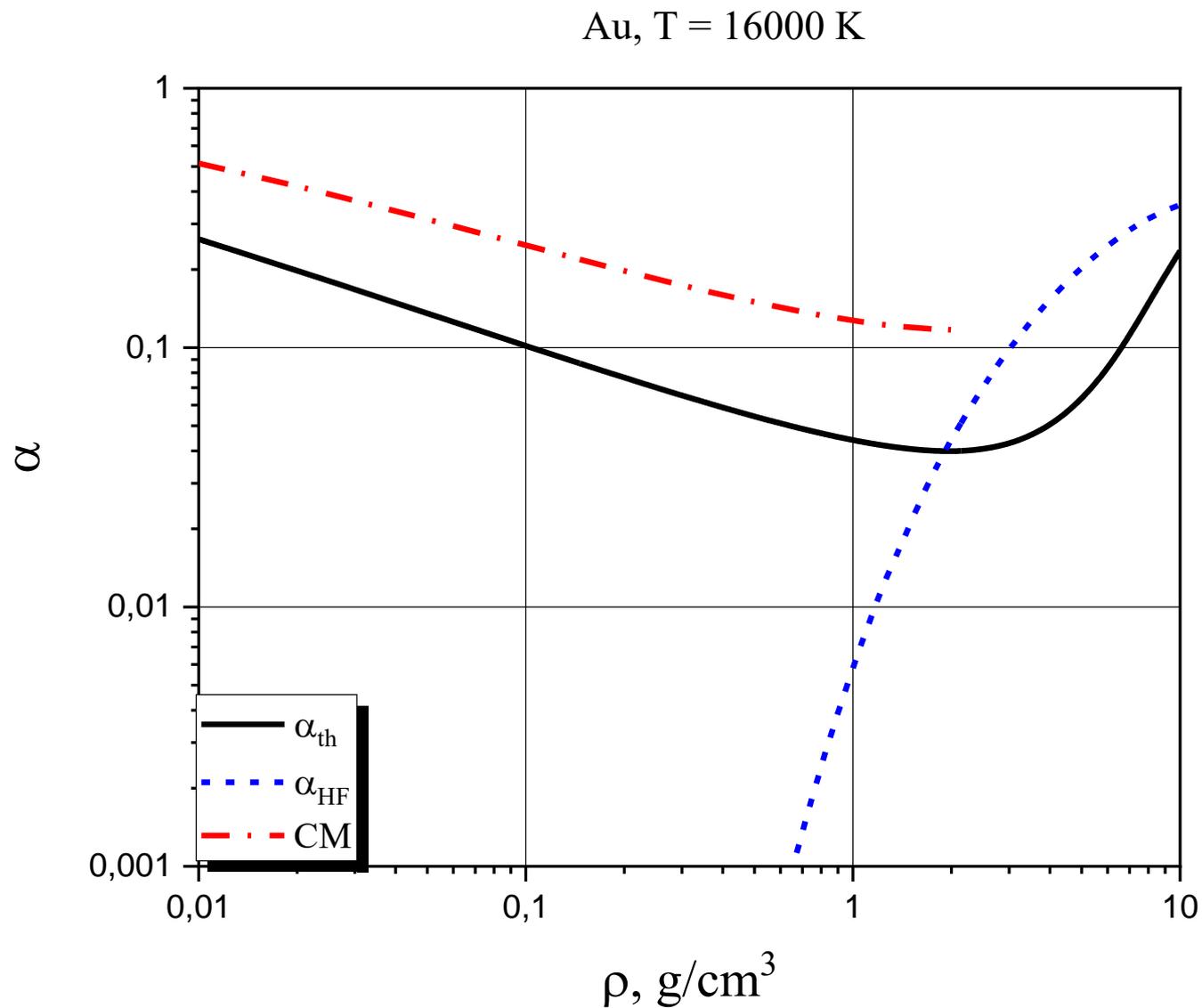
$$P(T; E)$$

Плотность электронов желе

$$n_j = n_a \alpha_j(n_a)$$

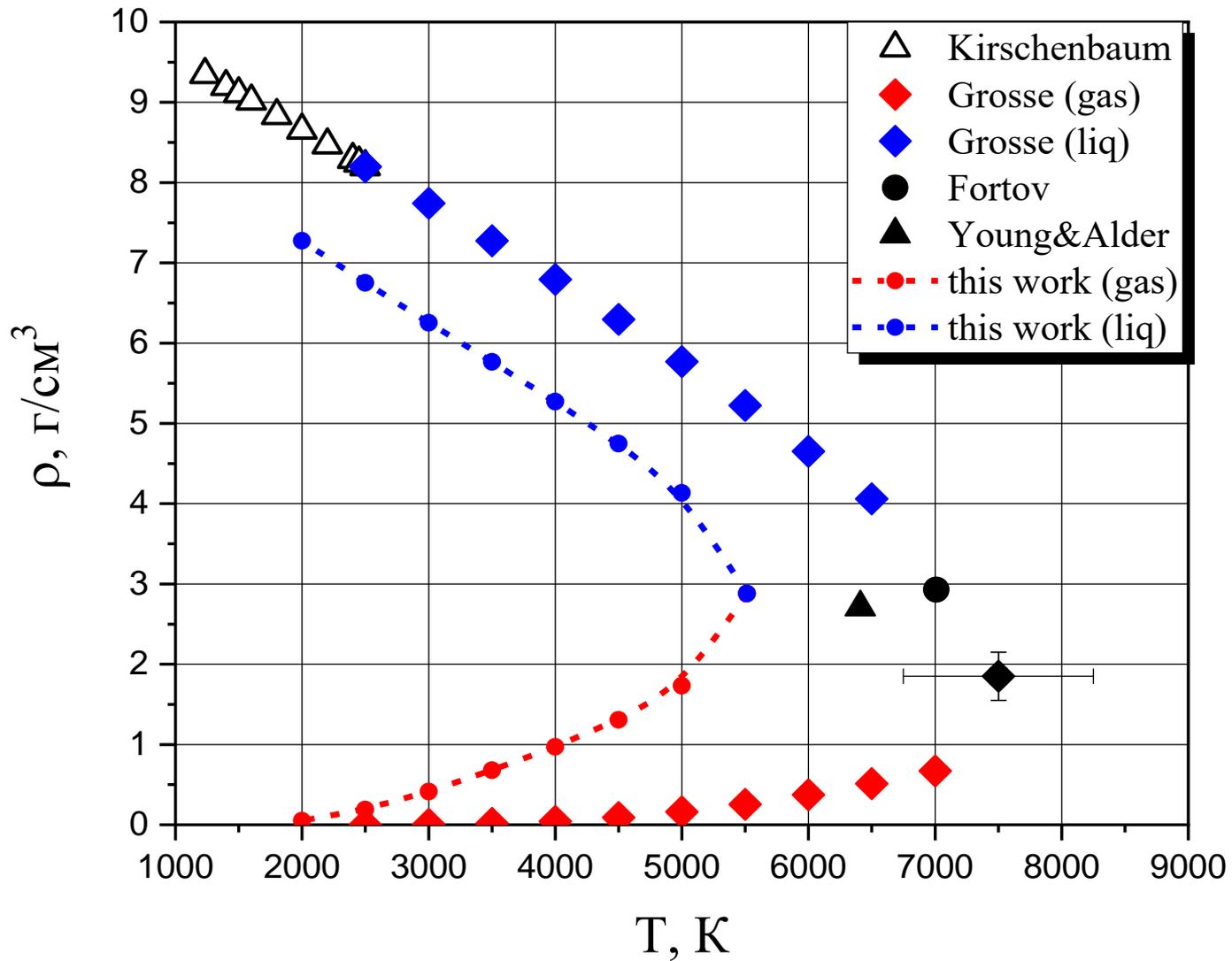
$$\sigma(n_e, n_j)$$

Степень ионизации золота, $T = 16000$ К

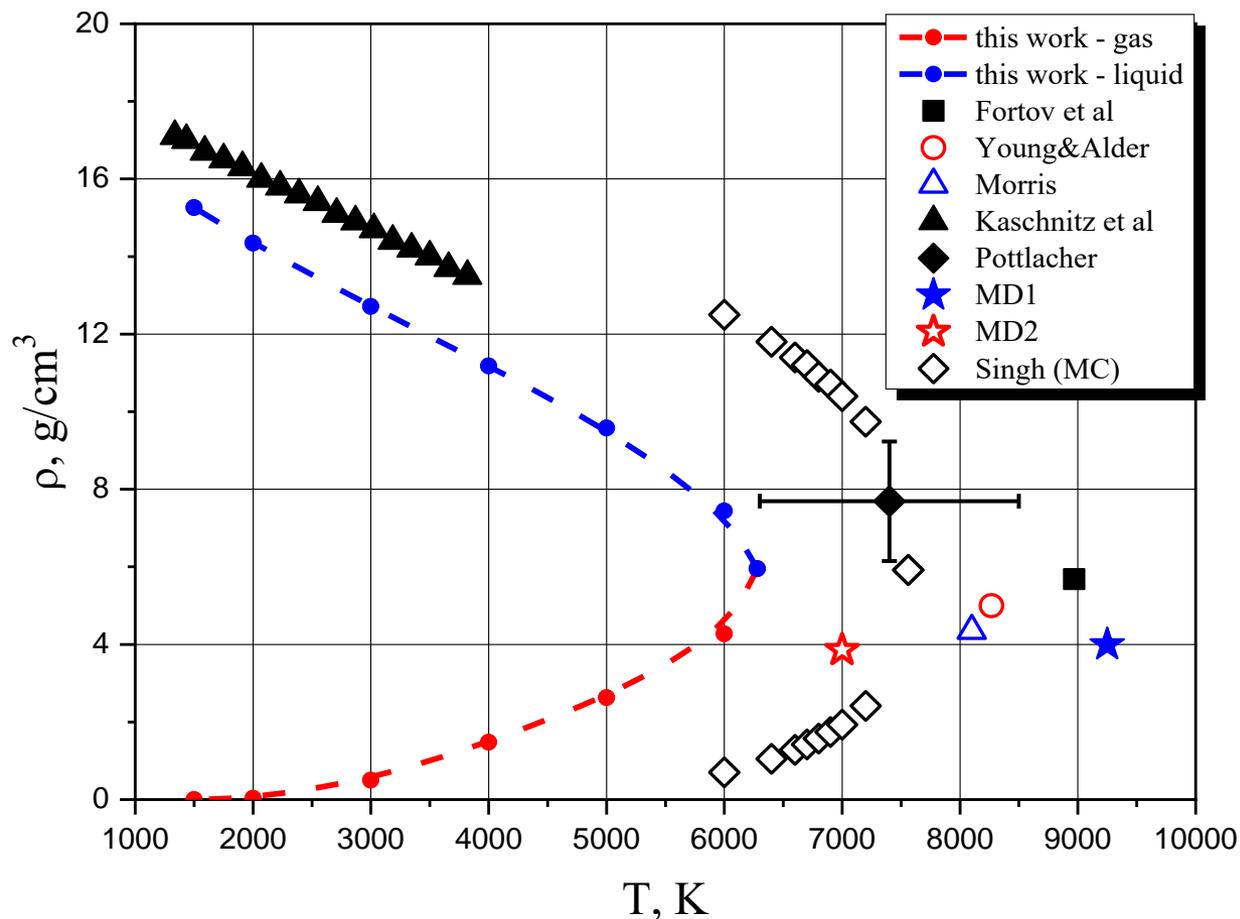


THERMOPHYSICAL PROPERTIES

Бинодаль серебра



Бинодаль золота

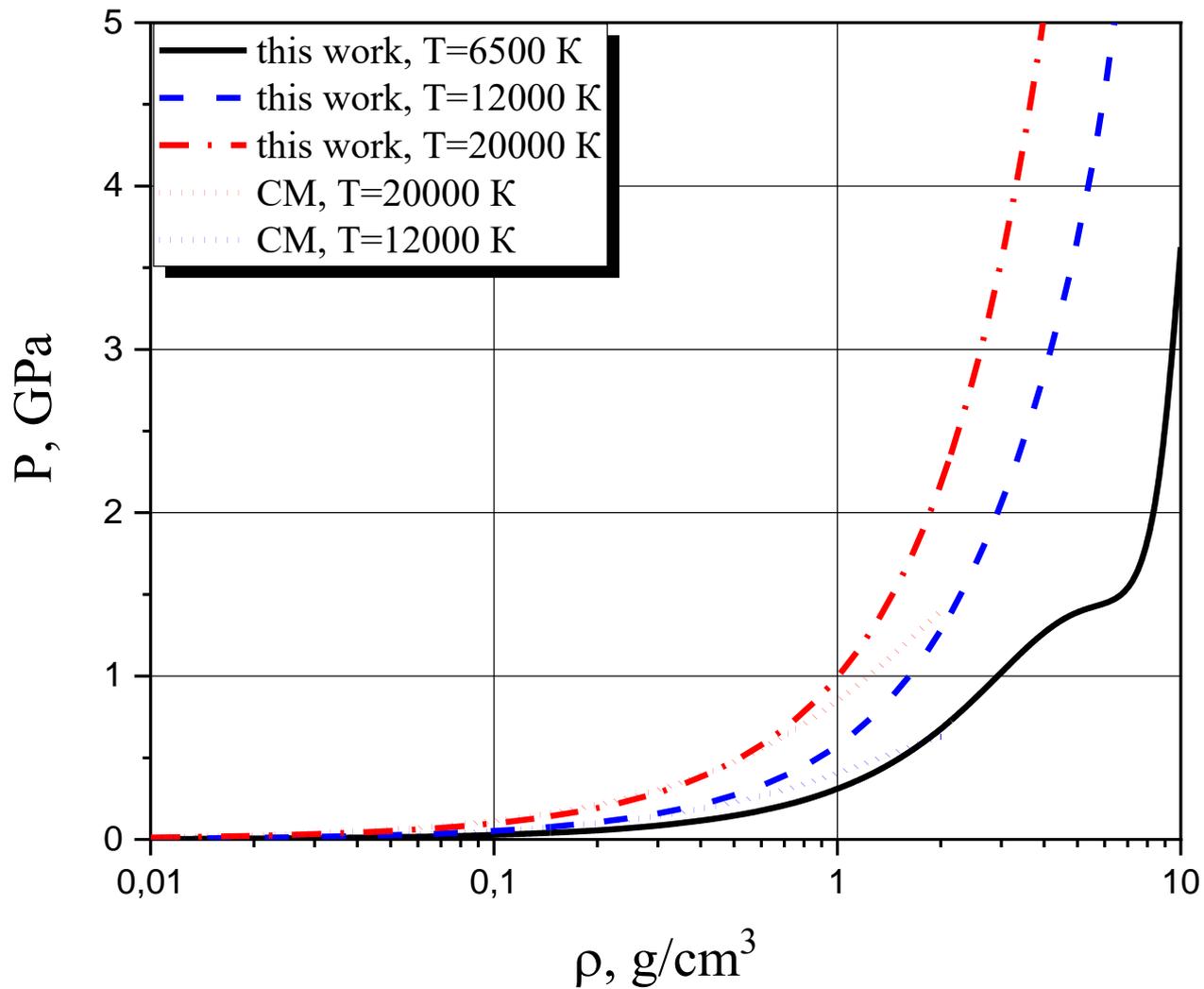


MD1 – Zhukhovitskii D.I., Zhakhovsky V.V. J. Chem. Phys. **152**, 224705 (2020)

MD2 – Мажукин В.И. и др. Матем. Моделирование. **34**:3, 101 (2022)

MC – Singh J.K. et al. Fluid Phase Equilib. **248**, 1 (2006)

Изотермы золота



TRANSPORT PROPERTIES

Формула Фроста – проводимость термически ионизованных электронов

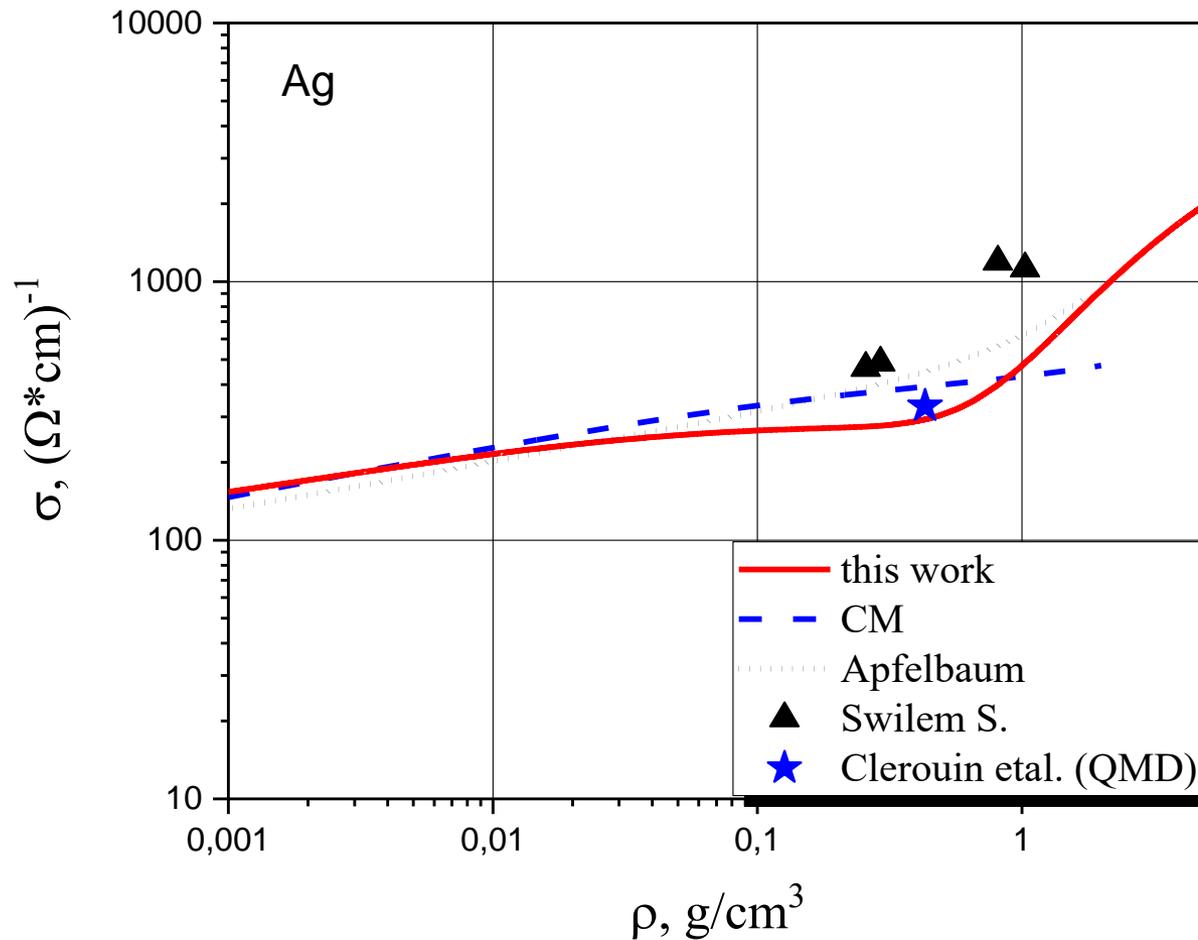
$$\sigma_t = \frac{4\alpha n e^2 \beta^{5/2}}{3\sqrt{2\pi m_e}} \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} \times$$
$$\times \int_0^{\infty} \frac{\exp(-\beta\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon} [(1 - \alpha)n Q_{ea}(\varepsilon) + \alpha n \gamma_e^{-1} Q_{ei}(\varepsilon, \Gamma)]}.$$

Формула Регеля-Йоффе –
проводимость электронов желе

$$\sigma_j = n_j \frac{e^2}{m_e} \tau.$$

$$\frac{\tau}{m_e} = \frac{2R_a}{p_F},$$

Проводимость серебра, $T = 20000$ К



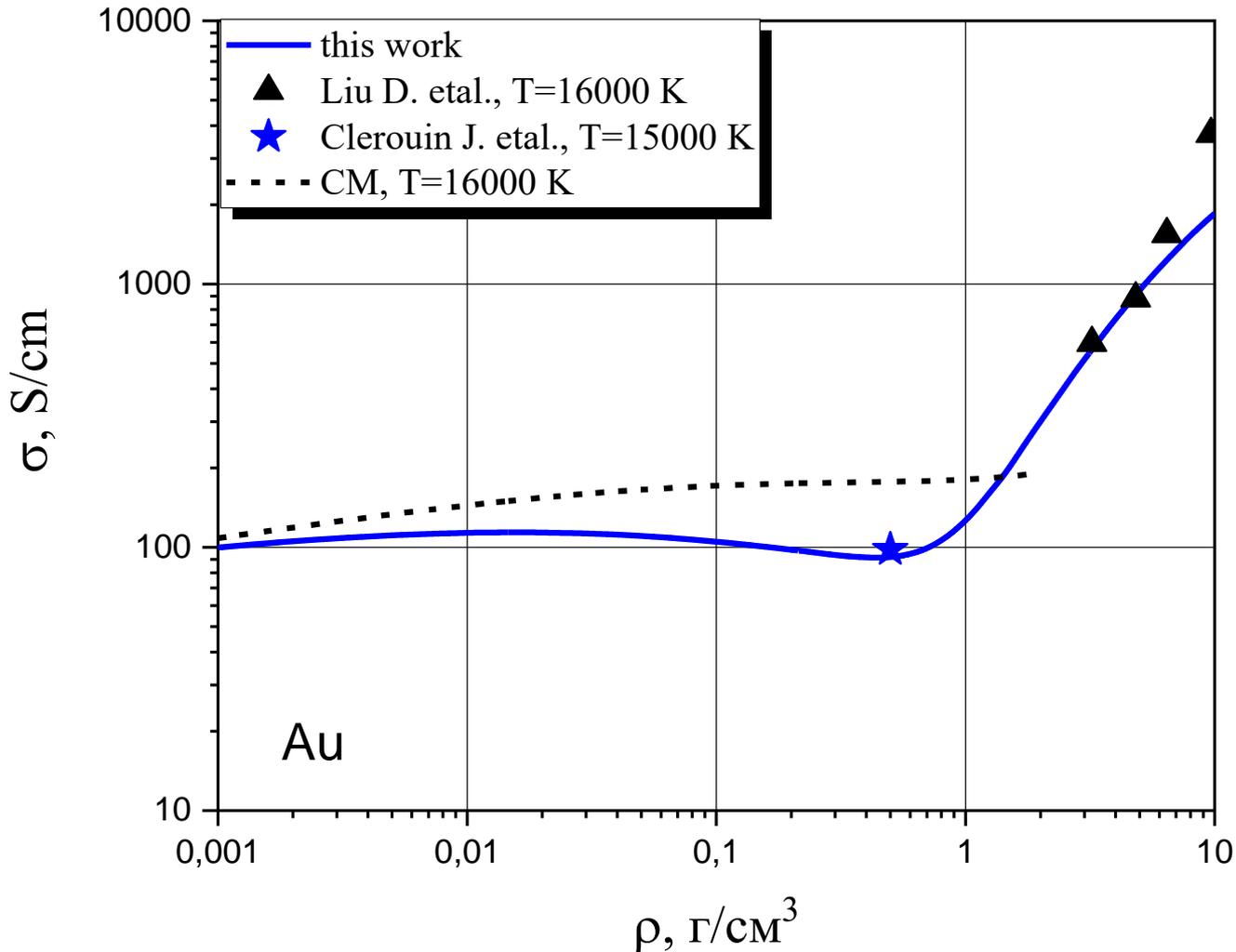
experiment – Swilem S.: PhD thesis / Ruhr-Universität Bochum. – Bochum, 2001;

QMD – Cl erouin J. etal. Phys. Plasmas **19**, 082702 (2012);

CM – Хомкин А.Л., Шумихин А.С. ТВТ **52**:3, 335 (2014);

Apfelbaum E.M. Phys. Rev. E. **84**, 066403 (2011)

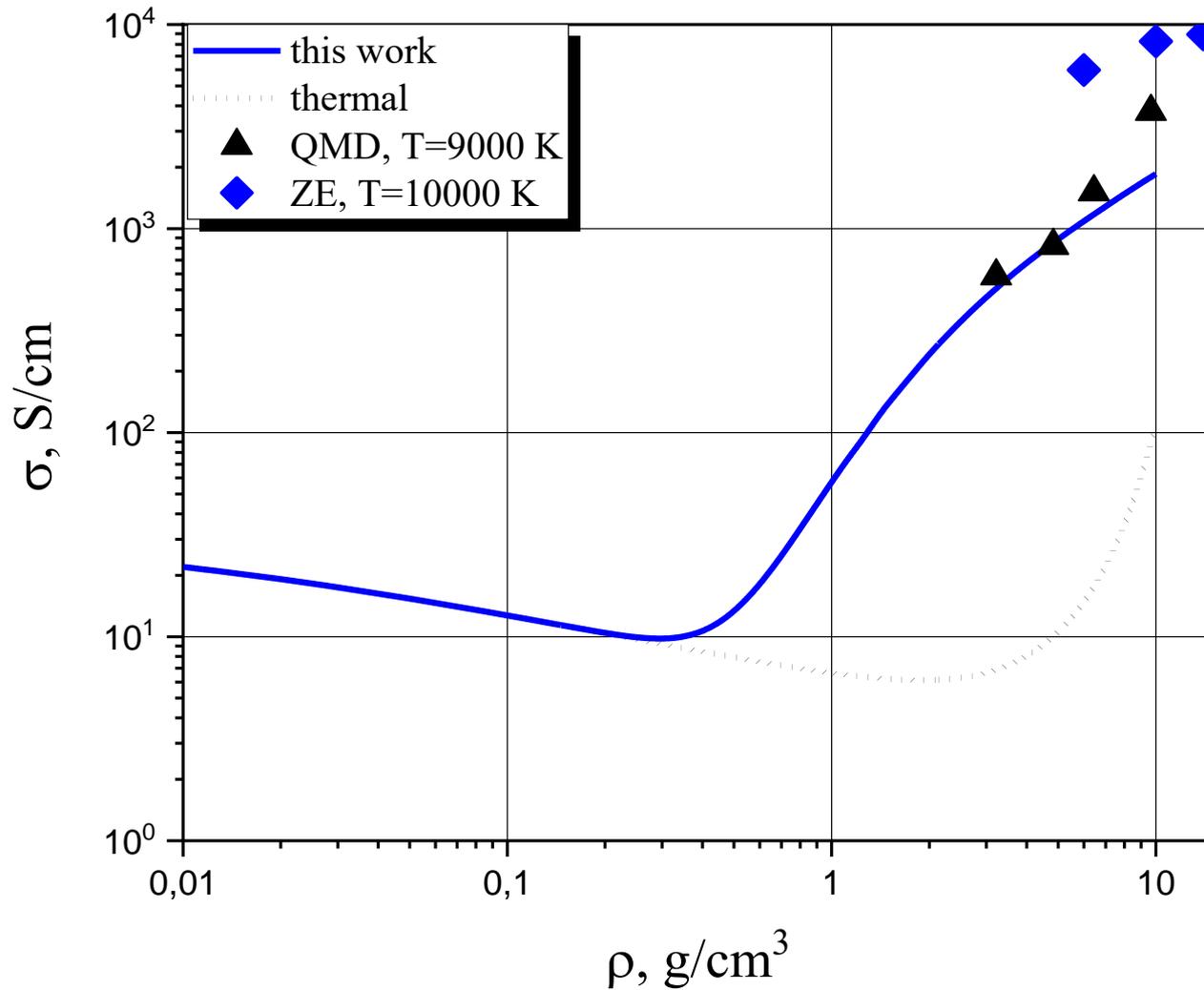
Проводимость золота, $T = 16000$ К



Liu D. et al. Phys. Plasmas. **26**, 122705 (2019);

Cl erouin J. et al. Phys. Plasmas **19**, 082702 (2012)

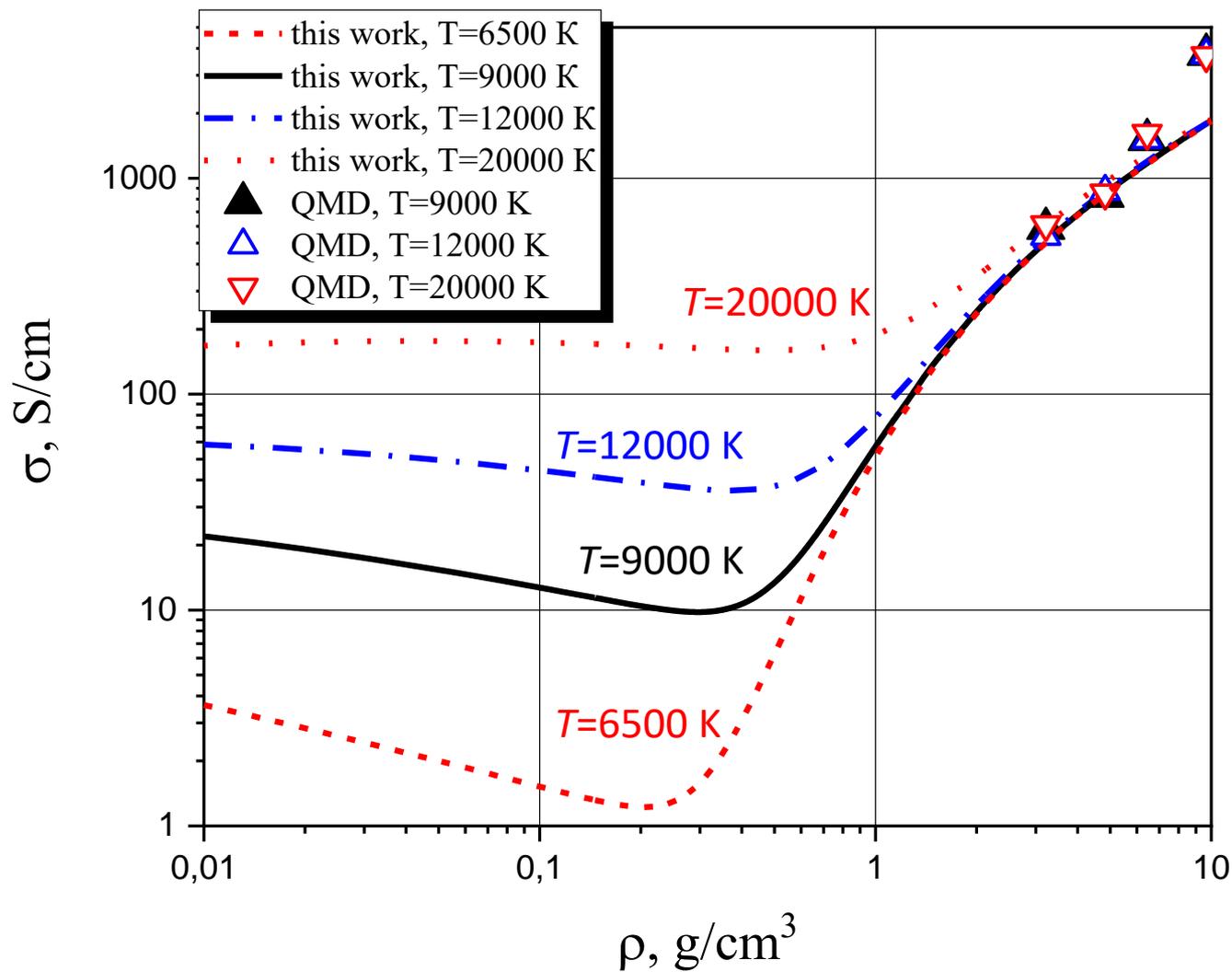
Проводимость золота, $T = 9000$ К



▲ – Liu D. et al. Phys. Plasmas. **26**, 122705 (2019);

◆ – Migdal K.P. et al. J. Phys.: Conf. Ser. **1147**, 012005 (2019)

Проводимость золота на изотермах



ВЫВОДЫ

1. Химическая модель «3+» позволила в рамках единого подхода рассчитать состав, уравнение состояния и электропроводность для сверхкритического флюида благородных металлов. Отличительной особенностью модели является использование твердотельных характеристик для описания свойств СКФ: когезионная энергия связи атомов и электронное желе – зачаток зоны проводимости.
2. При сжатии металлов происходит изменение физической природы ионизации: от термической к «холодной» (от термически ионизованных электронов к электронам желе).
3. Развитие простых химических моделей, по-прежнему, актуально, потому что для многих металлов отсутствуют надежные экспериментальные измерения, а также расчеты методом численного моделирования (например, для серебра). Расчёты, полученные в рамках ХМ, могут быть использованы как исходные данные для более точных численных методов.

***THANK YOU
FOR YOUR ATTENTION!***

Binodal of silver

