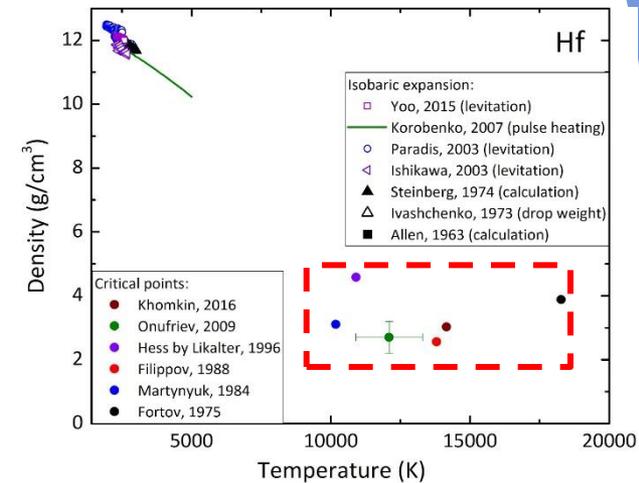
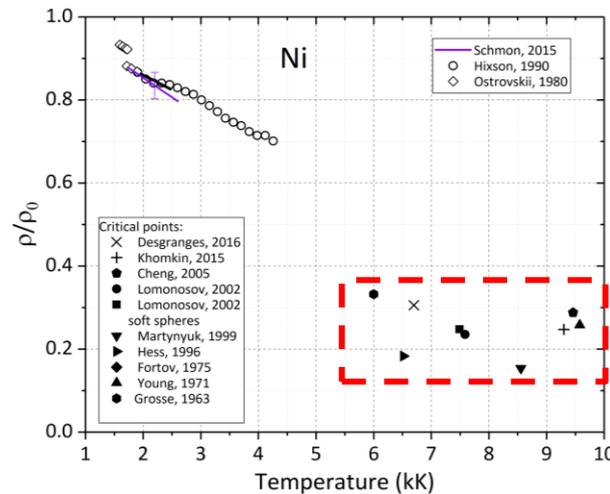
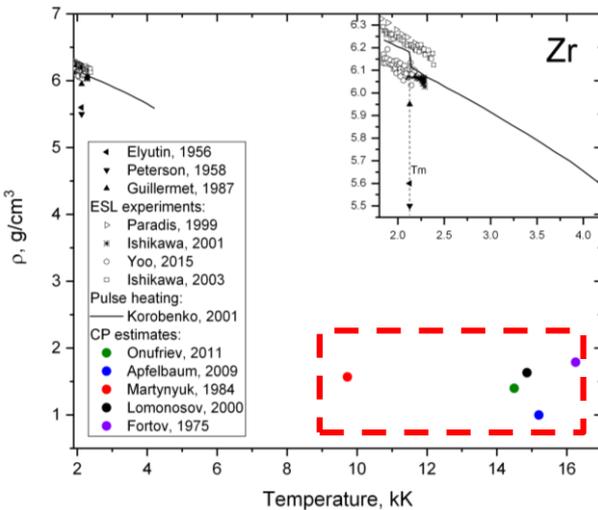


Квантовое молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств металлов ядерной энергетики: от плавления до критической точки

Quantum molecular dynamics study of thermophysical properties of nuclear energy metals: from melting to the critical point

Д. В. Минаков, М. А. Парамонов,
В. Б. Фокин, И.С. Гальцов, Г.С. Демьянов, П. Р. Левашов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва



- Несоответствие между экспериментальными данными и теоретическими оценками
- Отсутствие высокотемпературных данных
- Неопределенность критических параметров

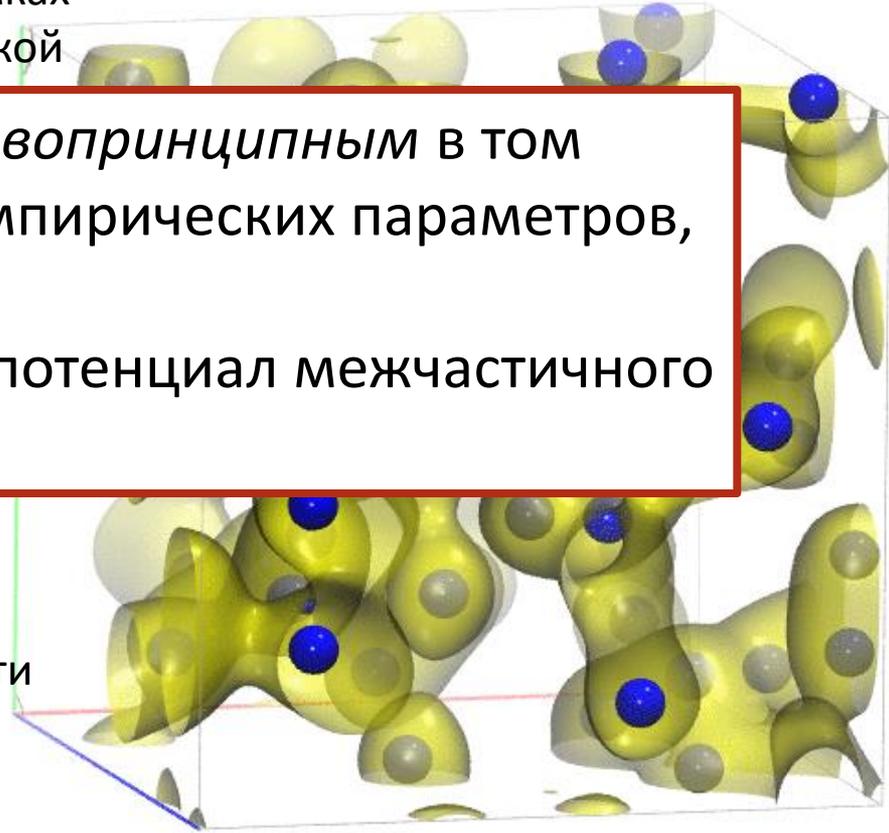
Совместное экспериментально-теоретическое исследование Zr, Ni, и Hf поддержано РНФ: «Исследование высокотемпературных свойств материалов атомной энергетики: первопринципный расчет и эксперимент» (2020–2025).

Квантовая молекулярная динамика (КМД)

- Наиболее популярный метод для неупорядоченных вырожденных сильно взаимодействующих систем
- Адиабатическое приближение
- Электроны квантовые, описываются в рамках теории функционала плотности в кубической

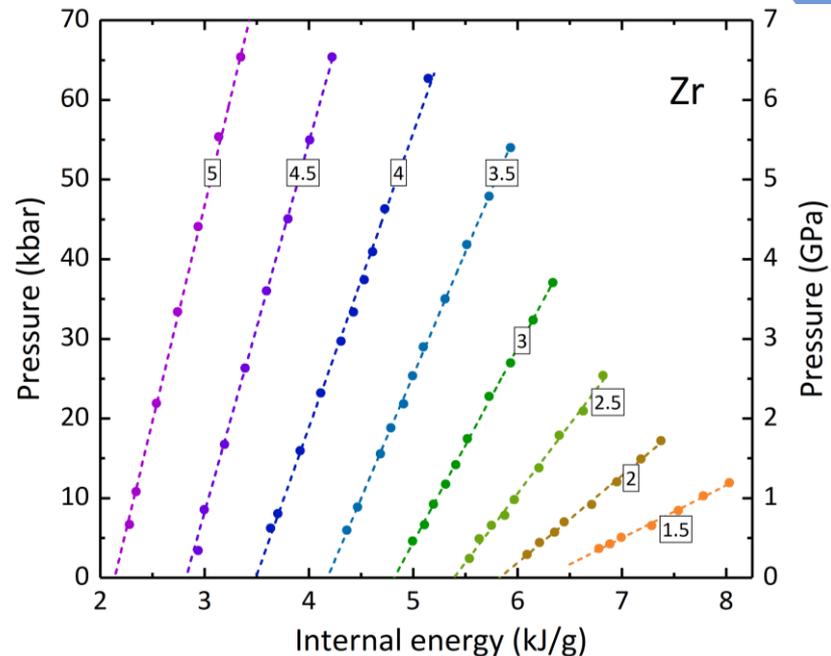
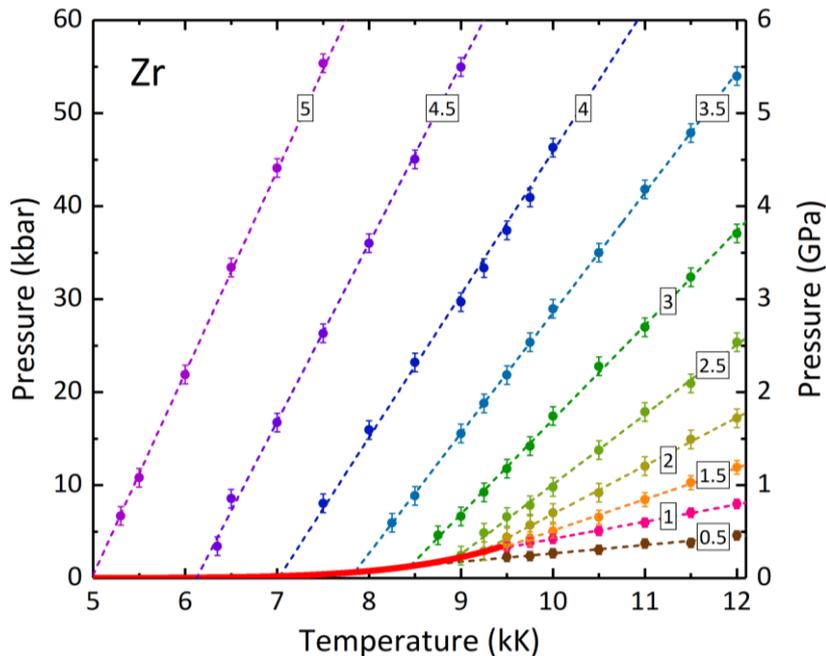


- Данный подход является *первопринципным* в том смысле, что не использует эмпирических параметров, кроме заряда и массы ядер.
- Не требуется эмпирический потенциал межчастичного взаимодействия.
- PAW потенциал
- Точка Балдереси, сетка до 2x2x2 использовались, чтобы достичь сходимости
- QMD моделирование до 250 атомов, NVT ансамбль



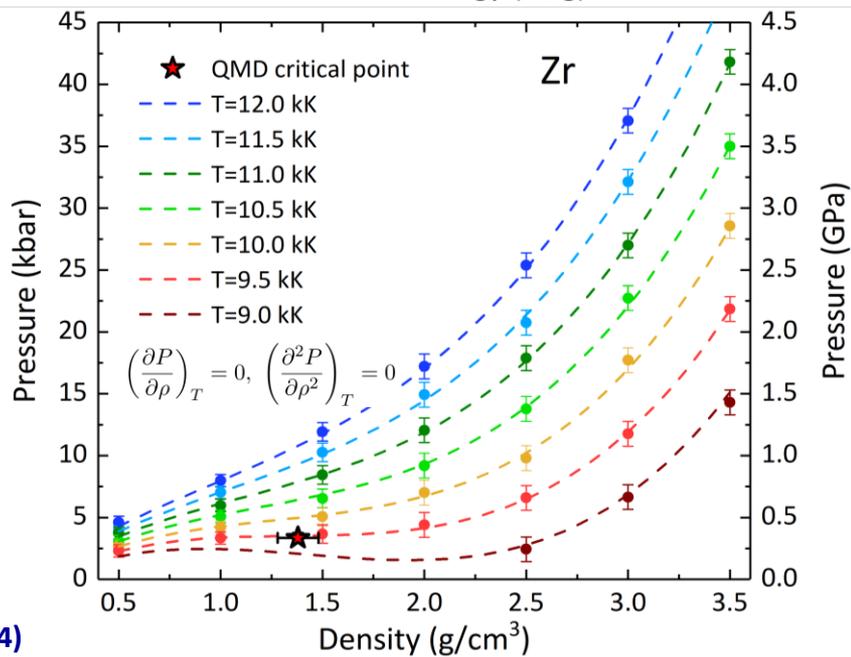


КМД моделирование вдоль изохор и изотерм

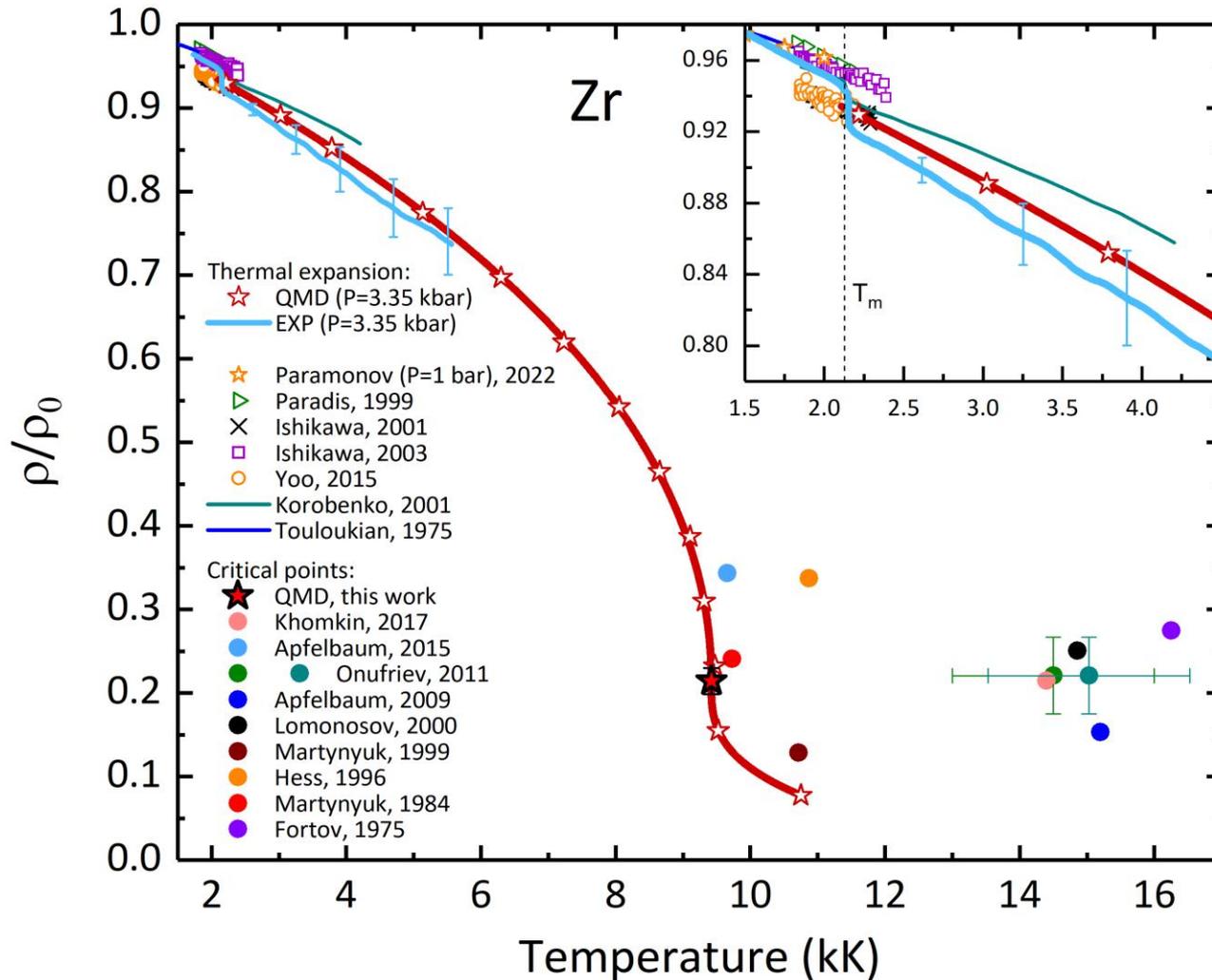


В ходе расчетов строится сетка изохор и изотерм, которые изображены на P-T, P-E, и P-ρ диаграммах.

Сгущение изохор позволяет оценить расположение критической области, а метод последовательного приближения к критической изотерме позволяет определить стационарную точку перегиба - критическую точку.



Критическая изобара Zr



Критическая точка:

$$T_c = 9.4 \pm 0.1 \text{ kK};$$

$$P_c = 3.35 \pm 0.4 \text{ kbar};$$

$$\rho_c = 1.38 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3;$$

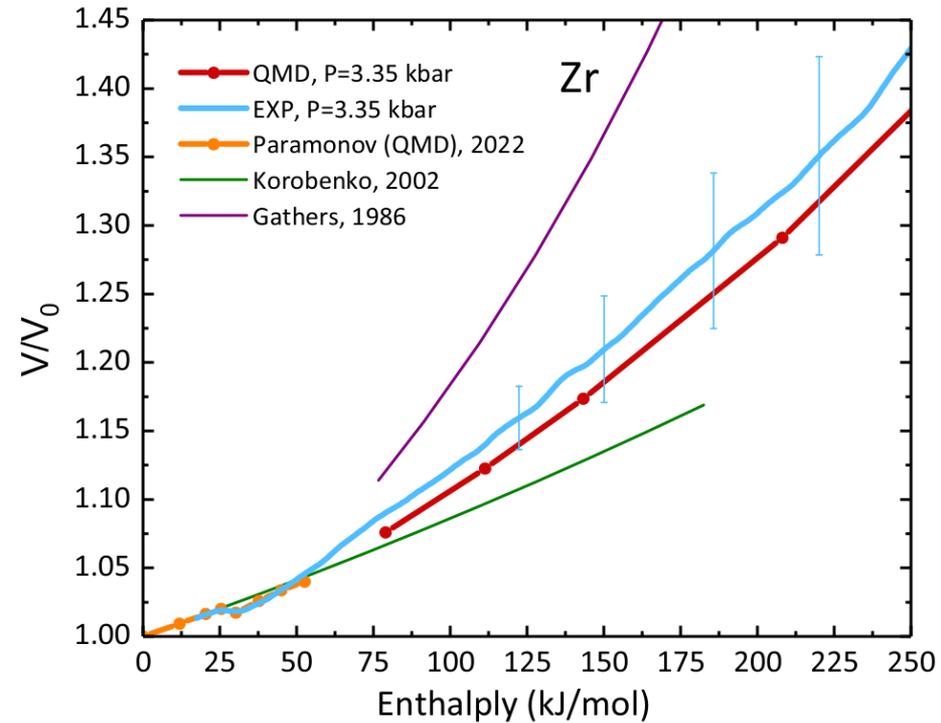
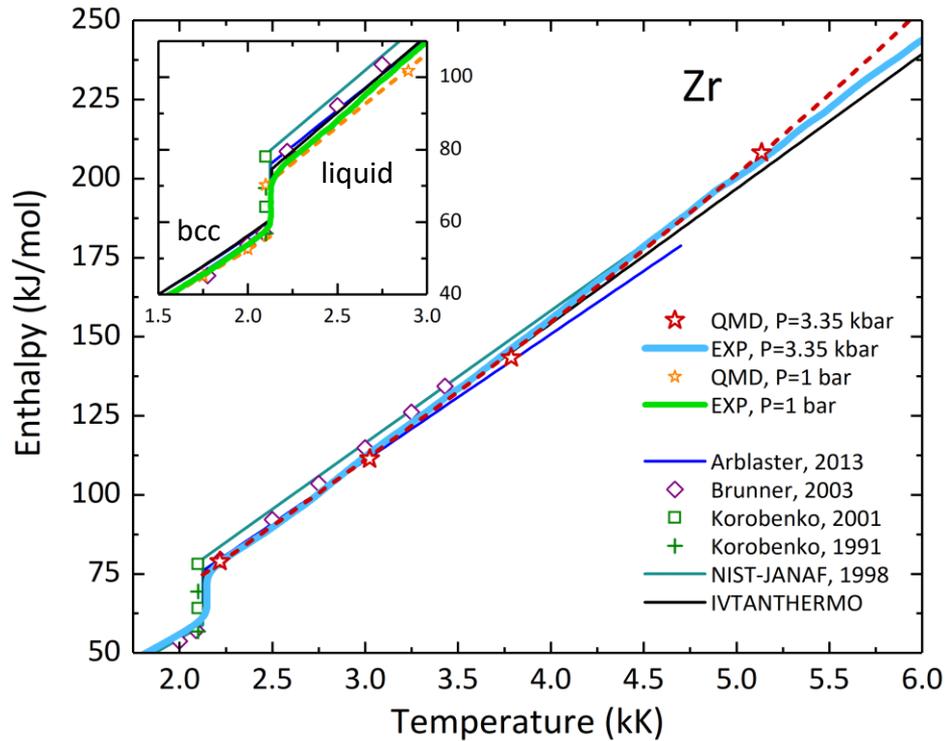
$$Z_c = 0.29 \pm 0.04$$

Наша оценка критической точки согласуется с оценкой Мартынюка (1984)

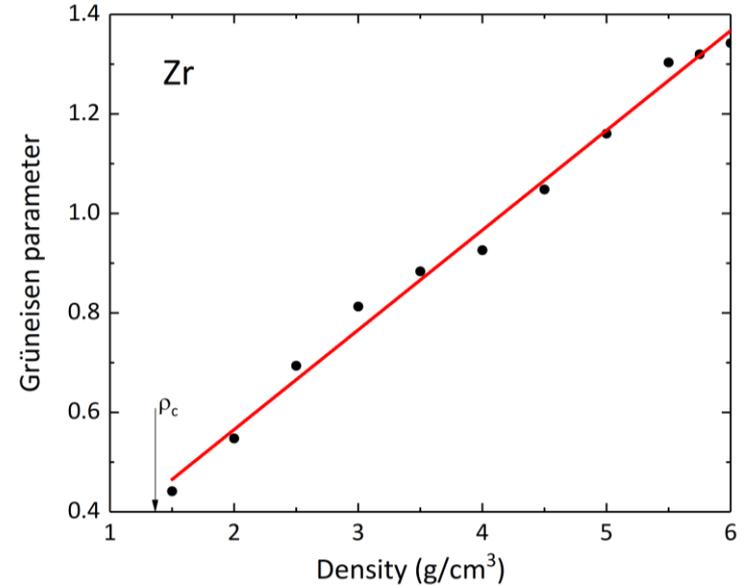
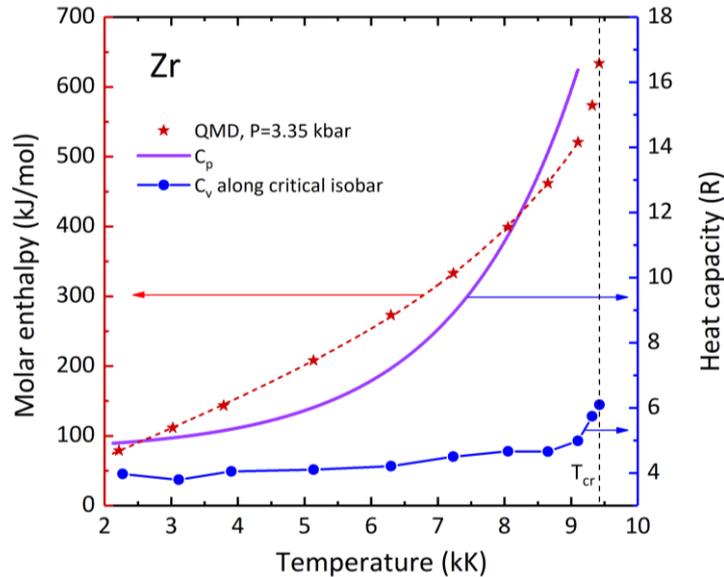
Расчетная кривая согласуется с экспериментом Дороватовского по импульсному нагреву

Секция 4, 22 мая 15-00: А.В. Дороватовский «Экспериментальное исследование теплофизических свойств циркония и гафния методом импульсного нагрева электрическим током»

Энтальпия Zr



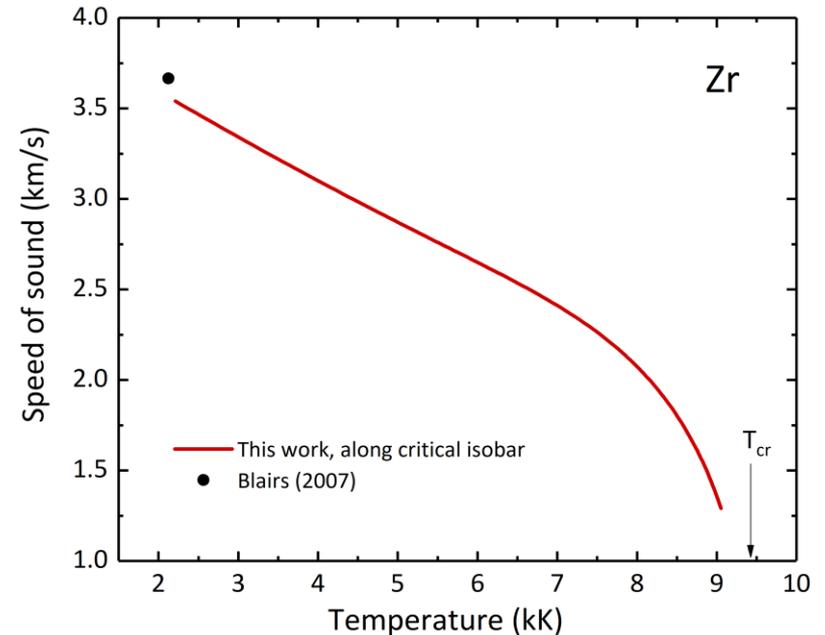
Отмечается хорошее согласие между результатами расчетов и экспериментальных измерений, выполненных в рамках совместного исследования. Энтальпия плавления, предсказанная КМД, составляет 14 кДж/моль, а экспериментальное значение - 14,6 кДж/моль.



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

Экспериментальные данные о скорости звука в жидком Zr отсутствуют.

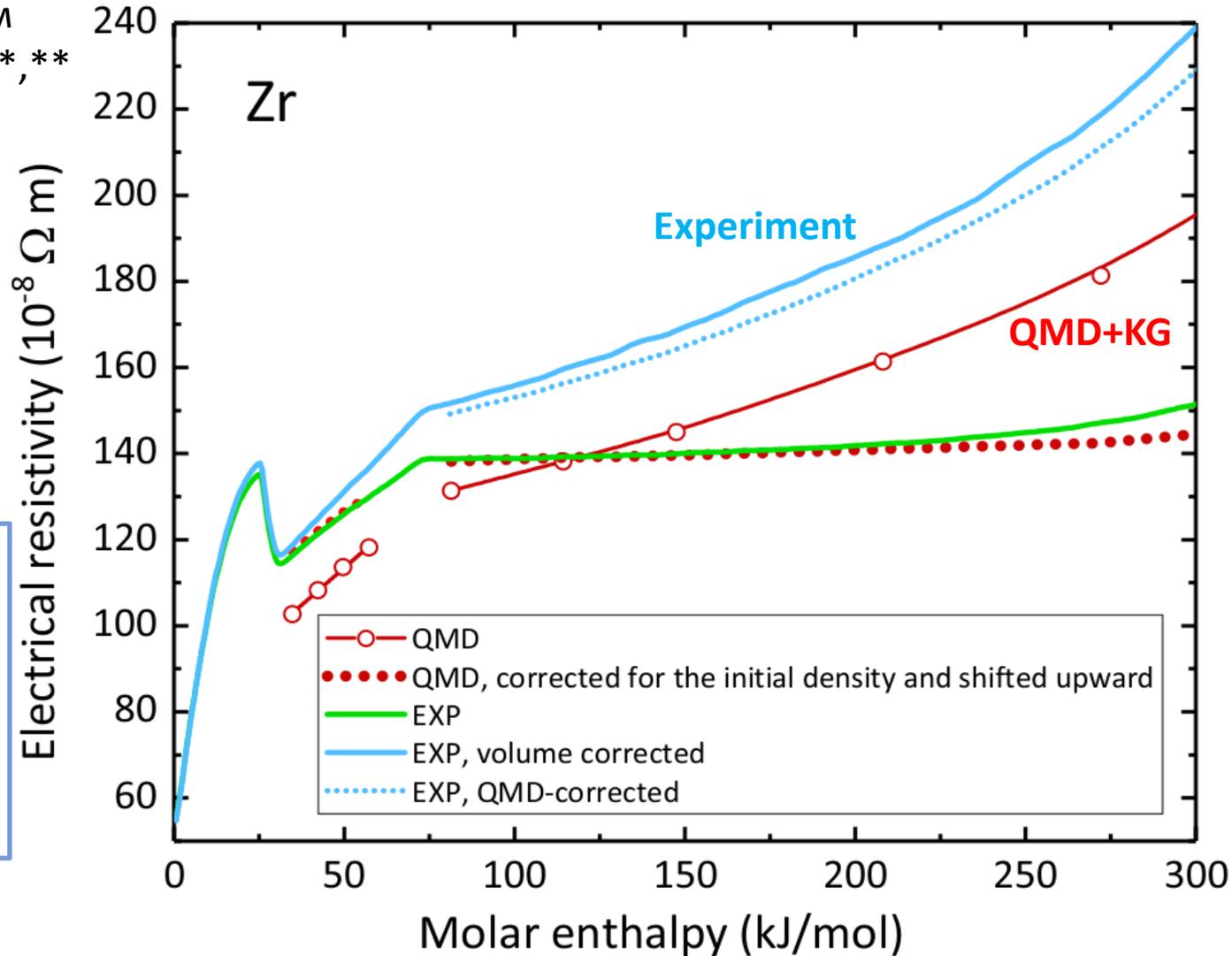
Единственная точка - оценка Блэрсом скорости звука в расплаве, полученная на основе анализа данных для других металлов. Эта оценка хорошо согласуется с нашими результатами.



Расчет с использованием формулы Кубо-Гринвуда*, ** (QMD+KG)

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3 m^2 \omega \Omega} \times \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \times \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)$$

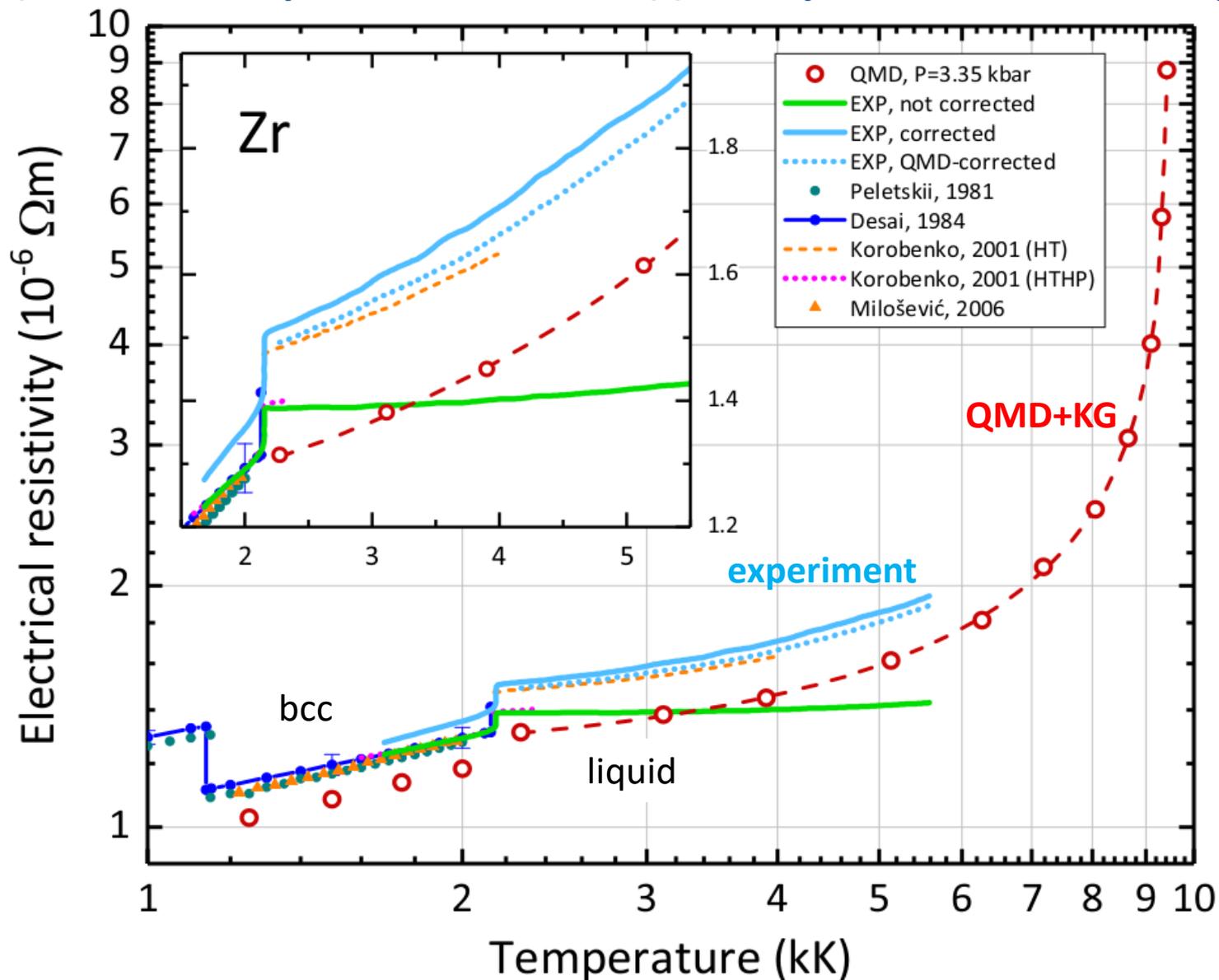
Наклоны рассчитанного и измеренного удельного электросопротивления находятся в согласии. Расчет показывает недооценку примерно на $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.



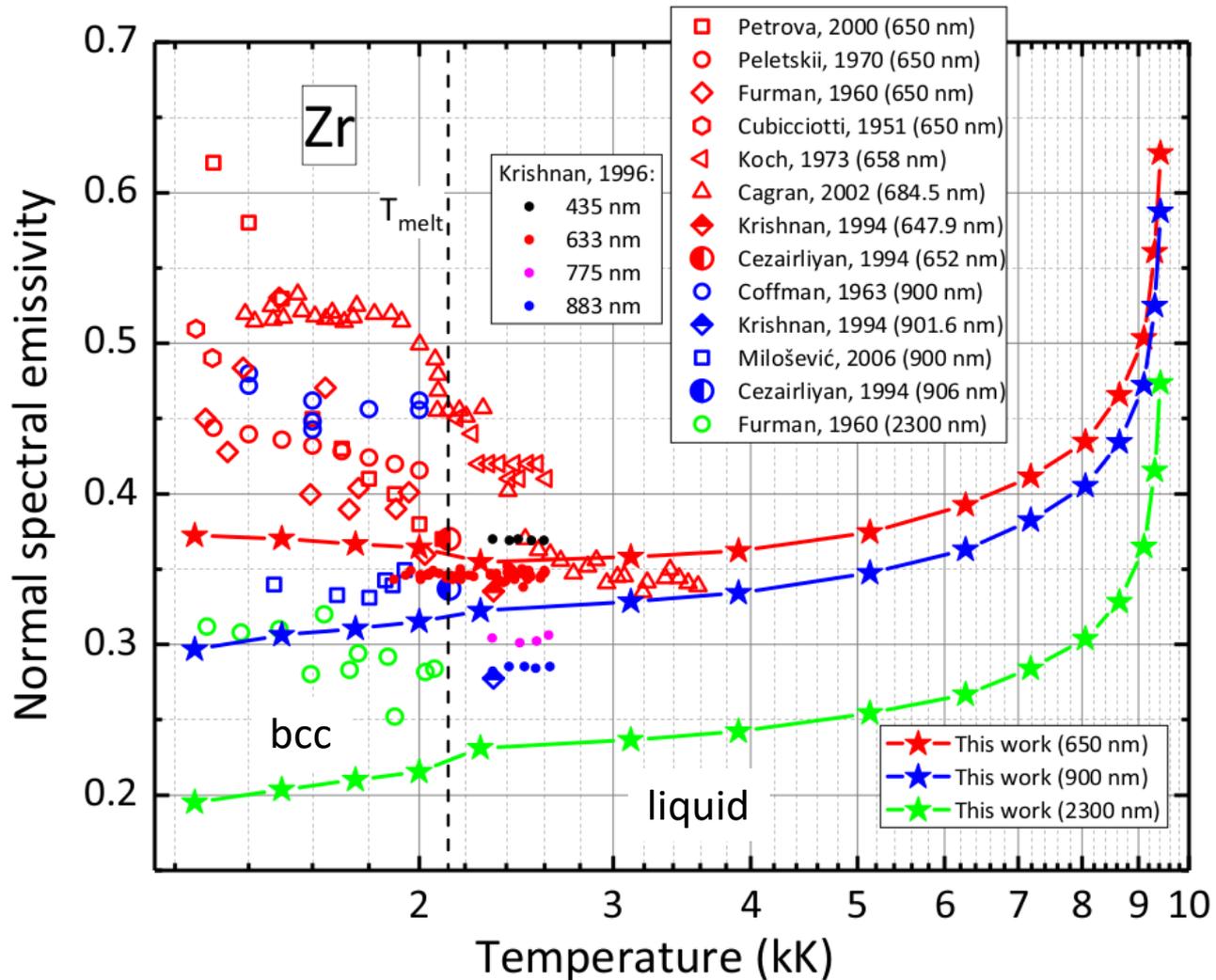
*D.V.Knyazev and P.R.Levashov, Comput. Mater. Sci. **79**, 817–829 (2013)

** D.V.Knyazev and P.R.Levashov, Contrib. to Plasma Phys. **59**, 345–353 (2019)

Удельное сопротивление Zr вдоль критической изобары

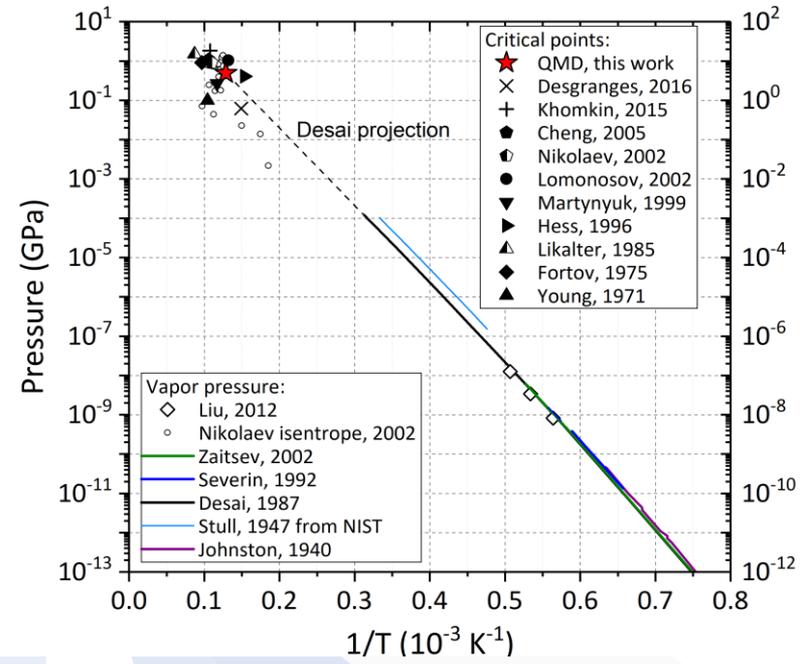
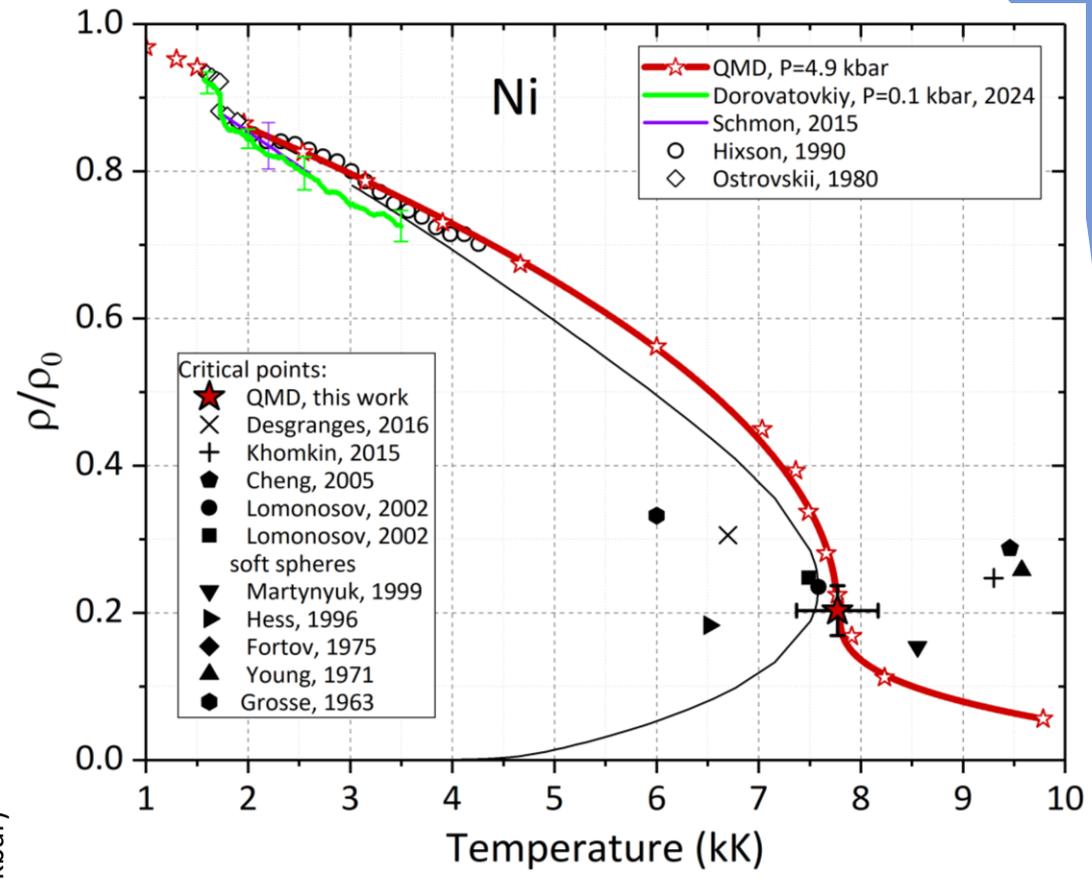
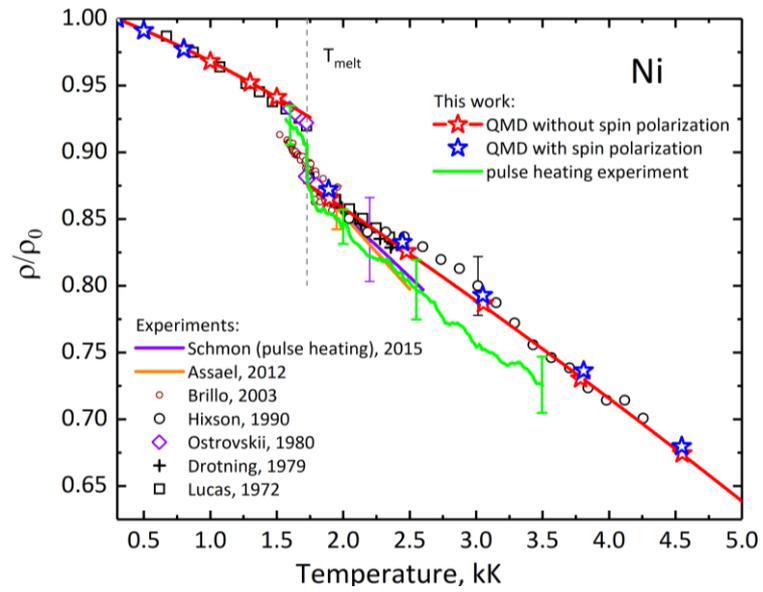


Расчет КМД и формула Кубо-Гринвуда позволяет вычислить поведение удельного электрического сопротивления до критической точки.



Нормальная спектральная излучательная способность при 650 нм практически постоянна до 4 кК, а затем значительно растёт (на 50%) по мере приближения к критической точке, что необходимо учитывать в высокотемпературных экспериментах.

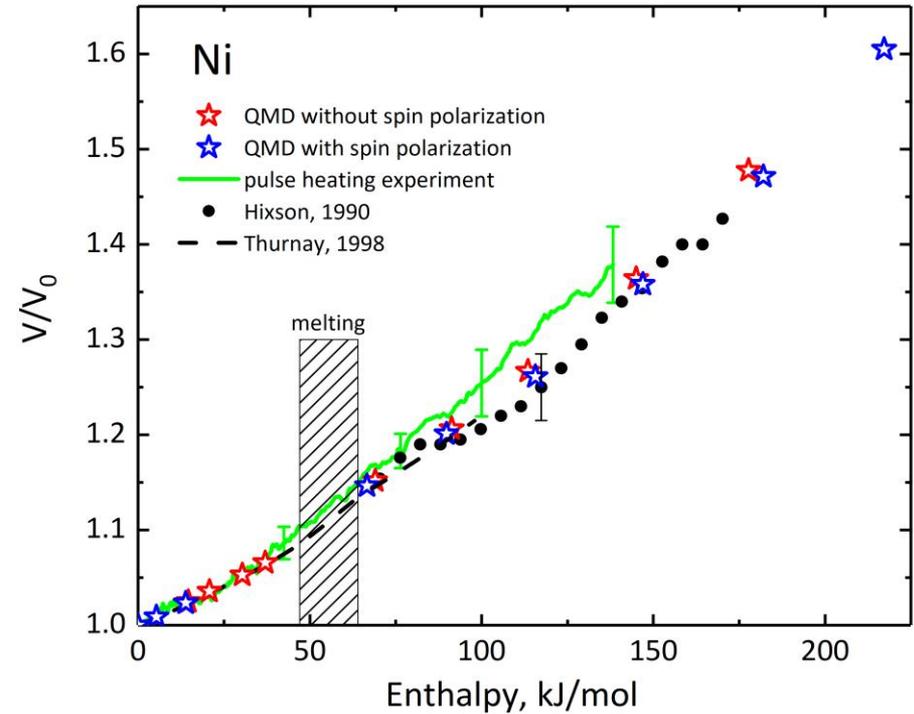
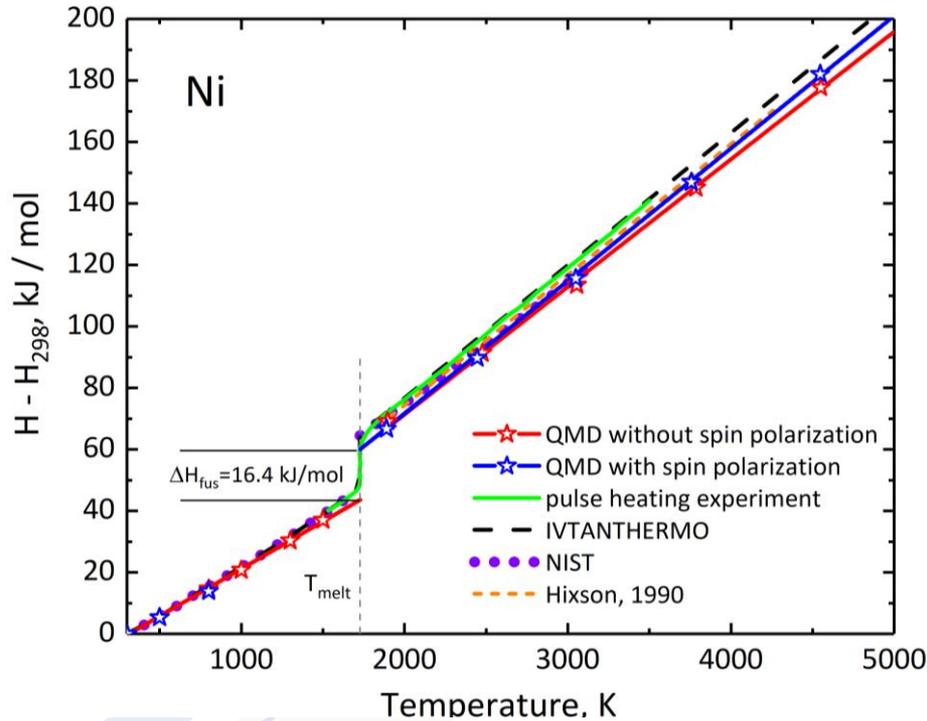
Критическая изобара Ni



Наша оценка критической точки близка к УРС Ломоносова (2002)

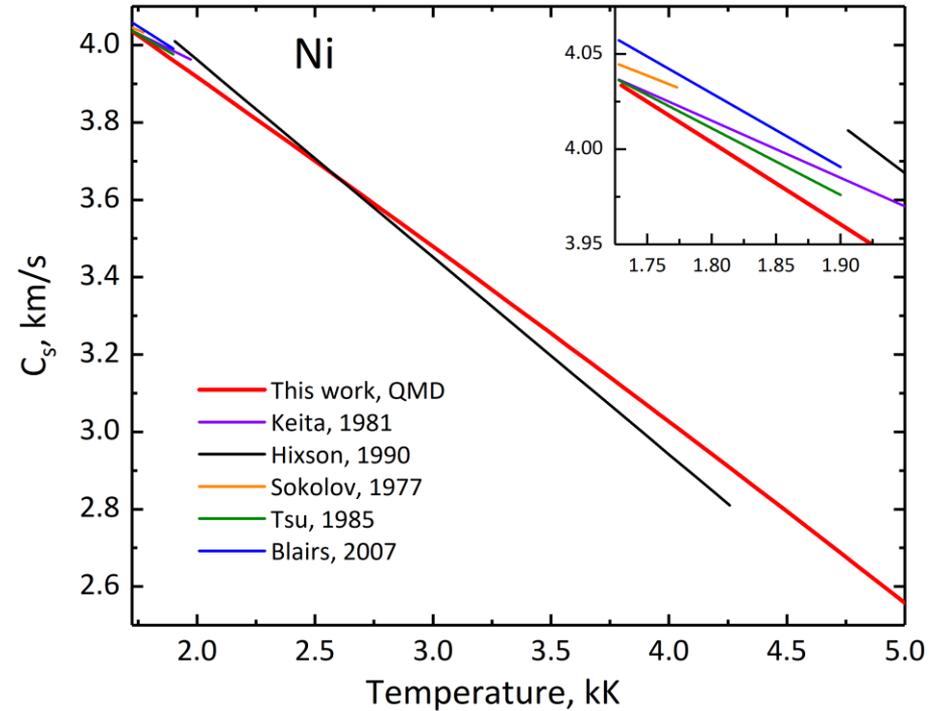
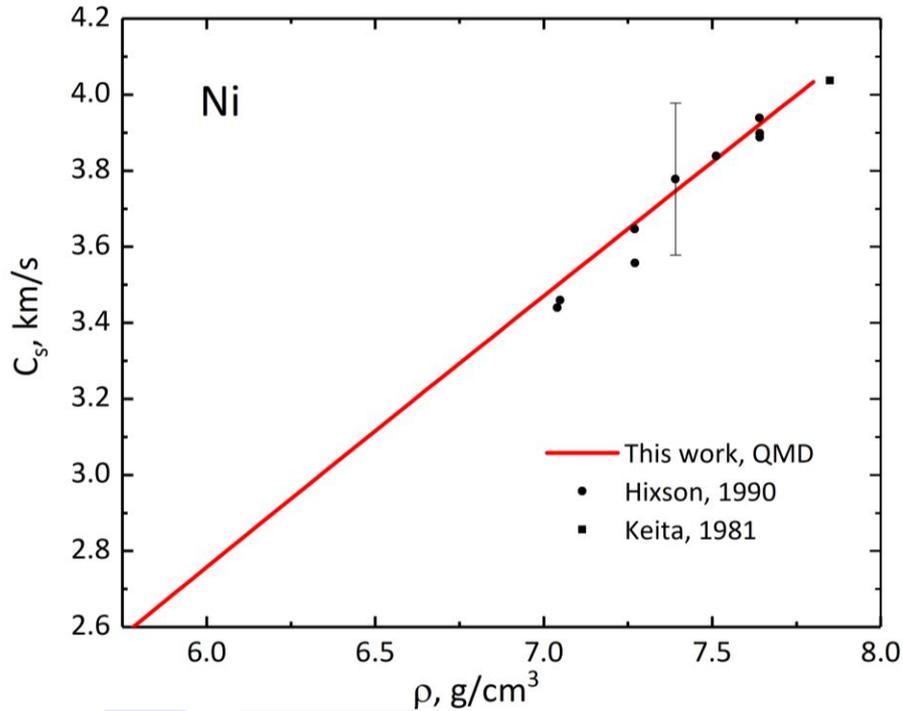
Критическая точка Ni:
 $T_c = 7.77 \pm 0.4$ kK;
 $P_c = 4.9 \pm 0.9$ kbar;
 $\rho_c = 1.8 \pm 0.3$ g/cm³;
 $Z_c = 0.25 \pm 0.05$

Энтальпия никеля



Отмечается хорошее согласие между результатами расчетов и экспериментальных измерений, выполненных в рамках совместного исследования. Учет спиновой поляризации улучшает согласие. Энтальпия плавления, предсказанная КМД, составляет 16,4 кДж/моль, а экспериментальное значение - 17,6 кДж/моль.

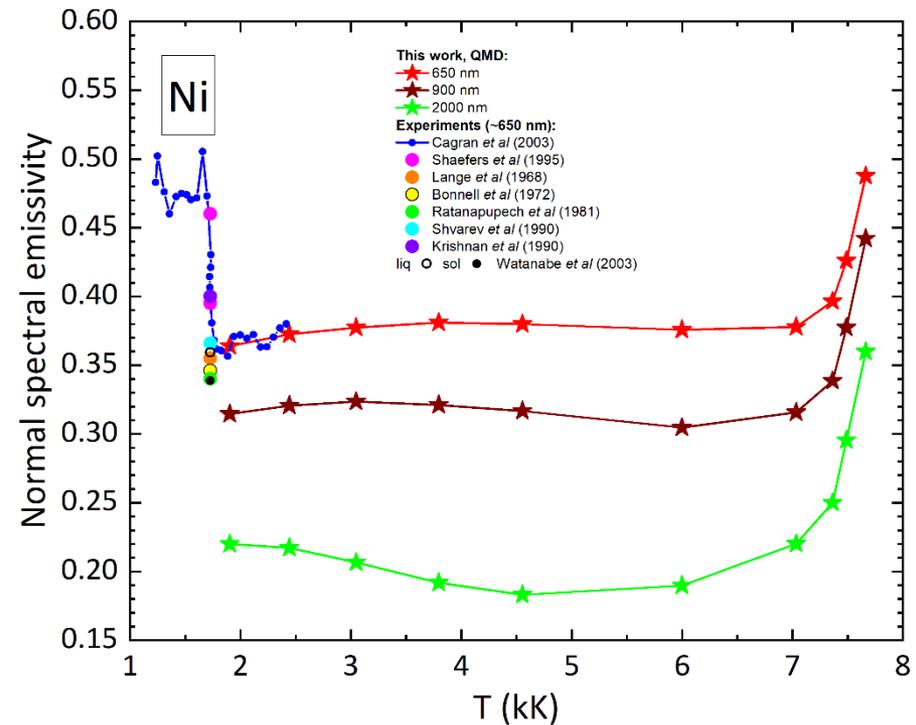
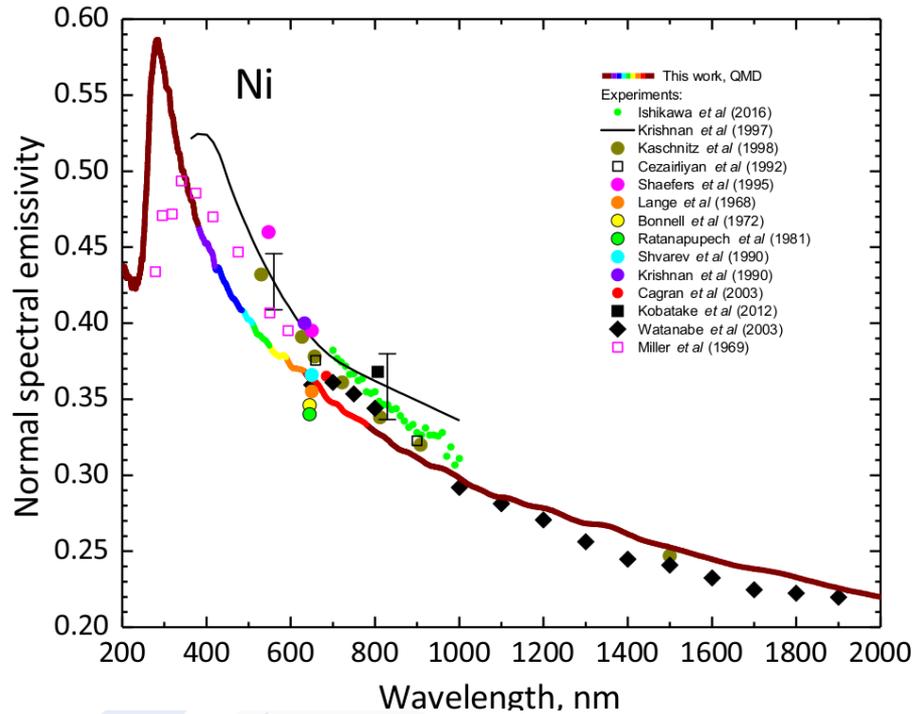
Скорость звука в жидком Ni



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

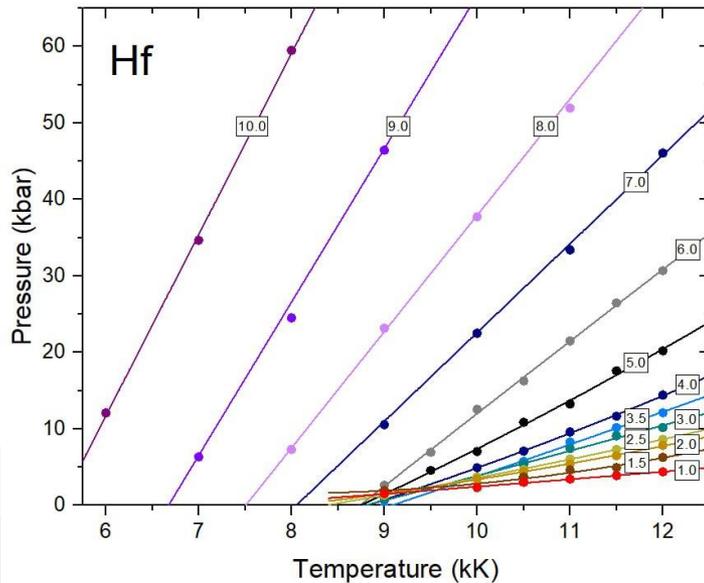
Отличное согласие между результатами расчетов и имеющимися экспериментальными данными по скорости звука в жидком никеле.

Нормальная спектральная излучательная способность Ni



Наблюдается очень хорошее согласие между результатами расчетов и имеющимися экспериментальными данными для жидкого Ni. Наши расчеты предсказывают почти постоянную нормальную спектральную излучательную способность для длин волн в диапазоне 650-900 нм в интервале температур от плавления до 7 кК. При более высокой температуре наблюдается сильный рост.

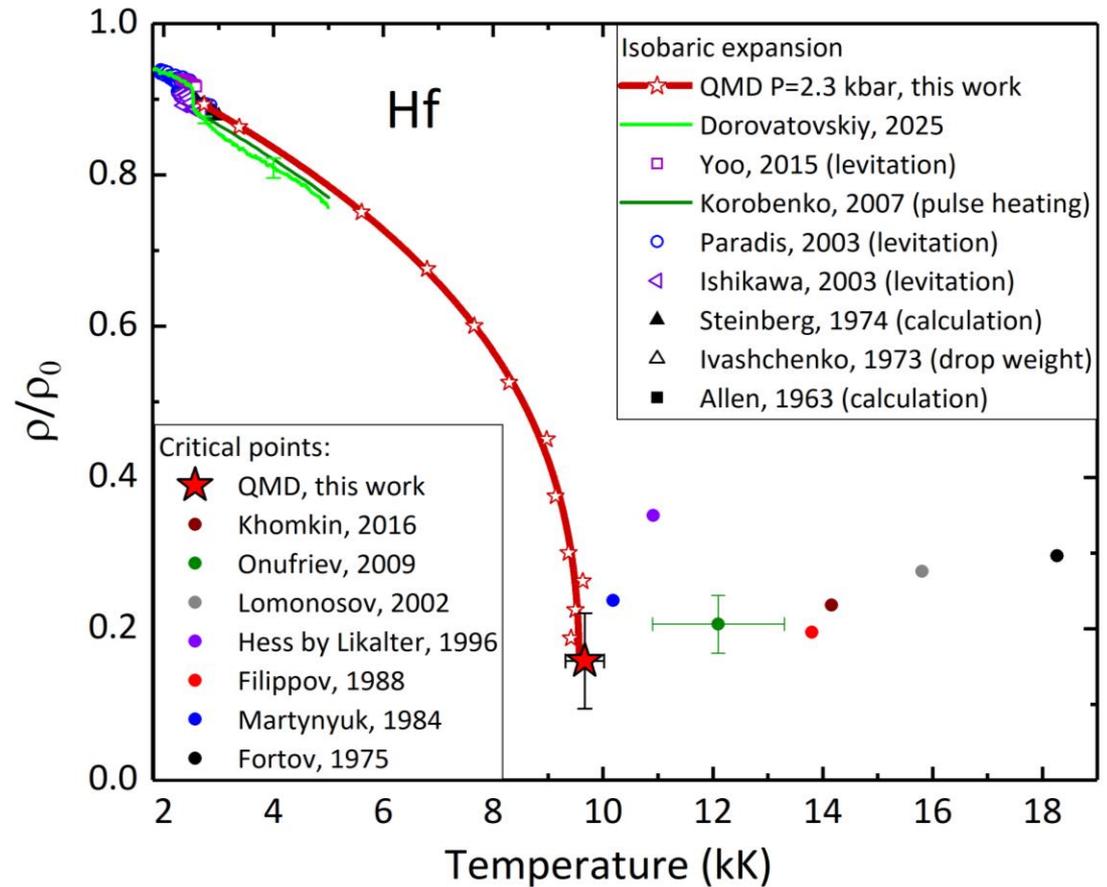
Критическая изобара гафния



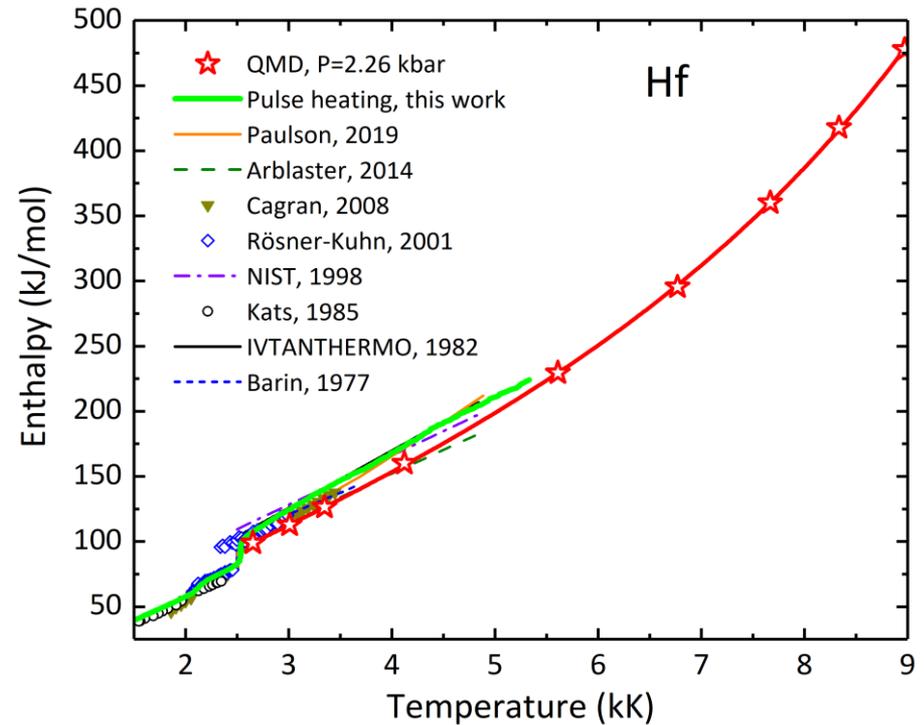
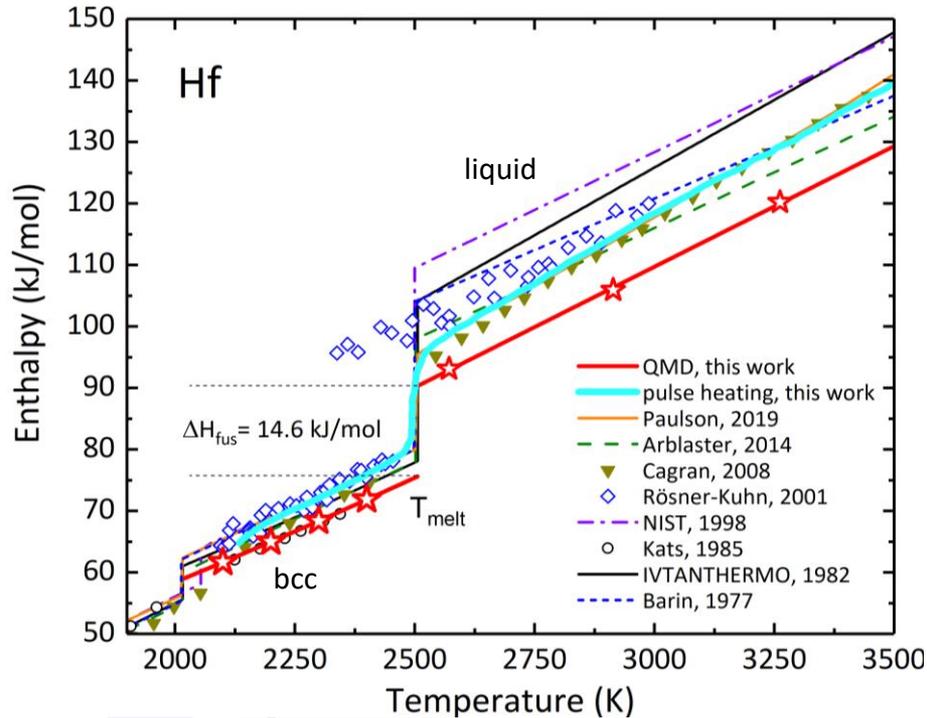
Критическая точка Hf:

$T_c = 9.7 \pm 0.4$ kK;
 $P_c = 2.3 \pm 0.9$ kbar;
 $\rho_c = 2.1 \pm 0.8$ g/cm³;
 $Z_c = 0.24 \pm 0.9$

Наша оценка критической температуры близка к оценке Мартынюка (1984)

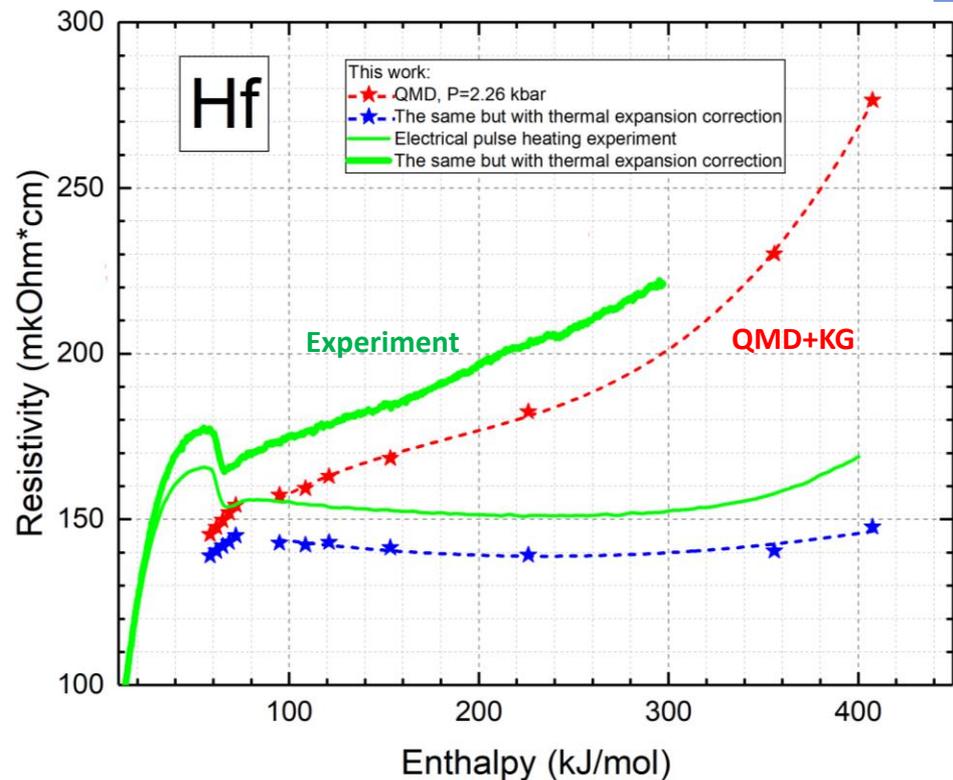
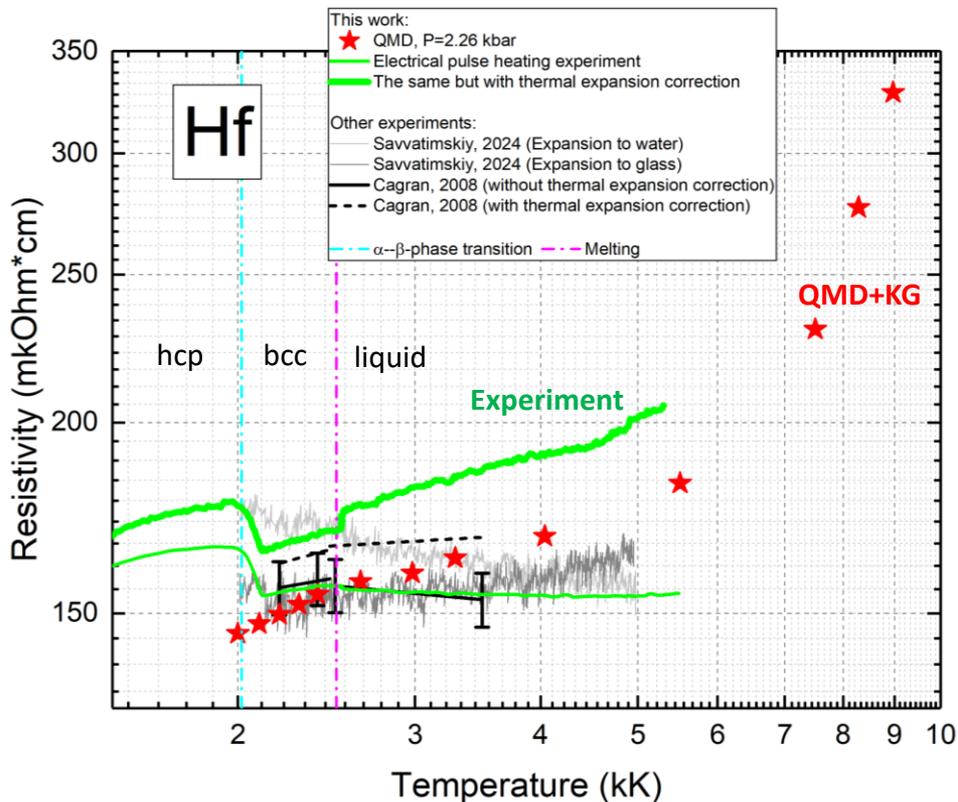


Наклон рассчитанной изобары находится в согласии с экспериментальными данными.

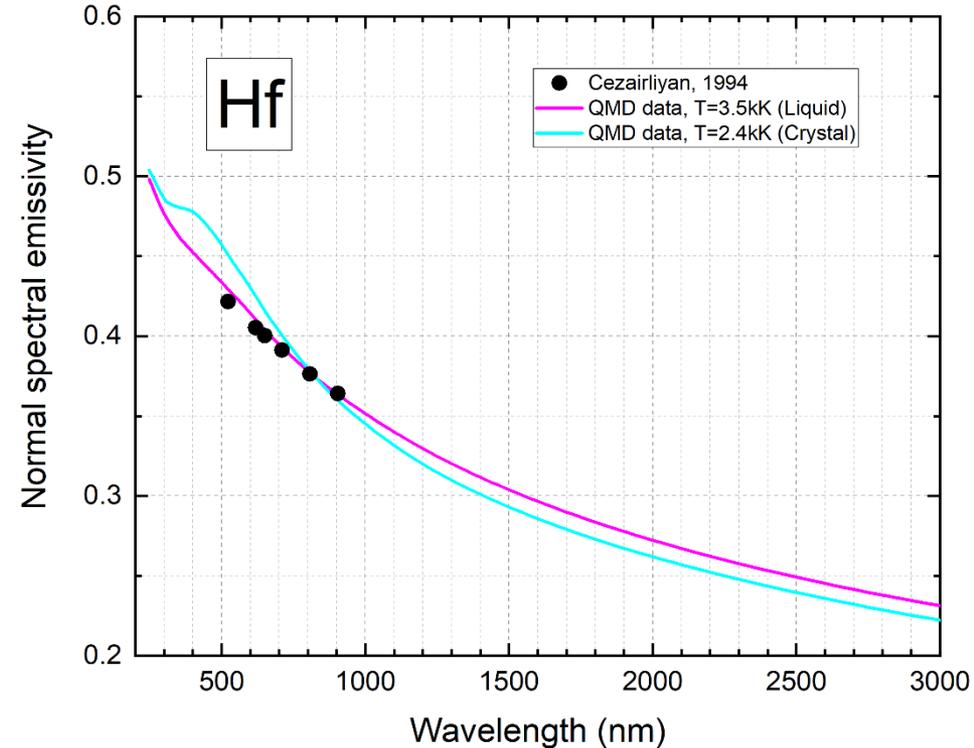
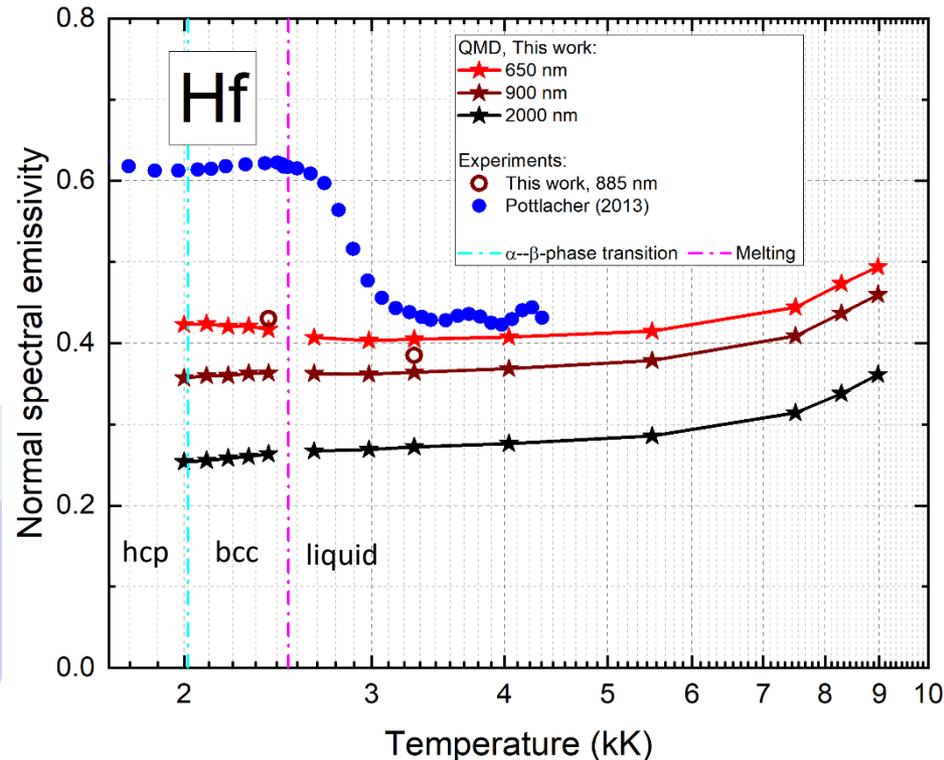


КМД расчет предсказывает более низкую энтальпию в жидкости, чем наблюдается в экспериментах. При этом значение изобарной теплоемкости находится в согласии с экспериментальными измерениями, выполненными в рамках совместного исследования. Энтальпия плавления, предсказанная КМД, составляет 14,6 кДж/моль, а экспериментальное значение – 16 кДж/моль.

Справочные значения ИВТАНТЕРМО и NIST – 26 и 29.3 кДж/моль соответственно.



Наклоны рассчитанного и измеренного удельного электросопротивления находятся в согласии. Как и в случае Zr расчет показывает недооценку примерно на $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.



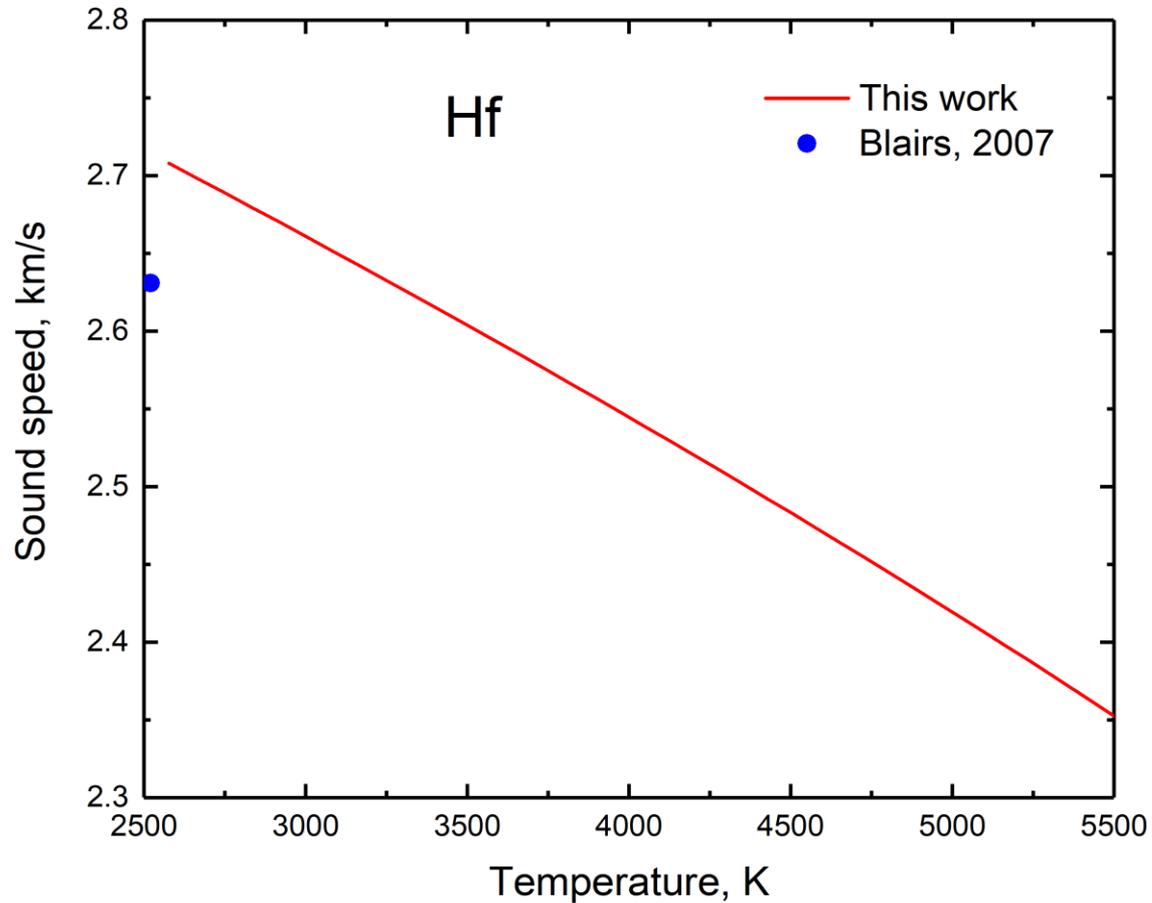
Наблюдается хорошее согласие между результатами расчетов и имеющимися экспериментальными данными для жидкого Hf.

Экспериментальные образцы демонстрируют запаздывающее падение излучательной способности в жидком Hf после плавления, что также подтверждается в эксперименте Дороватовского (2025, ОИВТ РАН).

Заключение

1. Проведены расчеты теплофизических свойств Zr, Ni и Hf в широком диапазоне плотностей и температур.
2. Показано, что квантовая молекулярная динамика (КМД) успешно описывает экспериментальные данные по изобарному расширению; такие расчеты выполнены впервые.
3. Представлены первые первопринципные оценки критической точки для Zr, Ni и Hf.
4. Реконструированы зависимости энтальпии и других важных теплофизических свойств от температуры вдоль критической изобары.
5. Расчет высокотемпературных оптических свойств показывает хорошее согласие с экспериментом и позволяет корректировать пирометрические измерения в высокотемпературной области.
- 6. Совместное расчетно-экспериментальное исследование значительно повышает достоверность получаемых теплофизических данных.**

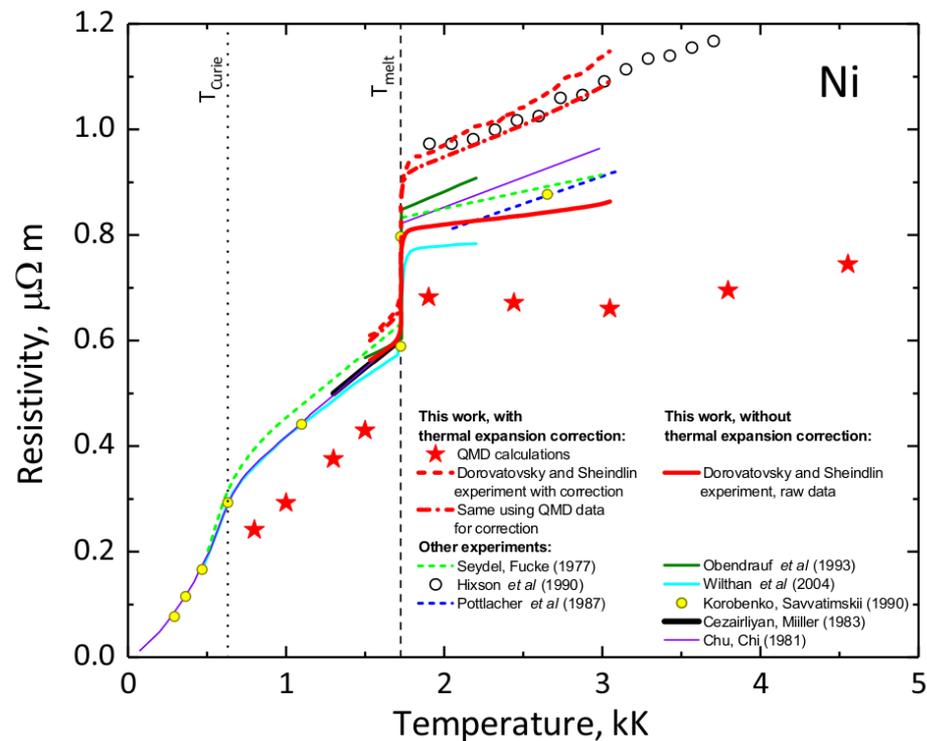
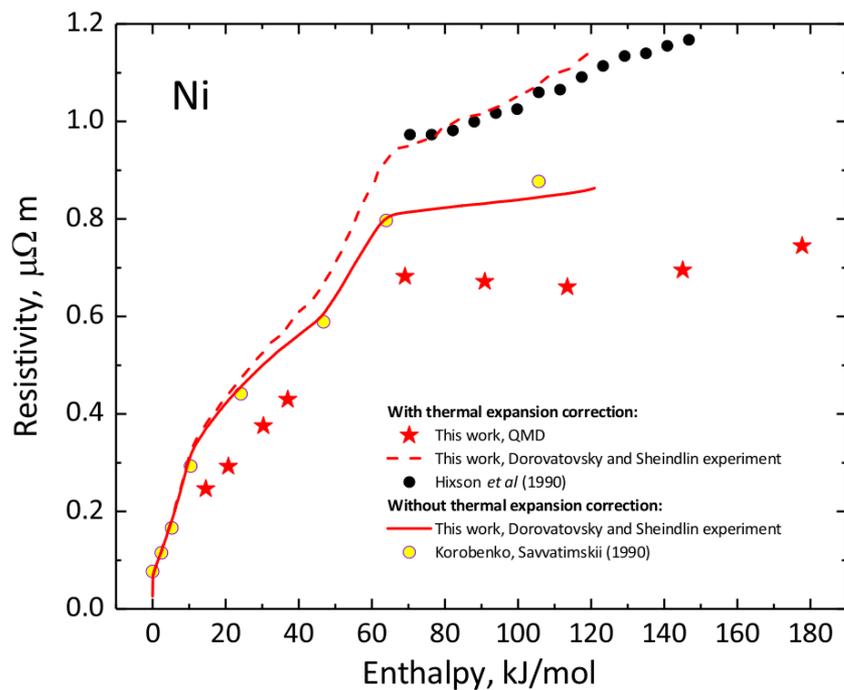
Расчет скорости звука для жидкого Hf



Экспериментальные данные о скорости звука в жидком Hf отсутствуют. Единственная точка - оценка Блэрсом скорости звука в расплаве, полученная на основе анализа данных для других металлов. Эта оценка хорошо согласуется с нашими результатами.

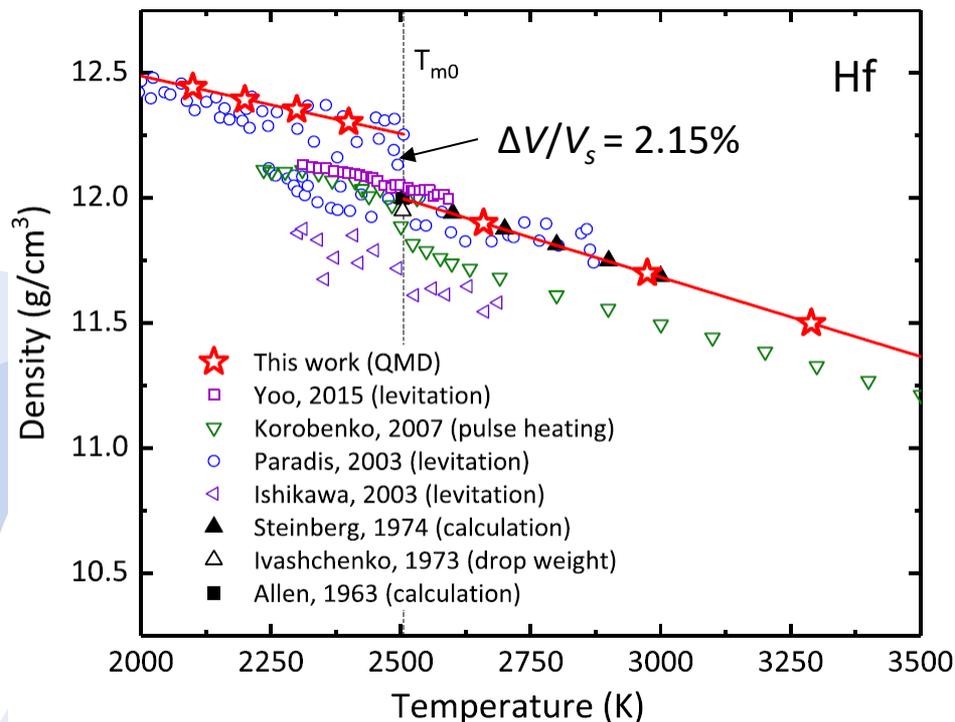
$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = - \frac{\gamma \rho C_p}{c_s^2}$$

Удельное сопротивление никеля



Скачок энтальпии и объема при плавлении для Hf

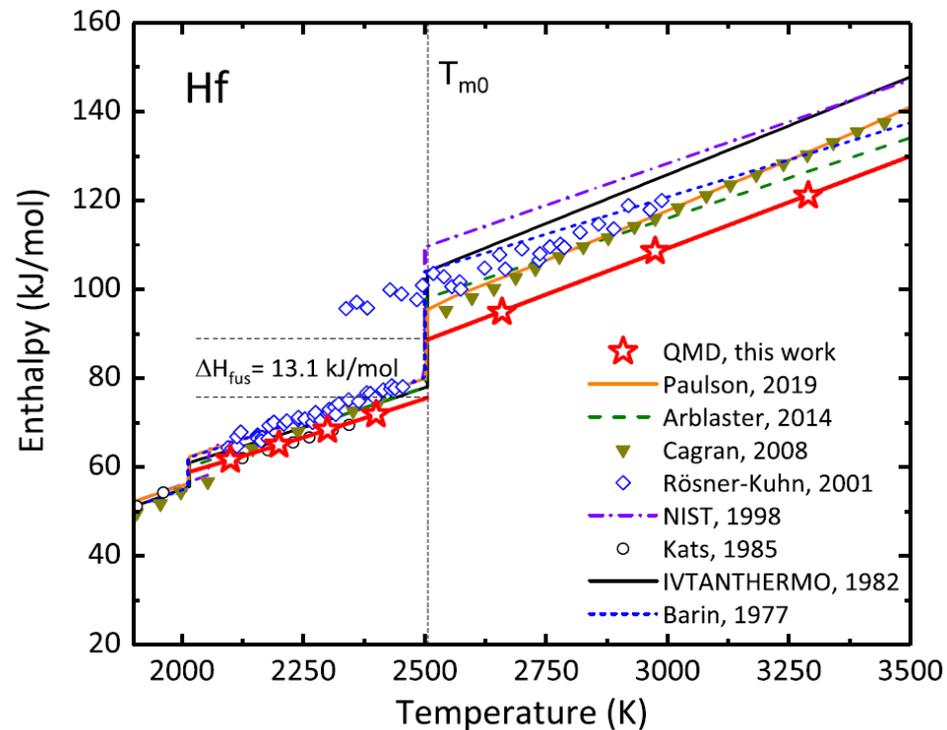
Thermal expansion Hf



Volume jump at melting is in agreement with electrostatic levitation experiments

Clausius–Clapeyron relation provides 60 K/GPa at $P = 0$

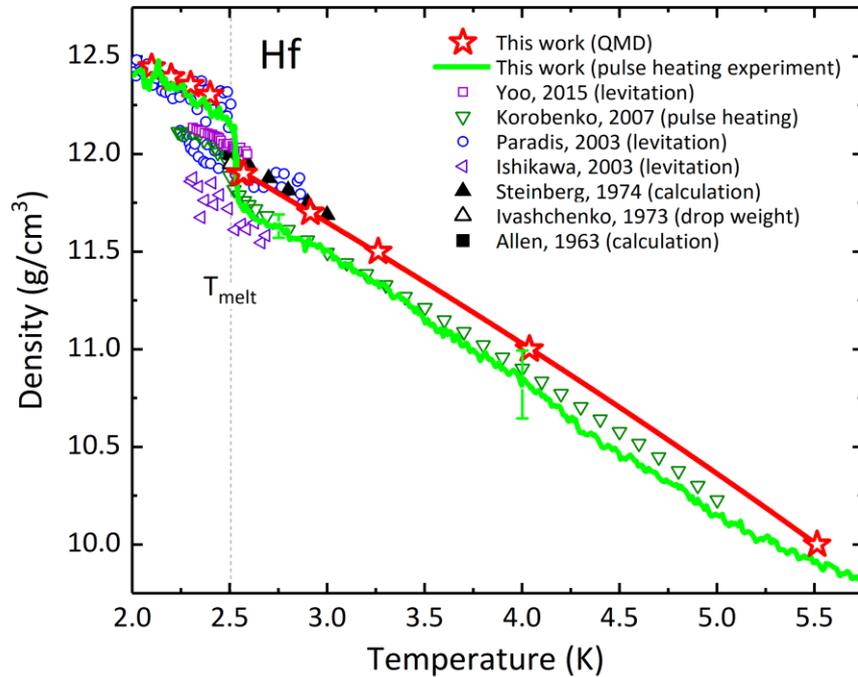
Molar enthalpy of solid and liquid Hf



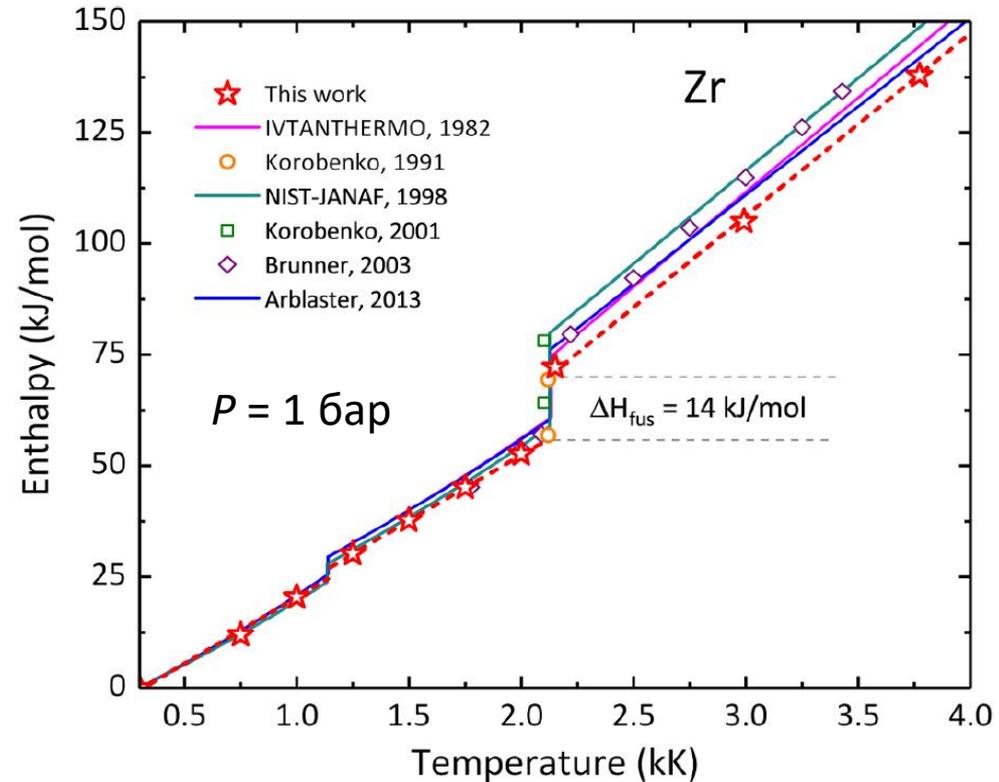
QMD predicts the lowest enthalpy of fusion (13.1 kJ/mol)

Enthalpy and volume jump at melting

Thermal expansion of Hf



Molar enthalpy of solid and liquid Zr



Энтальпия гафния в эксперименте

