

Первопринципный анализ аномальности термодинамических свойств жидкого натрия вблизи кривой плавления при двукратном сжатии

П. Р. Левашов, Д. В. Минаков и Л. Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: pasha@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2018 г.

Аннотация. В работе проведено первопринципное моделирование трёх изохор натрия в твёрдой и жидкой фазах методом квантовой молекулярной динамики при давлениях от 16 до 35 ГПа и степенях сжатия от 2 до 2.5. Показано, что предсказанные ранее методом классической молекулярной динамики аномалии термодинамических свойств натрия вблизи кривой плавления не подтверждаются. Также не наблюдается образование кластеров, приводившее к этим аномалиям.
<https://doi.org/10.33849/2018111>

1. ВВЕДЕНИЕ

Натрий является простым металлом с достаточно низкой температурой плавления при нормальном давлении (371 К [1]), что обуславливает его применение в качестве теплоносителя в существующих и перспективных ядерных реакторах. По этой причине теплофизические свойства твёрдого и жидкого натрия изучены весьма подробно [2–4]. Опытные данные для натрия, в том числе при высоких температурах и давлениях, неоднократно обобщались в виде широкодиапазонных многофазных уравнений состояния, например, [5, 6]. Простые металлы хорошо описываются классической теорией Друде, а их электронные свойства вблизи нормальных условий могут быть объяснены исходя из теории идеального Ферми-газа. Относительно недавно выяснилось, однако, что щелочные металлы и, в частности, натрий, проявляют весьма необычные свойства при повышении давления. В натрии реализуется целая серия структурных фазовых переходов при давлениях выше 1 Мбар [7], кривая плавления натрия имеет максимум при 31 ГПа, а при более высоких давлениях температура плавления падает практически до комнатной температуры [8], при давлениях около 2 Мбар в натрии реализуется диэлектрическая фаза, прозрачная для инфракрасного излучения [9].

В недавней работе Белащенко Д. К. [10] был построен новый молекулярно-динамический ЕАМ-потенциал (потенциал погруженного атома) для натрия, а в результате моделирования была обнаружена область параметров вблизи кривой плавления с аномальными термодинамическими свойствами при температурах от 300 до 2500 К и плотностях примерно в 2–2.5 раза больше нормальной. В частности, был зафиксирован отрицательный наклон изохор на плоскости температура–давление, коэффициент самодиффузии проявлял немонотонное поведение в зависимости от плотности на изотермах, а на парных корреляционных функциях для жидкого натрия появлялся дополнительный максимум перед главным максимумом. Теоретический анализ этого явления показал наличие кластеров в жидком натрии, что приводило к росту коэффициента самодиффузии и уменьшению давления при увеличении температуры на изохорах. В работе 2017 года [11] на основе первопринципных расчетов методом функционала плотности в квазигармоническом приближении был обнаружен отрицательный коэффициент теплового расширения в

гцк-фазе натрия в диапазоне температур от 0 до 400 К и при давлениях от 90 до 120 ГПа; такая же аномалия была выявлена и в фазе с16 при более высоких давлениях. Весьма возможно, что область аномальной термодинамики распространяется и на жидкую фазу, и представляется весьма актуальным проведение первопринципного моделирования термодинамических свойств жидкого натрия вблизи кривой плавления.

В данной работе с помощью метода квантовой молекулярной динамики были рассчитаны три изохоры для натрия с плотностями в 2, 2.2 и 2.5 раза больше нормальной и проведено сравнение с результатами работы [10].

2. АНОМАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В данной работе термодинамические свойства вещества считаются аномальными в областях фазовой диаграммы с отрицательным изобарическим коэффициентом теплового расширения (КТР):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1)$$

Отрицательность α , очевидно, означает, что объем вещества уменьшается с ростом температуры. Так как α связан с коэффициентом Грюнайзена $\gamma = V(\partial P/\partial E)_V$ термодинамическим тождеством

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{V K_T}, \quad (2)$$

где C_V — теплоёмкость при постоянном объеме, K_T — изотермический модуль сжатия, $K_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, и $C_V > 0$ в силу критерия термодинамической устойчивости, то α и γ имеют один и тот же знак.

Ещё одно тождество связывает знак угла наклона изохор на плоскости температура–давление со знаком коэффициента Грюнайзена или коэффициента теплового расширения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{V} \gamma. \quad (3)$$

В настоящее время известно несколько сотен веществ с отрицательным коэффициентом теплового расширения [12], включая весьма известное соединение

ZrW₂O₈ [13], однако практически всегда это твёрдые материалы. Для жидких и аморфных веществ отрицательность коэффициента теплового расширения подтверждена лишь в нескольких случаях, в том числе для нормальной воды в диапазоне температур от 273 до 277 К [1], а также для аморфных сплавов германия и теллура в диапазоне температур от 1273 до 1823 К [14].

3. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе для расчета термодинамических свойств натрия в окрестности кривой плавления использовался первопринципный метод квантовой молекулярной динамики (КМД), в котором в качестве эмпирической информации используются только заряд и масса ядра, а также фундаментальные физические константы.

В основе метода лежит приближение Борна–Оппенгеймера (адиабатическое приближение): электроны рассматриваются в рамках метода функционала плотности, для них приближённо решается многочастичное уравнение Шредингера при заданных положениях ионов и вычисляются силы, действующие на ионы. В свою очередь, ионы рассматриваются как классические точечные частицы, двигающиеся под действием этих сил в соответствии с системой уравнений Ньютона. Для реализации метода КМД использовался вычислительный пакет VASP [15, 16].

В данной работе в кубическую вычислительную ячейку с граничными условиями Блоха помещались 128 атомов натрия, упорядоченных в оцк-решётку. Для обменно-корреляционного функционала использовалось обобщенно-градиентное приближение (GGA) с градиентными поправками в форме PBE [17, 18]. Для ускорения моделирования только один внешний электрон натрия (3s) рассматривался в качестве валентного, остальные электроны включались в неизменный кор, что обеспечивалось использованием псевдопотенциала PAW [19, 20]). Как показывают расчёты для алюминия [21], тепловое возбуждение электронов предыдущей оболочки (2p) начинает играть роль при температурах, более чем на порядок превышающих рассматриваемые в данной работе. То же самое можно сказать и о давлении: сжатие вещества начинает оказывать влияние на оболочку 2p при давлениях, существенно превышающих 1 Мбар. При разложении волновых функций электрона по базису плоских волн в обратном пространстве было выбрано ограничение для предельной энергии 450 эВ. Для аппроксимации зоны Бриллюэна использовалась одна \mathbf{k} -точка — особая точка Балдереси ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) [22], что даёт приемлемую точность расчётов в жидкой фазе.

Температура электронов T_e задавалась с помощью функции Ферми–Дирака, температура ионов T_i поддерживалась с помощью термостата Нозэ–Гувера [23], $T_e = T_i$. Величина временного шага моделирования выбиралась равной 2 фс, поведение системы моделировалось в течение 8–10 пс. Расчет термодинамических свойств производился на равновесном участке, границы которого определялись на основе эволюции полной энергии системы и давления. В том же расчёте вычислялся коэффициент самодиффузии по среднеквадратическому смещению частиц от начального положения [24].

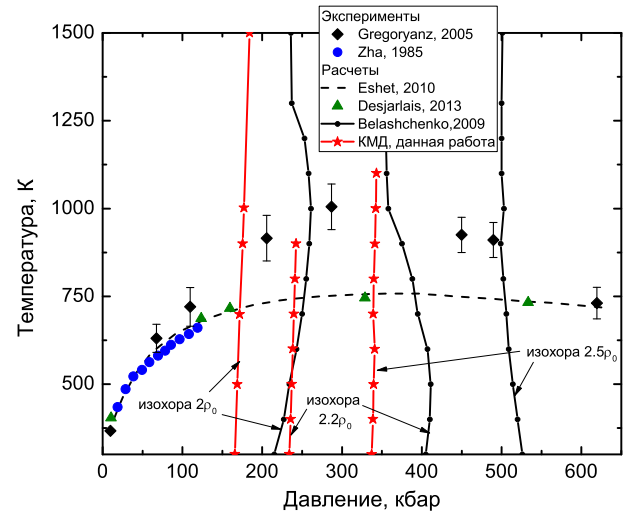


Рисунок 1. Фазовая диаграмма Na в координатах температура–давление. Экспериментальные данные по плавлению: Gregoryanz *et al* [8] — черные ромбы, Zha and Boehler [25] — синие круги; расчеты кривой плавления: Eshet *et al* [26] — пунктирная черная кривая, Desjarlais [27] — зеленые треугольники. Расчетные изохоры твёрдой и жидкой фаз: Белащенко [10] — черная линия с точками, данная работа — красная линия со звездами.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате КМД-расчета были получены кривые изохорического нагрева натрия для плотностей 1.936, 2.13 и 2.42 г/см³ (рисунок 1), что, соответственно, в 2, 2.2 и 2.5 раза больше плотности натрия при нормальных условиях (справочное значение нормальной плотности натрия 0.971 г/см³ [1]; в данной работе нормальная плотность определялась с помощью моделирования методом функционала плотности и бралась равной $\rho_0 = 0.968$ г/см³, что отличается от справочного значения менее, чем на 1%). Давление на рассчитанных изохорах оказалось существенно ниже полученного в работе Белащенко [10] методом классической молекулярной динамики с ЕАМ-потенциалом. Наклон всех трёх изохор в координатах температура–давление оказался положительным как в твёрдой, так и в жидкой фазах, что свидетельствует об отсутствии термодинамических аномалий в рассматриваемой области параметров. Образование кластеров в области жидкой фазы также не подтвердилось, о чём свидетельствует традиционный вид парной корреляционной функции для жидкого натрия и анализ конфигураций частиц.

Ненулевое значение коэффициента самодиффузии в КМД-расчетах данной работы свидетельствует о появлении жидкой фазы в вычислительной ячейке, но не даёт информации о кривой плавления в силу малого размера моделируемой системы (в этом случае может наблюдаться существенный перегрев кристаллической фазы). Результаты КМД-моделирования [27] хорошо согласуются с экспериментом [25], однако показывают существенно более низкую температуру плавления по сравнению с экспериментом [8] в диапазоне давлений от 200 до 500 кбар; для анализа этого расхождения требуются дополнительные исследования. На рисунке 2 показана КМД-изохора, соответствующая плотности $2\rho_0$ (1.936 г/см³), а также коэффициент самодиф-

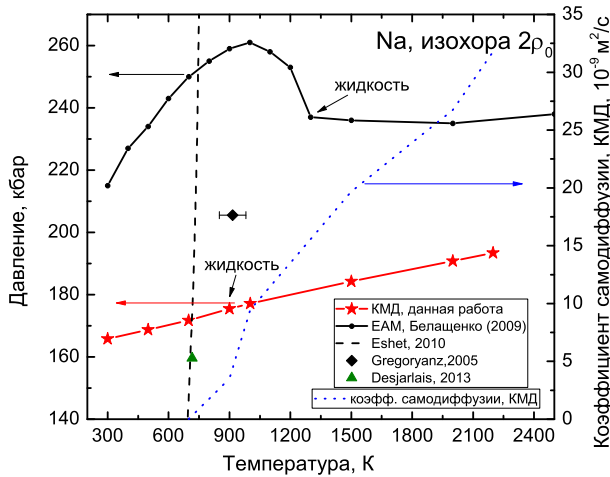


Рисунок 2. Изохора $2\rho_0$ (1.936 г/см^3) для Na, полученная методом квантовой и классической МД, в координатах давление–температура. Обозначения те же, что и на рисунке 1. Результаты расчета коэффициента самодиффузии в натрии на основе КМД-моделирования на той же изохоре показаны синей пунктирной линией (правая ось). Стрелки с надписью «жидкость» указывают на точки, которые (по результатам соответствующих расчётов) находятся в жидкой фазе; все точки при больших температурах также находятся в жидкой фазе, а при меньших — в твёрдой.

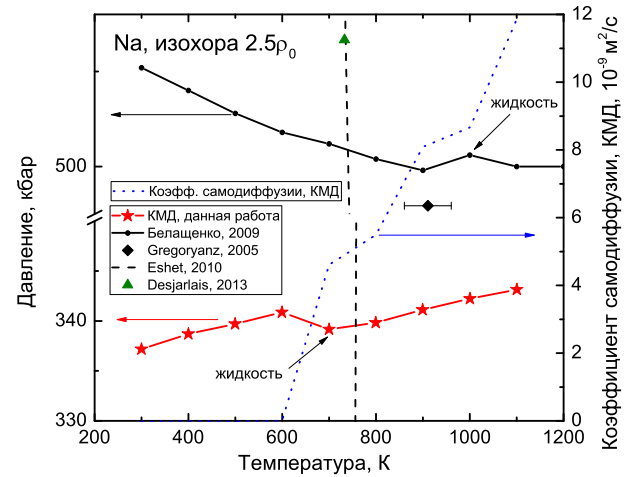


Рисунок 4. Изохора $2.5\rho_0$ (2.42 г/см^3) для Na, полученная методом квантовой и классической МД, в координатах давление–температура. Обозначения те же, что и на рисунках 1, 2.

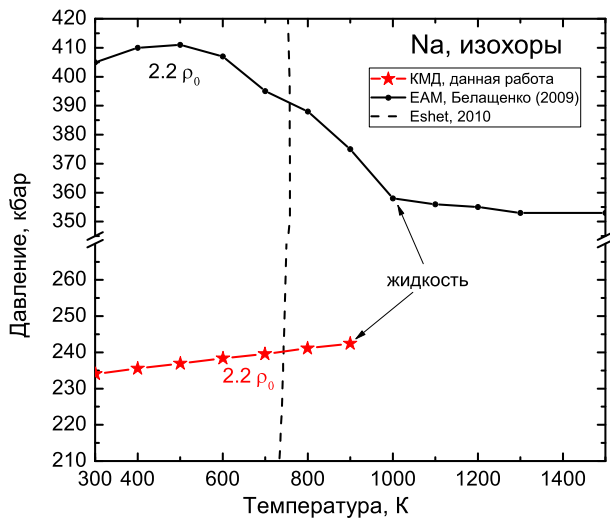


Рисунок 3. Изохора $2.2\rho_0$ (2.13 г/см^3) для Na, полученная методом квантовой и классической МД, в координатах давление–температура. Обозначения те же, что и на рисунках 1, 2.

фузии. Видно, что излом на изохоре в точке плавления не наблюдается.

На рисунке 3 показана КМД-изохора, соответствующая плотности $2.2\rho_0$ (2.13 г/см^3). Следует снова отметить отсутствие излома на изохоре в точке плавления, а также положительность наклона изохоры.

На рисунке 4 приведена КМД-изохора, соответствующая плотности $2.5\rho_0$ (2.42 г/см^3). Эта изохора отличается от двух предыдущих наличием излома с отрицательным наклоном вблизи точки плавления, при этом наклон в твёрдой и жидкой фазах положителен. Излом в точке плавления связан с пересечением изохорой кри-

вой плавления, при этом, по-видимому, при рассматриваемой плотности наклон кривой плавления отрицателен; это означает, что при плавлении объем уменьшается (плотность твёрдого натрия меньше, чем жидкого), что и приводит к падению давления (на величину около 2 кбар). Следует отметить, что плавление в КМД-расчёте на изохоре $2.5\rho_0$, согласно графику коэффициента самодиффузии, наступает при более низких температурах, чем в работе [26]. Прямой первопринципный расчёт кривой плавления представляет собой весьма сложную задачу, которую для натрия еще предстоит решить, чтобы либо подтвердить экспериментальные данные [8], либо стимулировать проведение новых экспериментов.

Следует также упомянуть еще одну работу [28], в которой с помощью машинного обучения был построен классический молекулярно-динамический потенциал для твёрдого и жидкого натрия. Нейронная сеть, вычисляющая потенциал, настраивалась таким образом, чтобы с высокой точностью воспроизводить потенциальную энергию большого числа конфигураций, генерируемых с помощью первопринципных расчётов. Помимо прочих свойств, методом молекулярной динамики был рассчитан изобарический коэффициент теплового расширения на изотерме 800 К, который оказался положительным до давлений 120 ГПа.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью первопринципного моделирования методом КМД рассчитаны три изохоры натрия в области твёрдой и жидкой фаз при давлениях от 16 до 35 ГПа. Все три изохоры имеют положительный наклон в координатах температура–давление, что свидетельствует о нормальности термодинамических свойств натрия в рассматриваемой области параметров и не подтверждает результаты работы [10]. Кластеризация натрия, предсказанная в работе [10], также отсутствует в КМД-моделировании. Отрицательный скачок давления на изохоре $2.5\rho_0$ при плавлении происходит при давлении около 34 ГПа, что свидетельствует об отрицательно-

сти наклона кривой плавления и согласуется с экспериментальными данными (экспериментальный максимум на кривой плавления натрия наблюдается при давлении 31 ГПа). По-видимому, представляет интерес проведение КМД-моделирования при значительно больших давлениях (90–120 ГПа) в гцк-фазе натрия для подтверждения термодинамических аномалий, выявленных в работе [11].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность рецензенту за внимательное чтение статьи и множество полезных замечаний. Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-00736 А). Результаты были получены с использованием оборудования ЦКП «Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН», ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев И С и Мейлихов Е З 1991 *Физические величины. Справочник* (Энергоатомиздат)
2. Vargaftik N B, Alekseev V A, Kozhevnikov V F, Ryzhkov Y F and Stepanov V G 1978 *J. Eng. Phys. Thermophys.* **35** 1361–1366
3. Shaw G H and Caldwell D A 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7937
4. Бытров П И, Каган Д Н, Кречетова Г А и Шпильрайн Э Э 1988 *Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок* (М.: Наука)
5. Ломоносов И В 1999 *Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук* (Черноголовка: ИПХФ РАН)
6. Khishchenko K V 2008 *J. Phys.: Conf. Ser.* **98** 032023
7. Максимов Е Г, Магницкая М В и Фортов В Е 2005 *УФН* **175** 793–813
8. Gregoryanz E, Degtyareva O, Somayazulu M, Hemley R J and Mao H k 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 185502
9. Ma Y, Eremets M, Oganov A R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O, Valle M and Prakapenka V 2009 *Nature* **458** 182
10. Белашенко Д К 2009 *TBT* **47** 522–535
11. Li S and Chen Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 134104
12. Chen J, Hu L, Deng J and Xing X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 3522–3567
13. Mary T A, Evans J S O, Vogt T and Sleight A W 1996 *Science* **272** 90–92
14. Tsuchiya Y 1991 *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 227–234
15. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15–50
16. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169–11186
17. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
18. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
19. Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953–17979
20. Kresse G and Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
21. Levashov P, Sin'ko G, Smirnov N, Minakov D, Shemyakin O and Khishchenko K 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 505501
22. Baldereschi A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 5212–5215
23. Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511–519
24. Minakov D, Levashov P, Khishchenko K and Fortov V 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 223512
25. Zha C S and Boehler R 1985 *Phys. Rev. B* **31** 3199
26. Eshet H, Khaliullin R Z, Kühne T D, Behler J and Parrinello M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 115701
27. Desjarlais M P 2013 *Phys. Rev. E* **88** 062145
28. Eshet H, Khaliullin R Z, Kühne T D, Behler J and Parrinello M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184107