

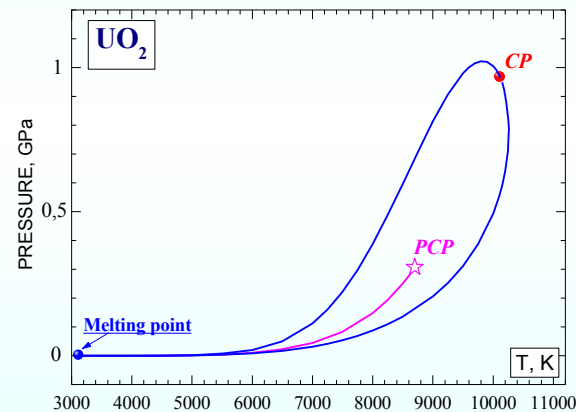


Российская Академия Наук
Объединенный Институт Высоких Температур
Ученый Совет
21.09.2011



Неконгруэнтные фазовые переходы

в плазме **ЗЕМНЫХ** и космических приложений



И.Л. Иосилевский

Объединенный Институт Высоких Температур РАН
Московский физико-технический институт (Гос. Университет)



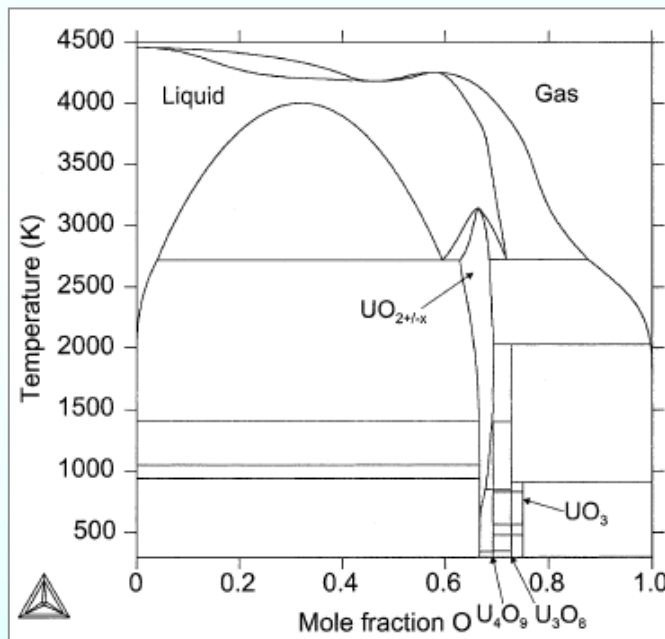
Определение

Неконгруэнтный (инконгруэнтный) фазовый переход – фазовое расслоение на фазы с различающимся химическим составом

Неконгруэнтные переходы кристалл–кристалл, кристалл–жидкость хорошо известны в низкотемпературной теории растворов

(напр. Гусев А.И. *Нестехиометрия, порядок и беспорядок в твердом теле*, Гл. 10, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, 855 с.)

Неконгруэнтные переходы жидкость–жидкость хорошо известны в теории смесей простых жидкостей (напр. Рид и Шервуд, *Теория газов и жидкостей*, М.: Химия, 1971)



C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon,
Journal of Nuclear Materials 304 (2002) 161–175

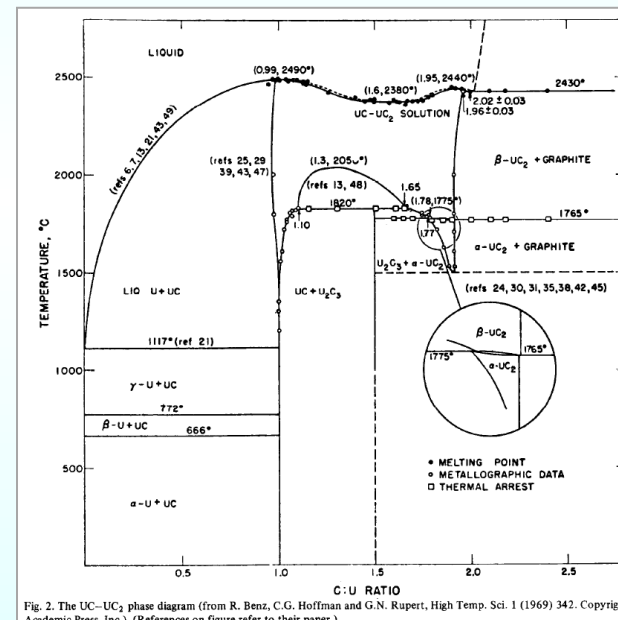


Fig. 2. The UC–UC₂ phase diagram (from R. Benz, C.G. Hoffman and G.N. Rupert, *High Temp. Sci.* 1 (1969) 342. Copyright: Academic Press, Inc.). (References on figure refer to their paper.)

Charles E. HOLLEY, Jr.
Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos
JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS 51 (1974)

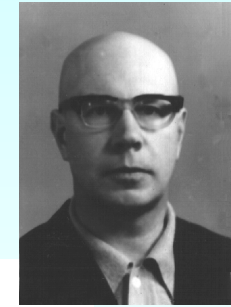
U – O

Nuclear Reactor Safety Problem

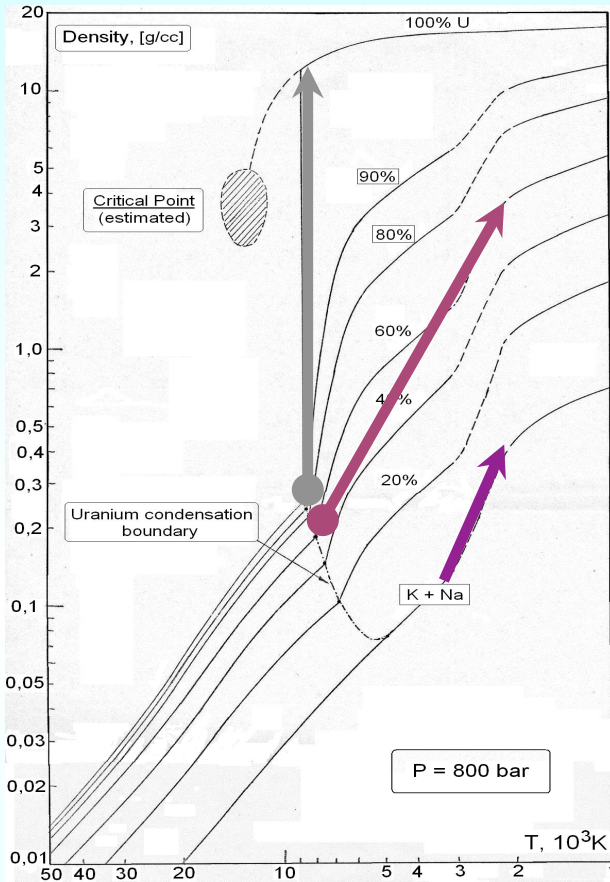
U – C

Разработка газофазного ядерного реактора

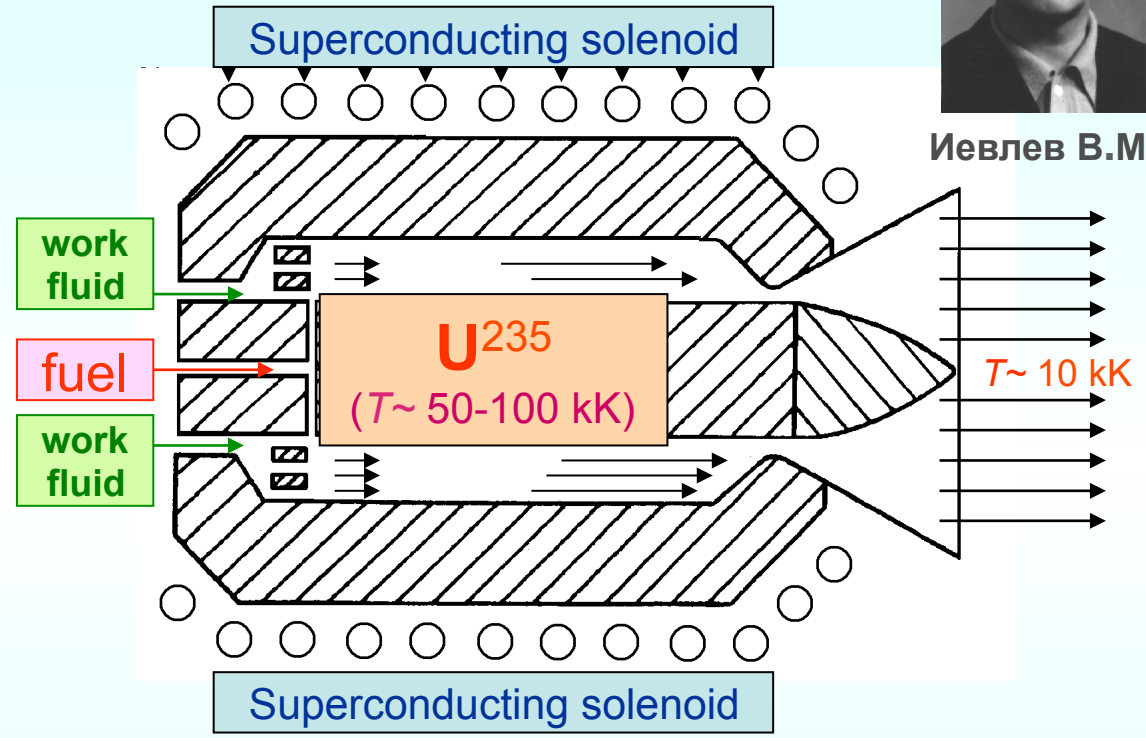
(1950-1980)



Иевлев В.М.



Фазовая диаграмма смеси (U + K + Na)
Иосилевский и др., НТО НИИТП, 1972



Высокотемпературный вариант ГФЯР

NB !

Неконгруэнтный фазовый переход:
при $P = const$ начинается и заканчивается при **разных температурах**,
при $T = const$ начинается и заканчивается при **разных давлениях**.

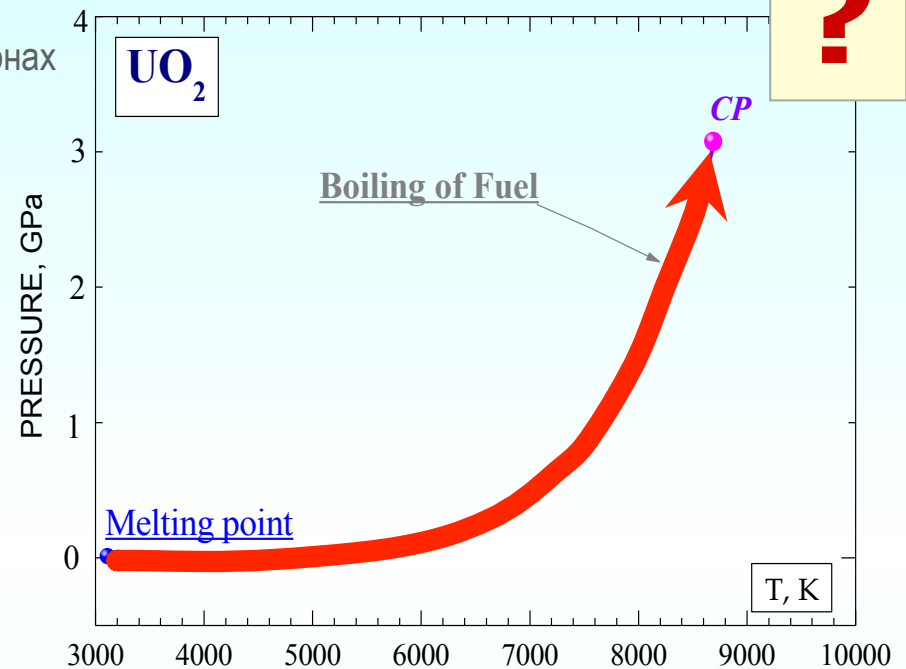
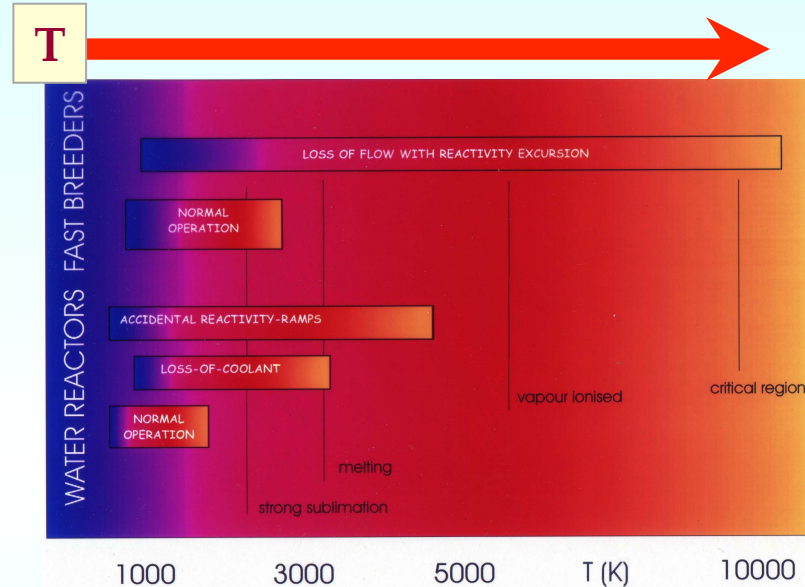
Иевлев В.М. *Известия РАН СССР (Энергетика)*, № 6, (1977)

В.Грязнов, И.Иосилевский, Э.Сон, В.Фортов, и др.
“Теплофизика газофазного ядерного реактора” / ред. В.Е. Иевлев (1980)

“Ракетные двигатели и энергоустановки на основе газофазного ядерного реактора”, /ред. А.С.Коротеев, Москва, (2002)

Неконгруэнтное испарение диоксида урана

Ожидаемый **уровень температур** при гипотетической “запредельной” ядерной аварии реактора на быстрых нейтронах



INTAS Project (1995–2002)

Cooperation: **MIPT – IHED RAS – IPCP RAS – OSEU – MPEI** ⇔ **ITU (JRC, Germany)**

Project Coordinator – **C. Ronchi** (ITU, JRC) ⇔ Project Supervisor – **V. Fortov**

ISTC Project (2002–2005)

Cooperation: **MIPT – IHED RAS – IPCP RAS – ITEP – VNIIEF** ⇔ **GSI (JRC, Germany)**

Project Manager – **B. Sharkov** (ITEP, Moscow) ⇔ Project Scientific Supervisor – **V. Fortov**



**Расчет неконгруэнтного испарения
в продуктах экстремального нагрева диоксида урана**

Две стадии

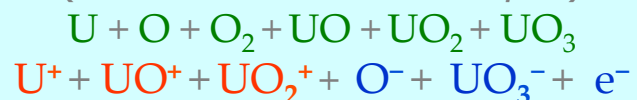
**- Разработка модели уравнения состояния
(УРС)**

- Расчет параметров фазового равновесия

Модель уравнения состояния (“Химическая модель плазмы”)

Ионно-молекулярная модель состава

(для жидкой и газовой фаз)



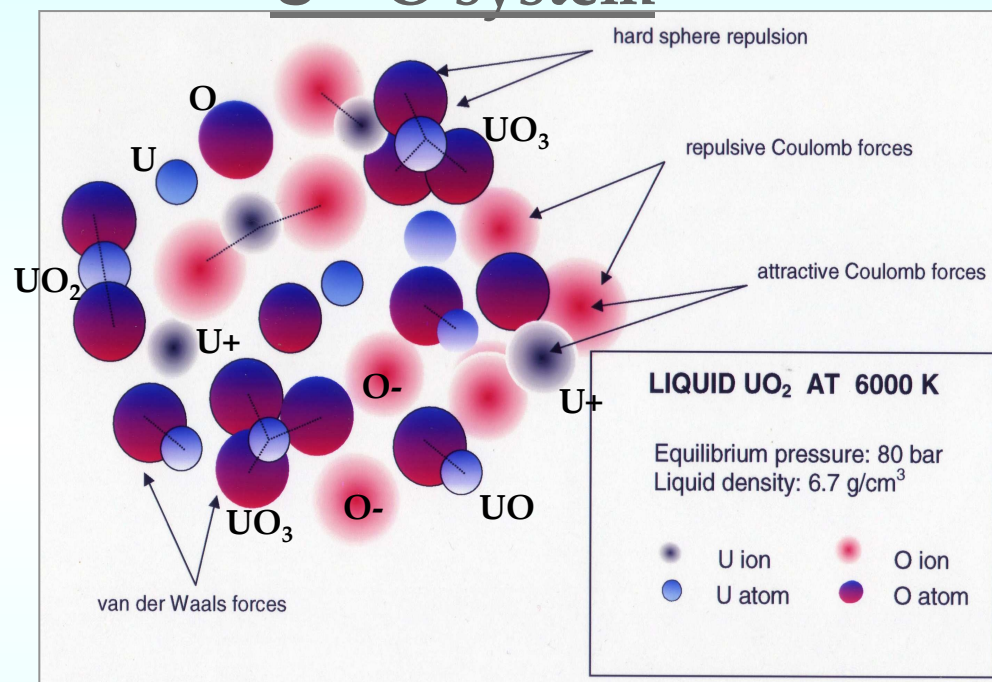
Эффективное взаимодействие:

- Intensive short-range repulsion
- Coulomb interaction between charged particles
- Short-range effective attraction between all particles

Поправки на неидеальность: (Modified for mixtures)

- Hard-sphere mixture with varying diameters
- Modified Mean Spherical Approximation
- Modified Thermodynamic Perturbation Theory

U – O system

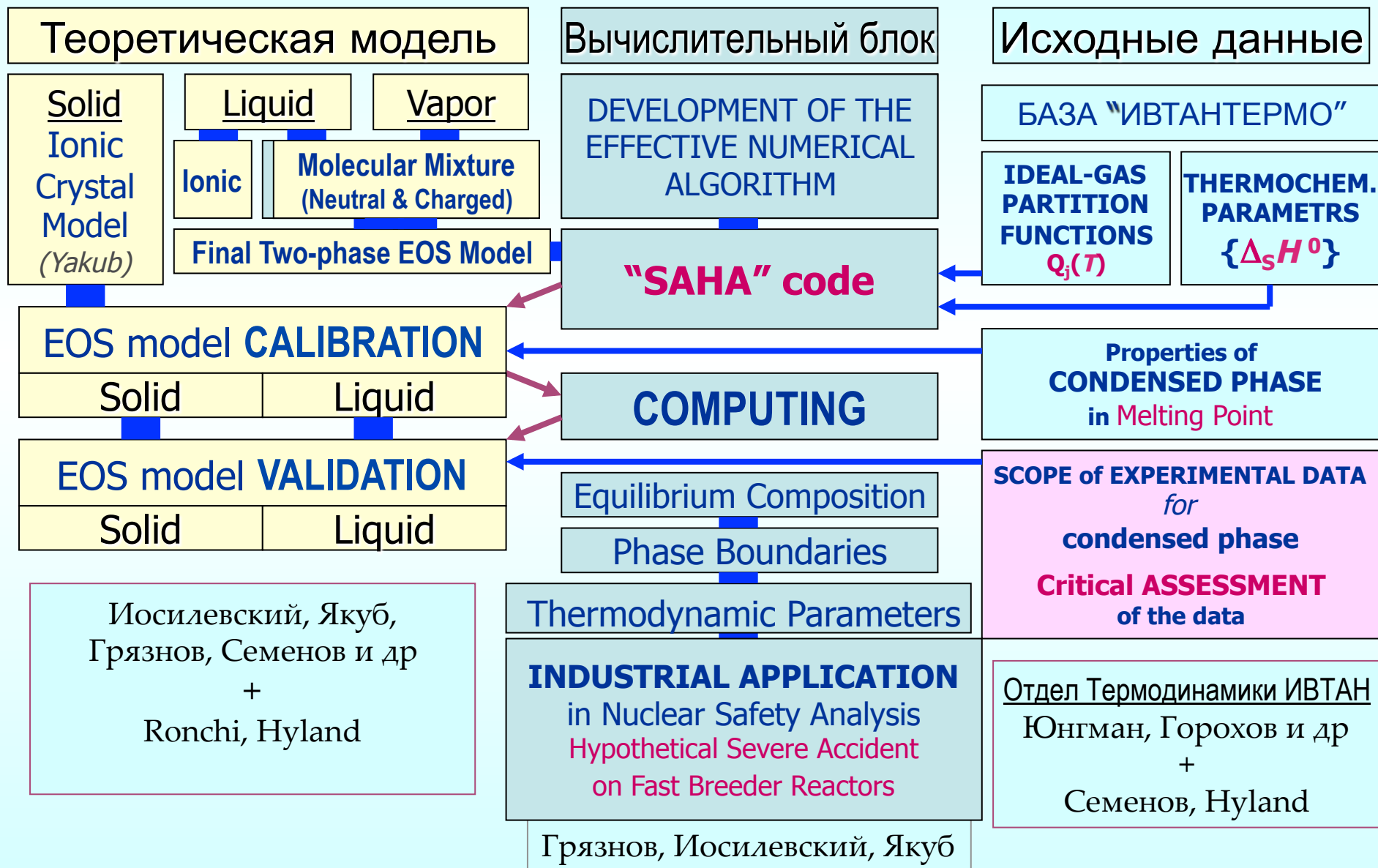


Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Семенов А.М., Якуб Е.С., Фортвов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., // *Известия РАН*, **63** (1999)
 Iosilevskiy I., Yakub E., Hyland G., Ronchi C. *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **81** (1999) // *Int. Journ. Thermophysics* **22** (2001)
 Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Ronchi C., Fortov V. *Contrib. Plasma Phys.* **43**, (2003)
 Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Фортвов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., *ВАНТ*, вып. 1, (2003)
 Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E., *Equation of State of Uranium Dioxide* / Springer, Berlin, (2004)
 Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Сон Э.Е., Фортвов В.Е. *Термодинамика и Транспорт в Неидеальной Плазме*, МФТИ, Москва, (2000) // ФИЗМАТЛИТ, Москва, (2012) (в печати)

Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Горохов Л.Н., Юнгман В.С., Башпарин А.Ю., Брыкин М.В., Шейндлин М.А., Фортвов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., Pflieger R. // *Известия РАН (Энергетика)*, N 5, 115 (2011)

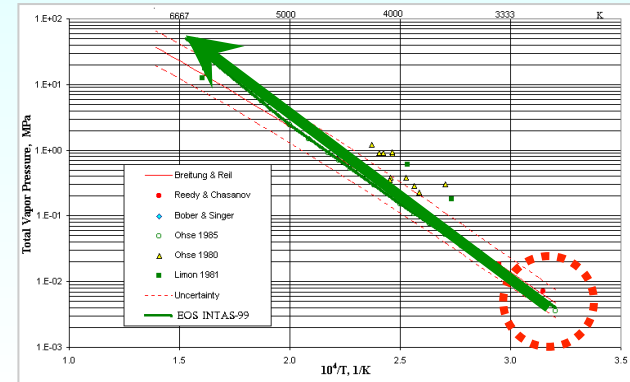
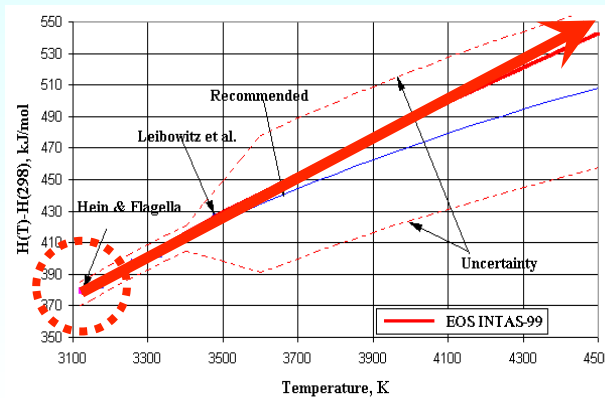
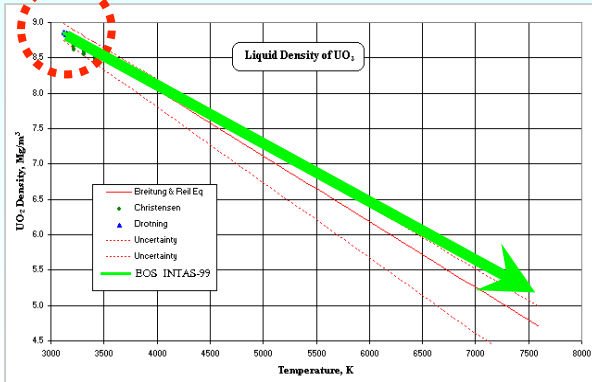
Исследование неконгруэнтного испарения в UO_{2+x}

Расчетно-теоретический блок



Калибровка и валидация модели уравнения состояния (УРС)

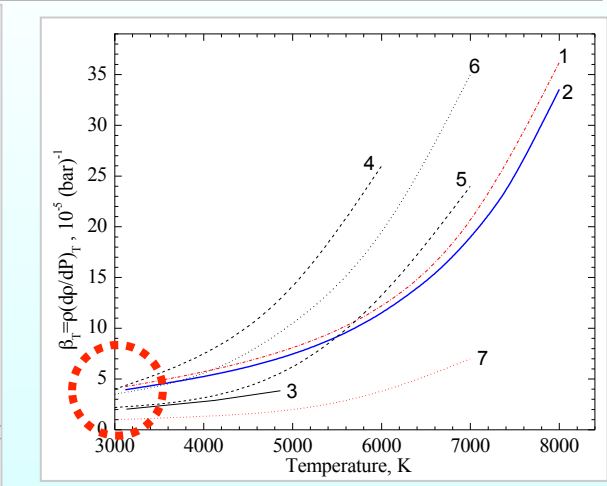
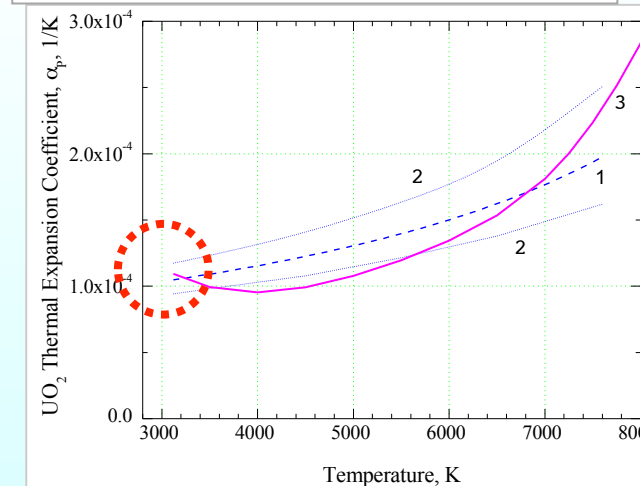
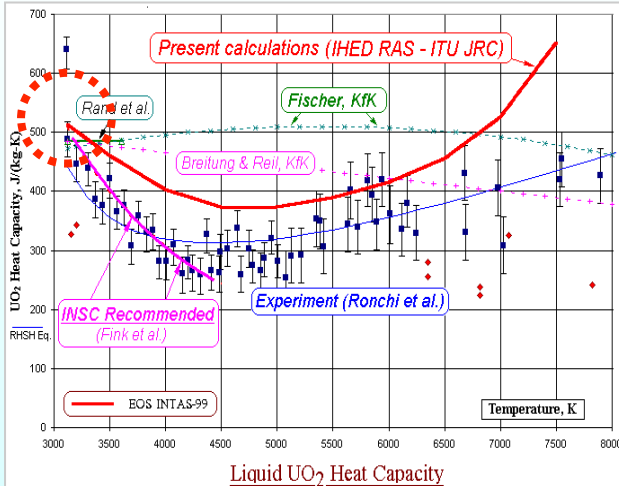
○ - Описание свойств жидкого UO_2 вблизи точки плавления ($T = 3120$ K)
 → Экстраполяция свойств жидкого UO_2 ($T = 3120 \div 8000$ K)



Density of liquid $UO_{2,0}$ in SAHA-model (EOS INTAS) in comparison with experiment and recommendation of ISTC

Enthalpy of liquid $UO_{2,0}$ in SAHA-model (EOS INTAS) in comparison with experiment and recommendation of ISTC-base

Vapor pressure over the $UO_{2,0}$ in SAHA-model (EOS INTAS) in comparison with experiment and recommendation of ISTC-base



Heat capacity for liquid $UO_{2,0}$ in SAHA-model (SAHA-code & recommendations of INSC database)

Thermal expansion coefficient for liquid $UO_{2,0}$
 1 - Breitung & Reil (recommended by INSC database);
 2 - Uncertainty ("-"); 3 - Present results for liquid $UO_{2,0}$

Isothermal compressibility of liquid $UO_{2,0}$:
 1 - Mono-molecular model of UO_2 ; 2 - Present results for liquid $UO_{2,0}$ (SAHA-VI); 3 - Fink et al. (recommended by INSC, 1981); 4, 5 - Breitung & Reil (uncertainty limits); 6, - Breitung & Reil (exp.); 7 - E. Fischer (1987)

Расчет неконгруэнтного испарения
в продуктах экстремального нагрева диоксида урана

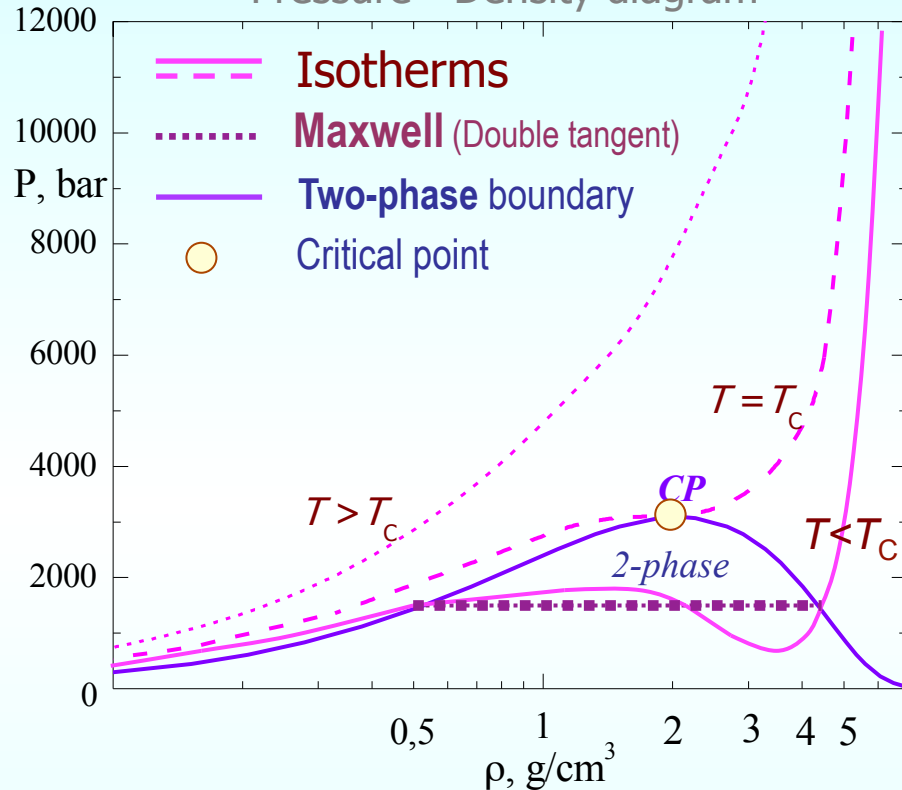
- Разработка модели Уравнения Состояния

- Расчет параметров фазового равновесия

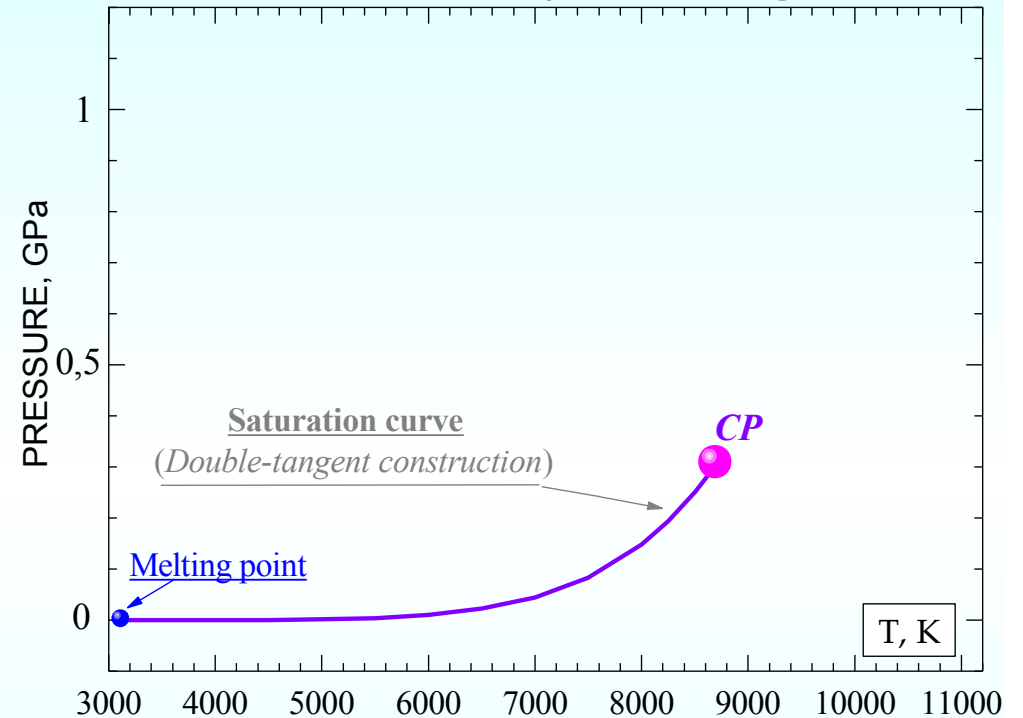
Стандартная процедура – правило Максвелла

Переход газ-жидкость в U-O системе

Pressure - Density diagram



Pressure - Temperature diagram



- Stoichiometry of coexisting phases are equal: $x' = x''$
- Van der Waals loops (at $T < T_c$) corrected via the “double tangent construction”

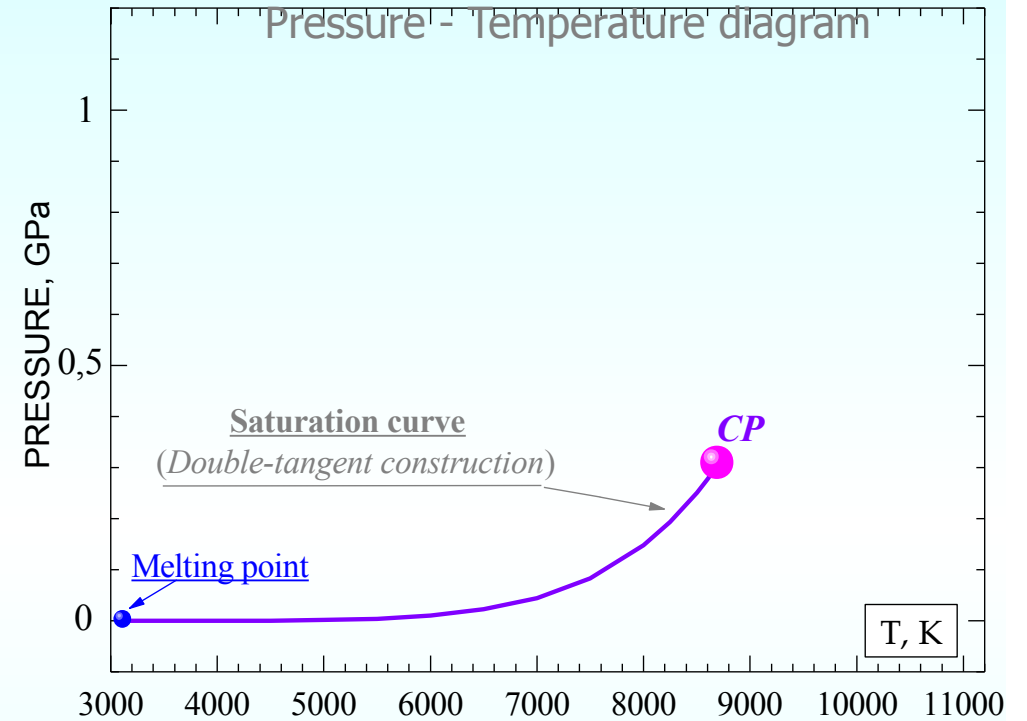
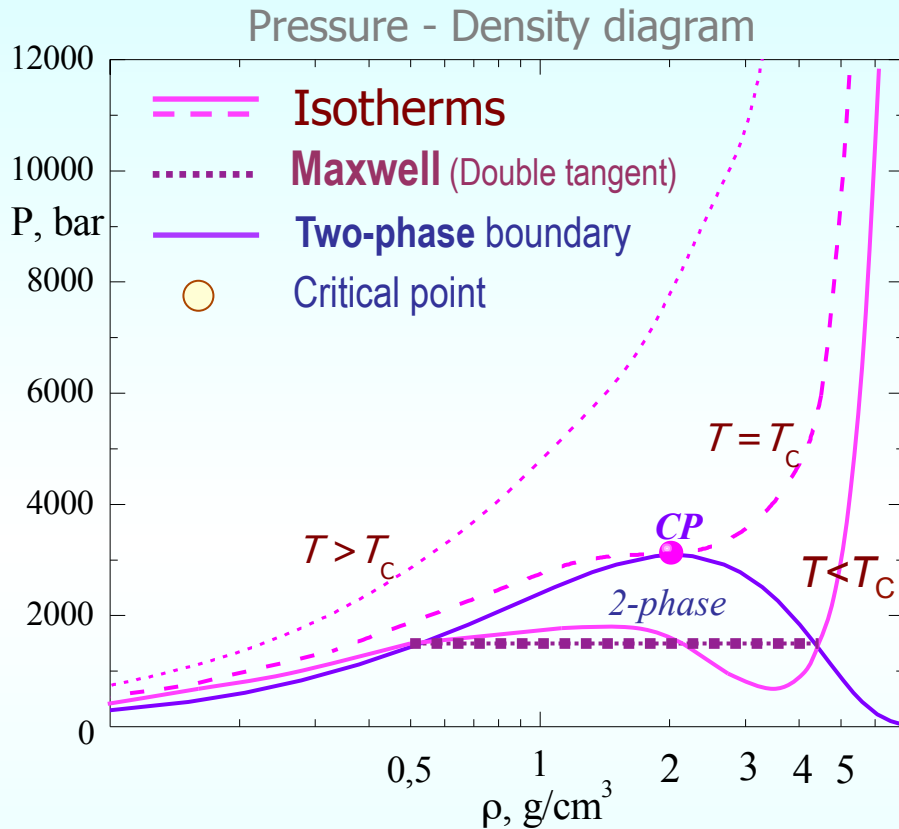
- Standard phase equilibrium conditions:

$$P' = P'' \quad // \quad T' = T'' \quad // \quad G'(P, T, x) = G''(P, T, x)$$

- Standard critical point:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad // \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad // \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0$$

Должно быть по правилам химической термодинамики
Переход газ-жидкость в U-O системе



- Stoichiometry of coexisting phases are equal:

$$x' \neq x''$$

- Van der Waals loops (at $T < T_c$) corrected via "It should be tangent construction"

- Standard phase equilibrium conditions

$$P' = P'' \quad || \quad T' = T'' \quad || \quad G'$$

- Standard critical point:

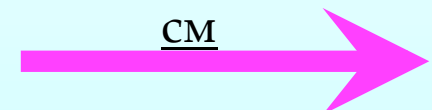
$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \quad || \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$$

$$\mu_1'(P, T, x') = \mu_1''(P, T, x'')$$

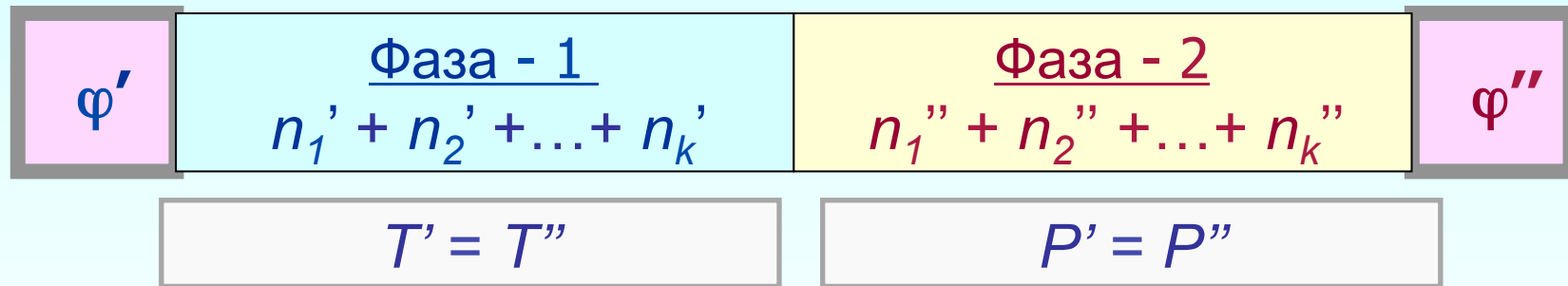
$$\mu_2'(P, T, x') = \mu_2''(P, T, x'')$$

$$\dots$$

$$\mu_k'(P, T, x') = \mu_k''(P, T, x'')$$



Фазовое равновесие в химически реагирующих кулоновских системах (условия Гиббса – Гугенхейма)



Нейтральные компоненты

Равенство химических потенциалов

$$\begin{aligned} \mu_1'(P, T, x') &= \mu_1''(P, T, x'') \\ \mu_2'(P, T, x') &= \mu_2''(P, T, x'') \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_k'(P, T, x') &= \mu_k''(P, T, x'') \end{aligned}$$

Заряженные компоненты

Равенство электрохимических потенциалов

$\tilde{\mu}'_1 = \tilde{\mu}''_1$	$\begin{aligned} \mu_1'(P, T, x') &= \mu_1''(P, T, x'') + \Delta\varphi Z_1 e \\ \mu_2'(P, T, x') &= \mu_2''(P, T, x'') + \Delta\varphi Z_2 e \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_e'(P, T, x') &= \mu_e''(P, T, x'') - \Delta\varphi e \end{aligned}$
.....	
$\tilde{\mu}'_k = \tilde{\mu}''_k$	

Равновесные реакции

$$\begin{aligned} \mu_U + \mu_O &= \mu_{UO} \\ \mu_{UO} + \mu_O &= \mu_{UO_2} \\ \mu_{UO_2} + \mu_O &= \mu_{UO_3} \\ &\dots \dots \dots \\ 2\mu_O &= \mu_{O_2} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Электронейтральность

$$n_{U^+} + n_{U^{++}} + n_{UO_2^+} + n_{UO_3^+} = n_e + n_{O^-} + n_{O_2^-} + n_{UO_3^-}$$

$\mu_{U^+} + \mu_e = \mu_U$	$\mu_{UO_3} + \mu_e = \mu_{UO_3^-}$
$\mu_{UO^+} + \mu_e = \mu_{UO}$	$\mu_O + \mu_e = \mu_{O^-}$
$\mu_{UO_2^+} + \mu_e = \mu_{UO_2}$

Неконгруэнтное испарение в U-O системе

(Совместное фазовое, ионизационное и химическое равновесие согласно условиям Гиббса – Гугенхейма)

Диаграмма давление - плотность

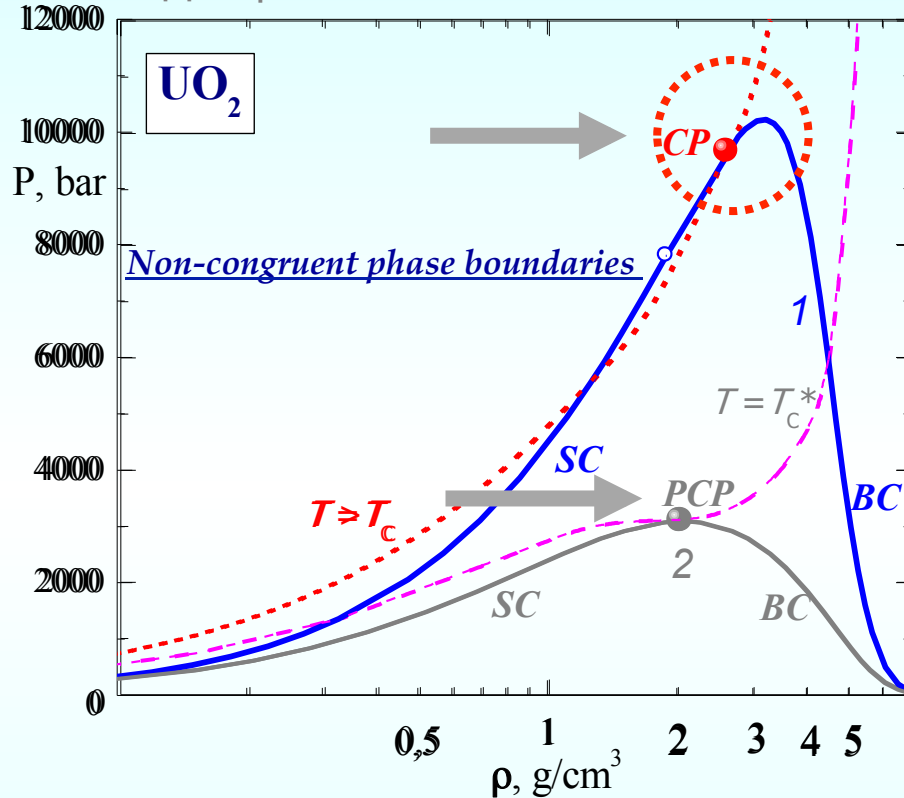
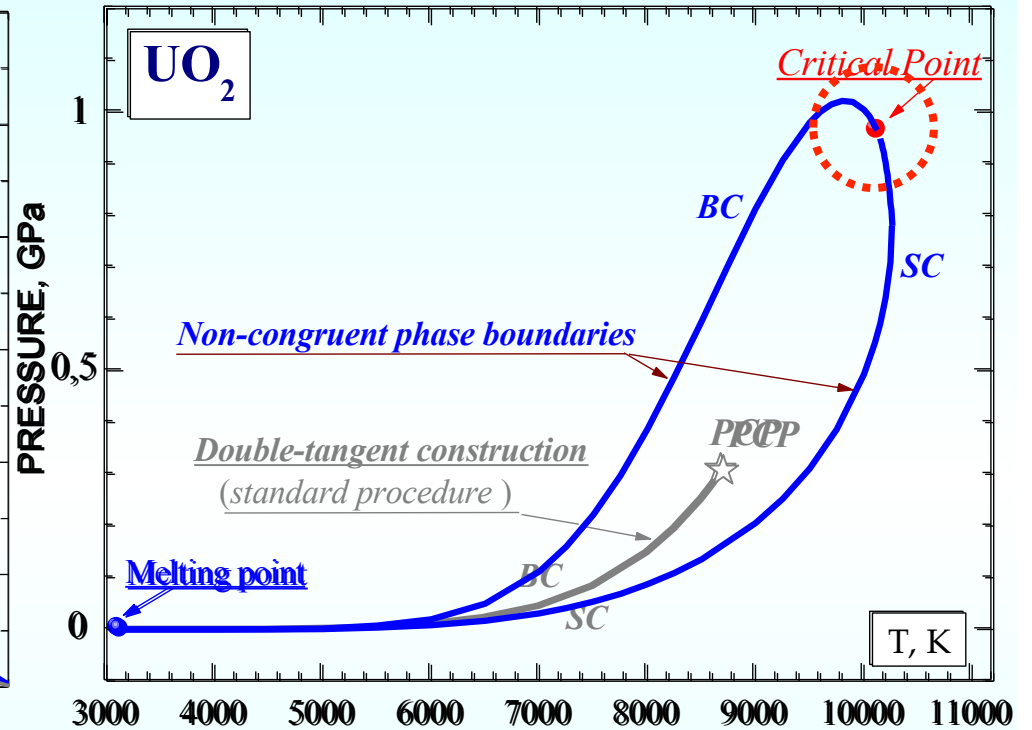


Диаграмма давление - температура



1 – Неконгруэнтное (полное) равновесие

2 – Принудительно-конгруэнтное равновесие

BC – Граница кипения жидкости

SC – Граница насыщения пара

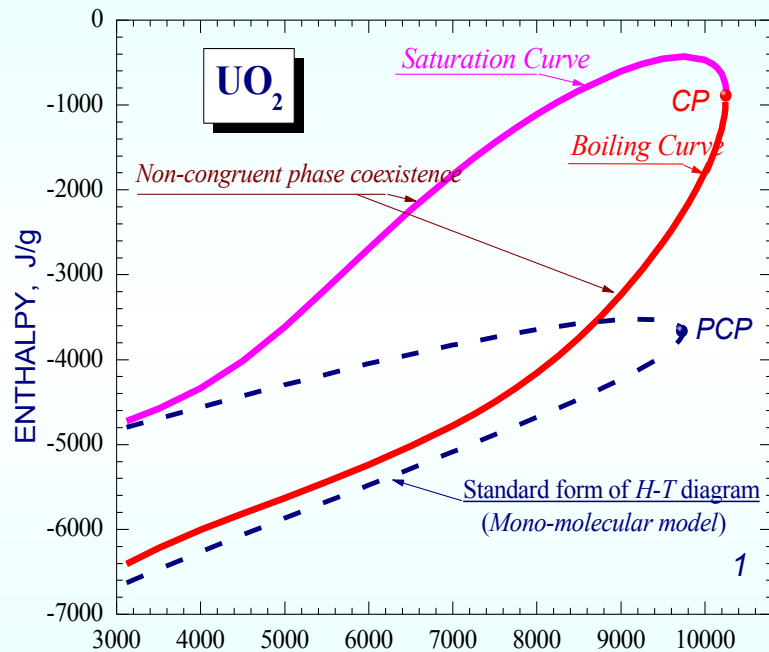
NB! 2-dimensional two-phase region instead of standard P - T saturation curve

NB! High pressure level of non-congruent phase decomposition

NB! Critical point should be of non-standard type: $(\partial P / \partial V)_T \neq 0$ $(\partial^2 P / \partial V^2)_T \neq 0$
 It should be instead: $(O/U)_{\text{liquid}} = (O/U)_{\text{vapor}}$ and $\{ \partial \mu_i / \partial n_k \}_T \big|_{CP} = 0$

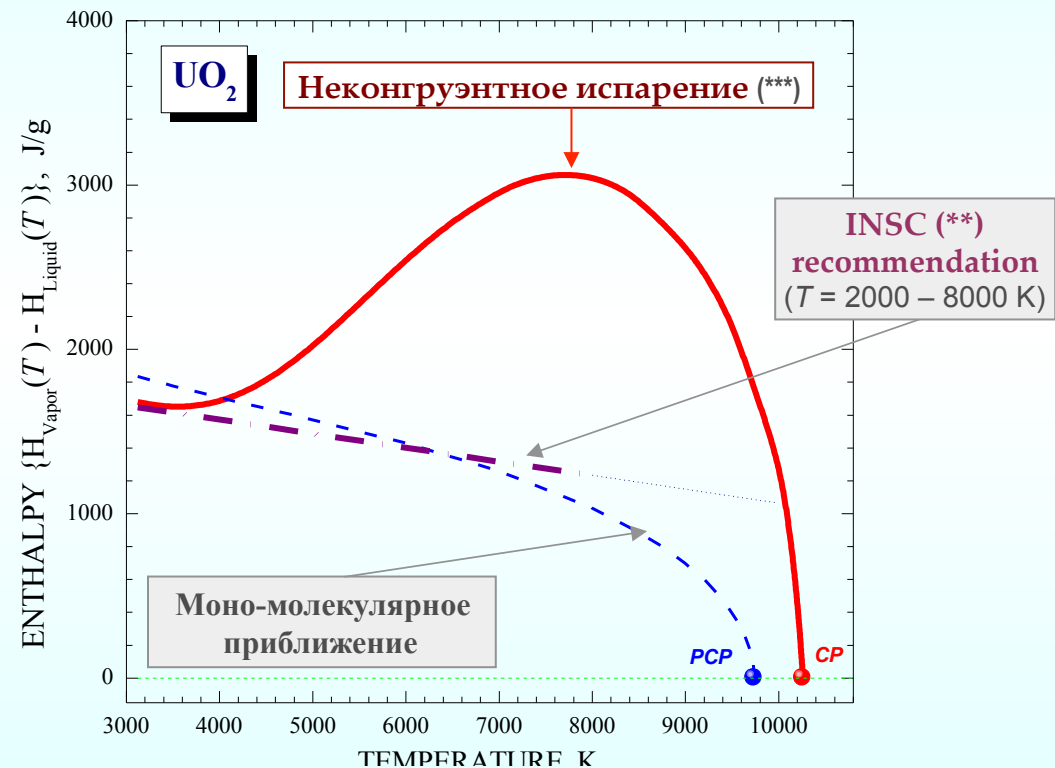
Калорическая фазовая диаграмма (аномальное поведение теплоты перехода)

Диаграмма энтальпия - температура



NB!
Аномальная форма границы двухфазной области при неконгруэнтном испарении UO₂

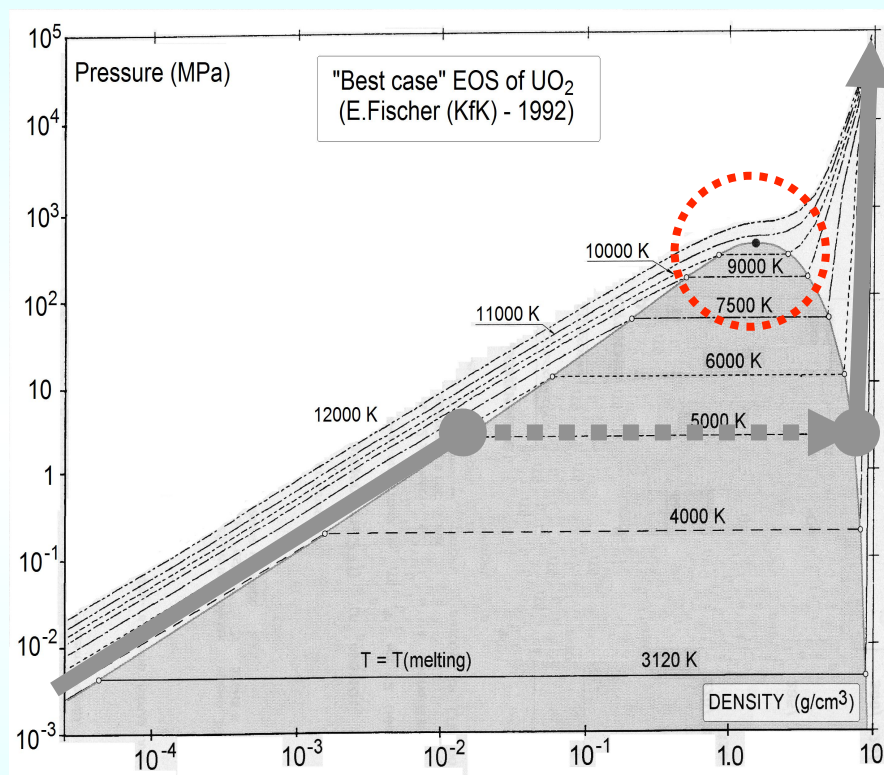
Теплота испарения в U-O системе



(*) - Mistura L., Magill J. and Ohse R.W., *Journ. Nucl. Materials*, **135**, (1985)
 (**) - Fink J.K., *Journ. Nucl. Materials*, **279**, (2000) (Int. Nucl. Safety Center Database, Argonne Nat. Lab. Argonne, Illinois, 1997)
 (***) - **INTAS-93-66**, Final Reports, JRC, Institute for Transuranium Elements (Karlsruhe) (1997 - 1999) // Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Semenov A., Fortov V., Ronchi C., Hyland G. // *Contrib. Plasma Phys.* **43**, (2003) // *Bulletin Russ. Atomic Agency (VANT) N 1*, (2003) // *Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*, **3**, N 10 (2002) // *Известия РАН (Энергетика)*, N 5, 115 (2011)

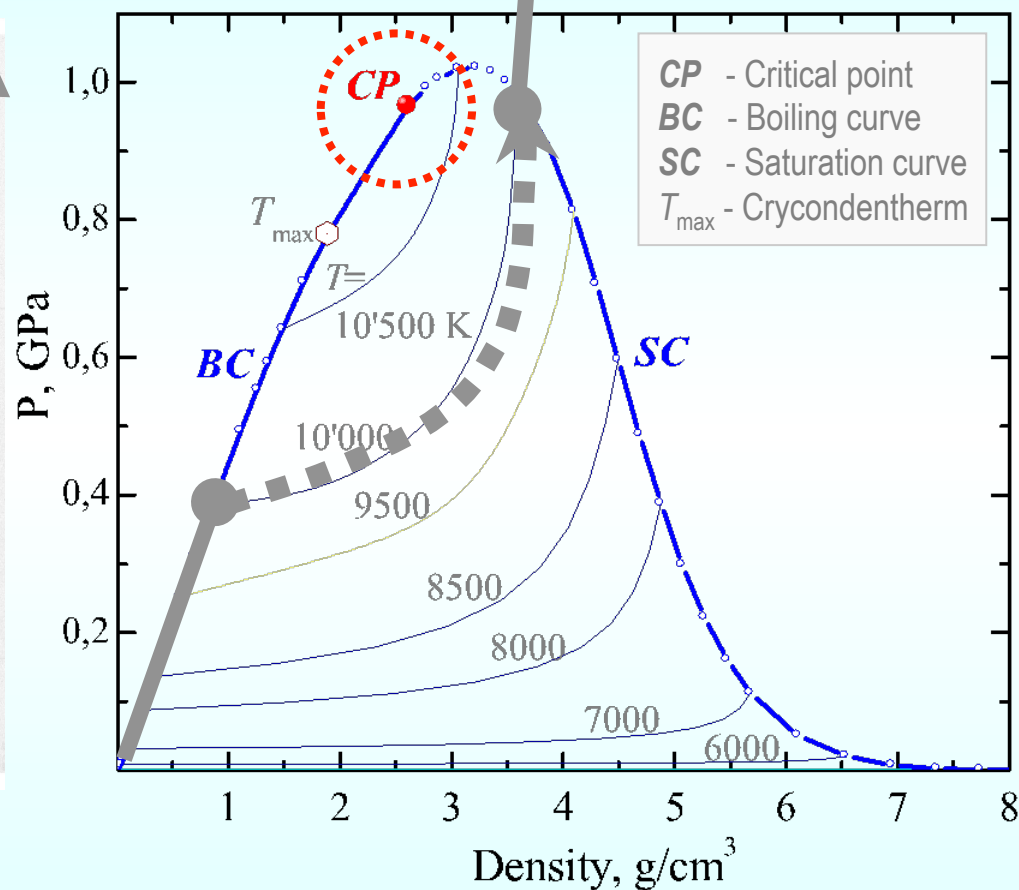
Ход изотерм в двухфазной области

Стандартная диаграмма давление-плотность



Fischer E.A. *J. Nucl. Sci. Eng.* (1989)

Неконгруэнтное испарение



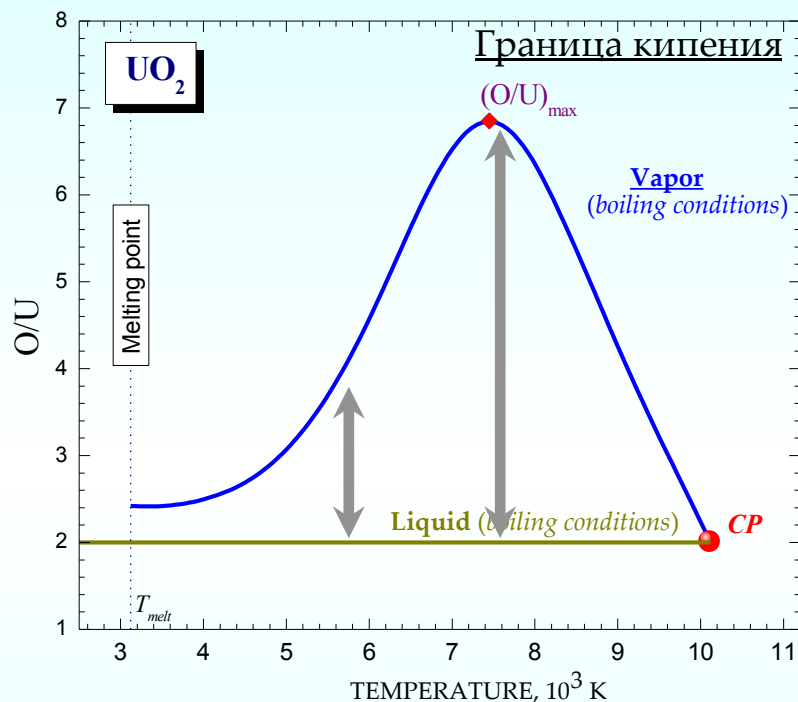
NB!

Изотермический фазовый переход начинается и заканчивается при *разных давлениях*

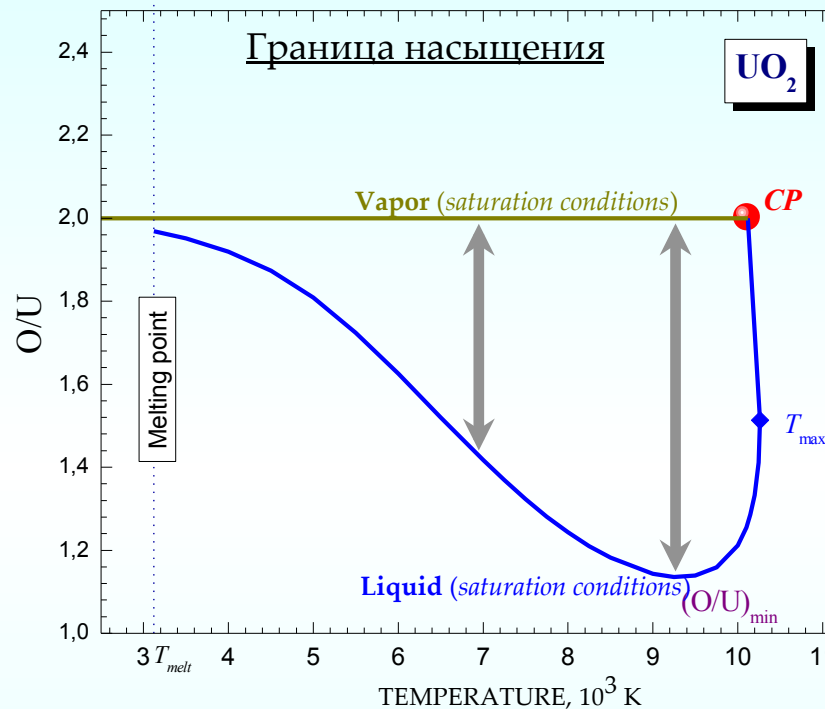
Изобарический фазовый переход начинается и заканчивается при *разных температурах*

Стехиометрия сосуществующих фаз

(две границы неконгруэнтного испарения)



Граница кипения жидкости
Жидкость (O/U = 2.0) ⇔ Пар (O/U > 2.0)



Граница насыщения пара
Пар (O/U = 2.0) ⇔ Жидкость (O/U < 2.0)

Первые пузырьки пара над кипящим UO_{2,0}
(обогащены кислородом)

Первые капли жидкости в паре UO_{2,0}
(обогащены ураном)

(“точка росы”)

UO₂ critical point location problem

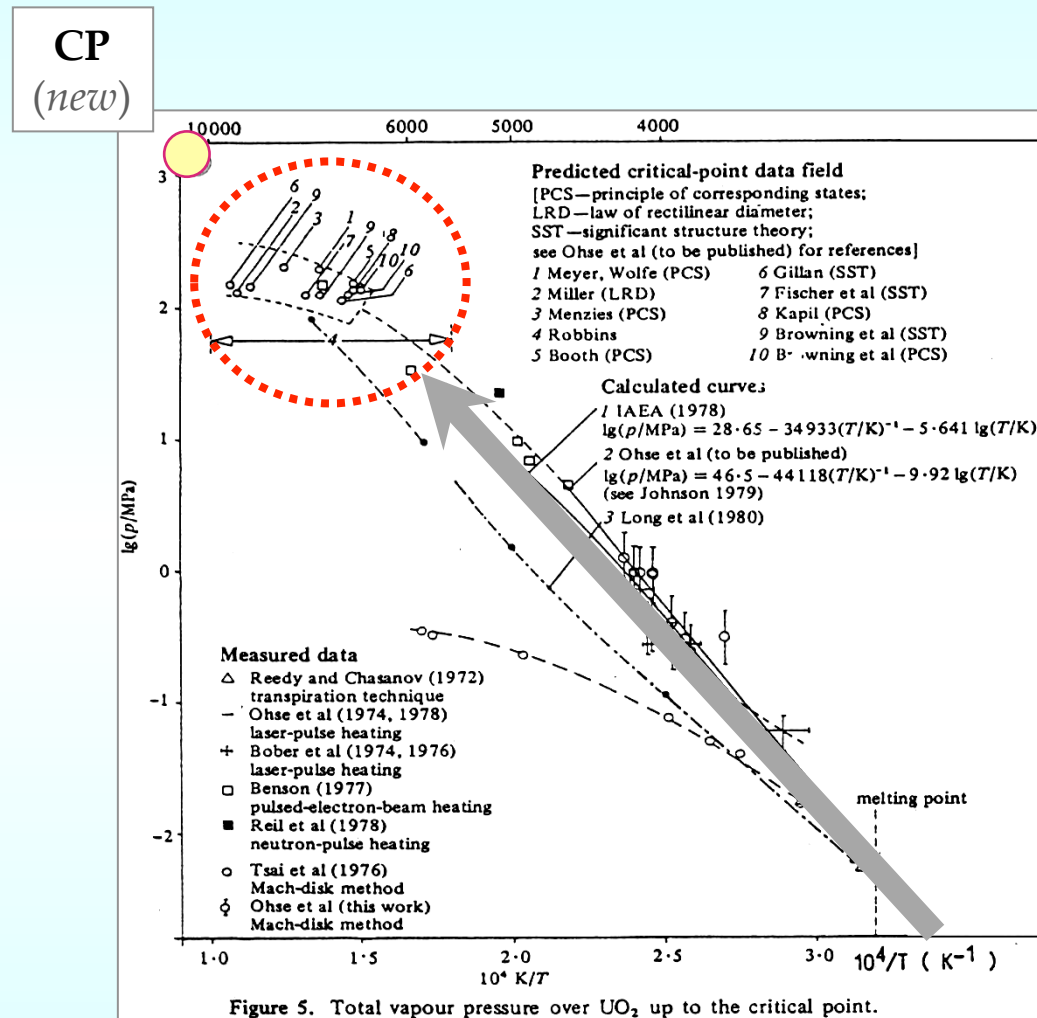
historical comments

**Проблема определения параметров
критической точки UO₂**

исторический комментарий

Оценки параметров критической точки UO_2

Искалась как обычная Ван-дер-Ваальсова крит-точка



Ohse R.W., et al.
 Journ. Nucl. Mater.
 130 (1985).

Оценки кривой давления пара и параметров критической точки UO_2
 (рис. из обзора [Ohse R. et al. 1985])

История оценок параметров критической точки UO_2

Table 1.1. Synopsis of the Main Published Works on the Equation of State of UO_2

Year	Author	Method of Evaluation	Predicted Critical Point Parameters ^(a)					Input Data
			T_C	P_C	V_C	ρ_C	z_C	
1964	Meyer and Wolfe [103]	PCS	7300	181.0	95.5	2.01	0.35	Molecular weight (M), liquid density
1965	Miller [104]	LRD	9100	146.9	129	1.63	0.308	MP, density, different VP data
1966	Menzies [102]	PCS	8000	200.0	30	3.10	0.21	Saturated vapour pressure (VP)
1966	Robbins [118]	PCS	5500	10000	100	280	0.6	density, heat of fusion, VP
1974	Booth [17]	PCS	6700	138.0	98.4	1.73	0.350	VP and liquid molar volume at T_m
1974	Gillan [50]	SST	6900	158 ^(b)	173	1.56	0.310 ^(b)	VP at $T = 2150 K$ and over liquid; geometrical mean of experimental partial pressures of UO and UO_3 ; molecular spectroscopic data.
1974	ibid.	SST	9930	146.9	129	1.63	0.308	MP, density, different VP data
1976	Fischer et al[42]	SST	7500	182 ^(b)	129	2.10	0.353 ^(b)	VP in equilibrium with $UO_2(l)$
1976	Kapil [83]	PCS	6700	140.4	95.7	1.63	0.29	VP and liquid molar volume at T_m
1977	Browning et al[22]	PCS(1)	6723	140.4	95.7	1.63	0.29	VP and liquid molar volume at T_m
		PCS(2)	6820	138.0	98.4	1.73	0.24	VP and liquid molar volume at T_m
1977	Browning et al[22]	SST(1)	7300	181.0	95.5	2.01	0.35	VP and liquid molar volume at T_m
		SST(2)	8800	158.0	173	1.56	0.310	VP and liquid molar volume at T_m
1978	Finn et al[37]	LRD	7365	705	129	2.99	1.00	Liquid density, oxygen potential, liquid $C_{p,c}$, calculated partial pressures
1979	Fischer [38]	SST	6400	141	156	1.73	0.350	VP and liquid molar volume at T_m
1979	Fischer [38]	SST	7900	182 ^(b)	129	2.10	0.353 ^(b)	VP in equilibrium with $UO_2(l)$
1982	Dharmadurai [30]	RK-EOS	7000	113	178	1.52	0.346	VP and liquid molar volume at T_m
1985	Mistura et al[105]	PHC-EOS	7567	141	156	1.73	0.350	VP and liquid molar volume at T_m
1987	Fischer [39]	SST	10600	158 ^(b)	173	1.56	0.310 ^(b)	VP at $T = 2150 K$ and over liquid; geometrical mean of experimental partial pressures of UO and UO_3 ; molecular spectroscopic data.
(1989)								

Notes:
^(a) T_C in K, P_C in MPa, V_C in $10^{-6} m^3 kg^{-1}$, ρ_C in $10^3 kg m^{-3}$, $z_C = P_C V_C / M R T_C$, $M = 0.27 kg mol^{-1}$
^(b) only contributions from U-bearing species are included.

PCS = Principle of Corresponding States; LRD = Law of Rectilinear Diameters; SST = Significant Structure Theory; RK-EOS = Redlich-Kwong Equation of State; PHC-EOS = Perturbed Hard Core Equation of State

PCS = Закон Соответственных Состояний

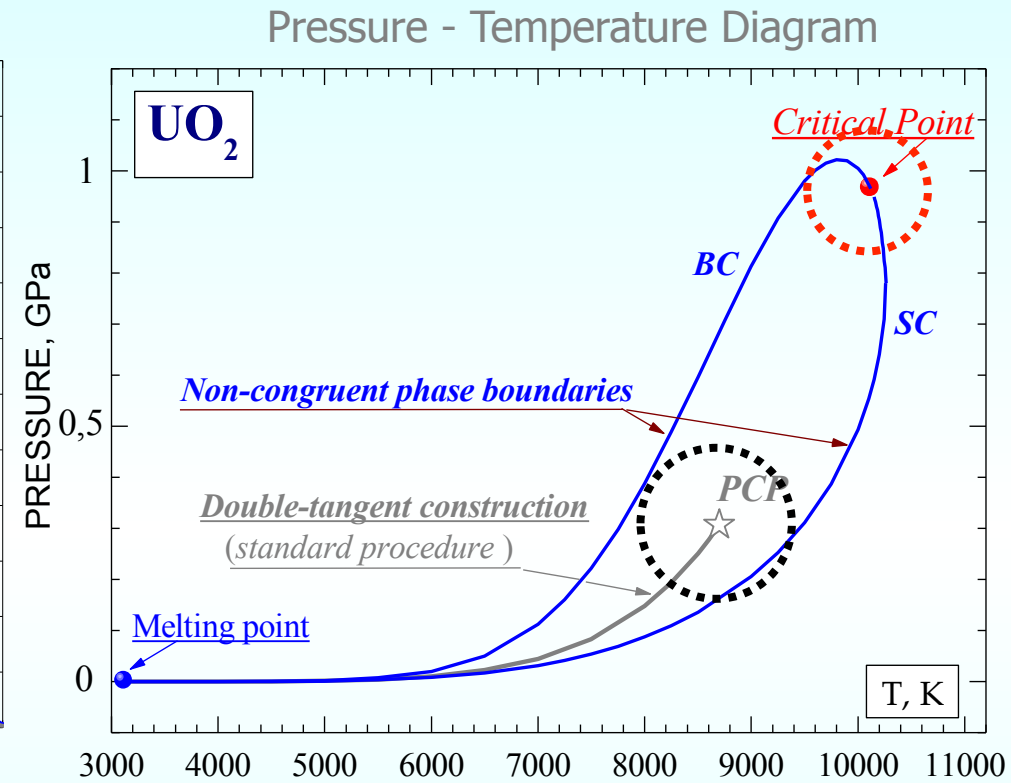
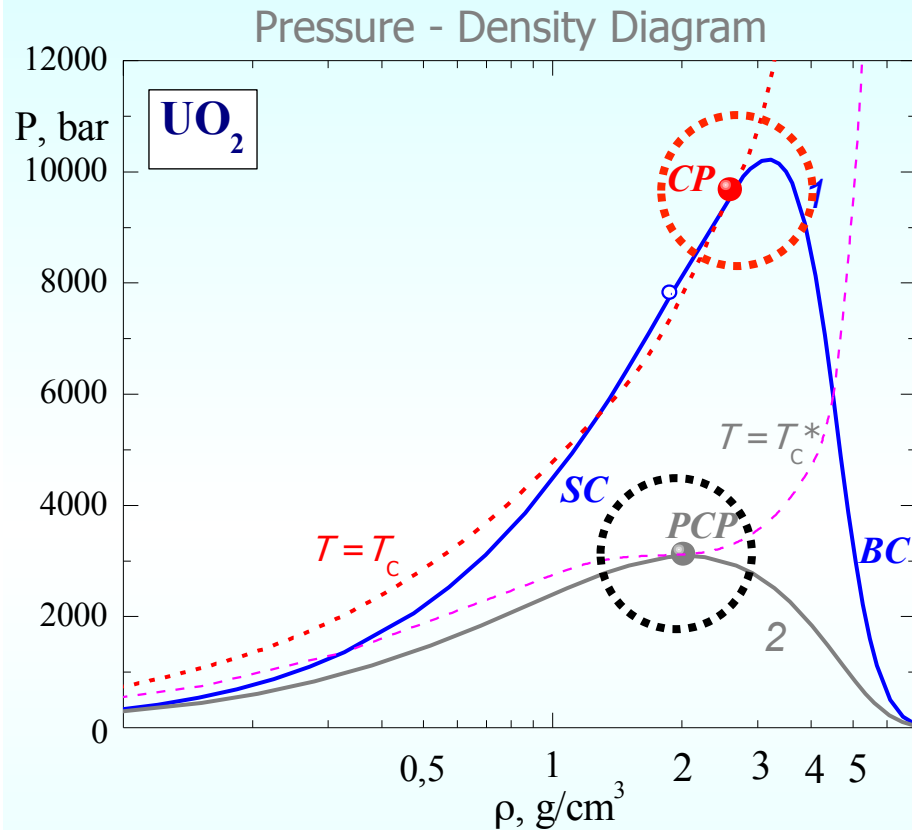
LRD = Правило "Прямолинейного диаметра"

SST = Significant Structure Theory

RK-EOS = Уравнение Состояния Редлиха-Квонга

PHC-EOS = Теория Возмущений + УРС Твердых Сфер

Критическая точка неконгруэнтного испарения в системе уран-кислород



⊙ Standard critical point – *partial (forced-congruent) equilibrium*

⊙ True critical point of non-congruent PT – *total (non-congruent) equilibrium*

Новые теоретические данные ⇔ традиционные подходы

Table 1.1. Synopsis of the Main Published Works on the Equation of State of UO₂

Year	Author	Method of Evaluation	Predicted Critical Point Parameters ^(a)					Input Data
			T _C	P _C	V _C	ρ _C	z _C	
1964	Meyer and Wolfe [103]	PCS	7300	181.0	95.5	2.01	0.35	MP, density, differential VP data
1965	Miller [104]	LRD	91					
1966	Menzies [102]	PCS	8000	200.0	30	3.10	0.27	MP, density, differential VP data
1966	Robbins [118]	PCS	5500-10000	100-280	0.8-1.0		0.9-0.4	VP, density, heat of fusion, VP
1974	Booth [17]	PCS	67					
1974	Gillan [50]	SST	69					
1974	ibid.	SST	9930	146.9		1.63	0.308	MP, density, differential VP data
1976	Fischer et al[42]	SST	75					VP, density, heat of fusion, VP
1976	Kapil [83]	PCS	67					
1977	Browning et al[22]	PCS(1)	6723	140.4	95.7		0.29	
		PCS(2)	6820	138.0	98.4		0.24	
1977	Browning et al[22]	SST(1)	73					
		SST(2)	88					
1978	Finn et al[37]	LRD	7365	705		2.99	1.00	liquid density, oxygen potential, liquid C _p , calculated partial pressures
1979	Fischer [38]	SST	64					
1979	Fischer [38]	SST	79					
1982	Dharmadurai [30]	RK-EOS	7990	182 ^(b)	129	2.10	0.353 ^(b)	O/M=1.911
1985	Mistura et al[105]	PHC-EOS	7000	113	178	1.52	0.346	VP in equilibrium with UO ₂ (l)
1985	Mistura et al[105]	PHC-EOS	7567	141	156	1.73	0.350	VP and liquid molar volume at T _m

PCS = Principle of Corresponding States

LRD = Law of Rectilinear Diameter

SST = Significant Structure Theory

RK-EOS = Redlich-Kwong Equation of State

PHC-EOS = Perturbed Hard Core Equation of State

NB! Тридцать лет поисков “обычной” критической точки в диоксиде урана соответствовали объекту, которого не существует в природе!

NB! Истинная критическая точка неконгруэнтного испарения диоксида урана все это время оставалась вне поля зрения исследователей.

^(a) T_C in K, P_C in MPa, V_C in 10⁻⁶ m³kg⁻¹, ρ_C in 10³kg m⁻³, z_C = P_CV_C/MRT_C, M = 0.27kg mol⁻¹

**Неконгруэнтное испарение
в продуктах экстремального нагрева диоксида урана**

Сравнение теории и эксперимента



ISTC Project (2002–2005)



Экспериментальное и теоретическое исследование теплофизических свойств диоксида урана

Кооперация:

ИТЭФ (Москва) – ВНИИЭФ (Саров) – ИПХФ РАН (Черноголовка) – МФТИ (Москва)



Коллабораторы

GSI (Darmstadt) (Dieter H. Hoffmann) + **ITU** (JRC, Karlsruhe) (Claudio Ronchi)

Project Goals

- Experimental study of thermophysical properties of high-pressure and high-temperature uranium dioxide (UO_2)
- Validation of high-temperature properties of theoretical EOS for UO_2
- Experimental check of validity for theoretically predicted parameters of non-congruent phase transition in high-temperature U-O system (EOS-INTAS)

Experimental Technique

- Strong shock compression (~ 100 GPa) with followed deep isentropic expansion (~ 10 MPa)
- Intense volumetric heating by means of high-energy heavy ion beam irradiation ($\sim 1-10$ kJ/g)

Руководитель Проекта - **Б. Шарков** // Научный руководитель – **В. Фортон**

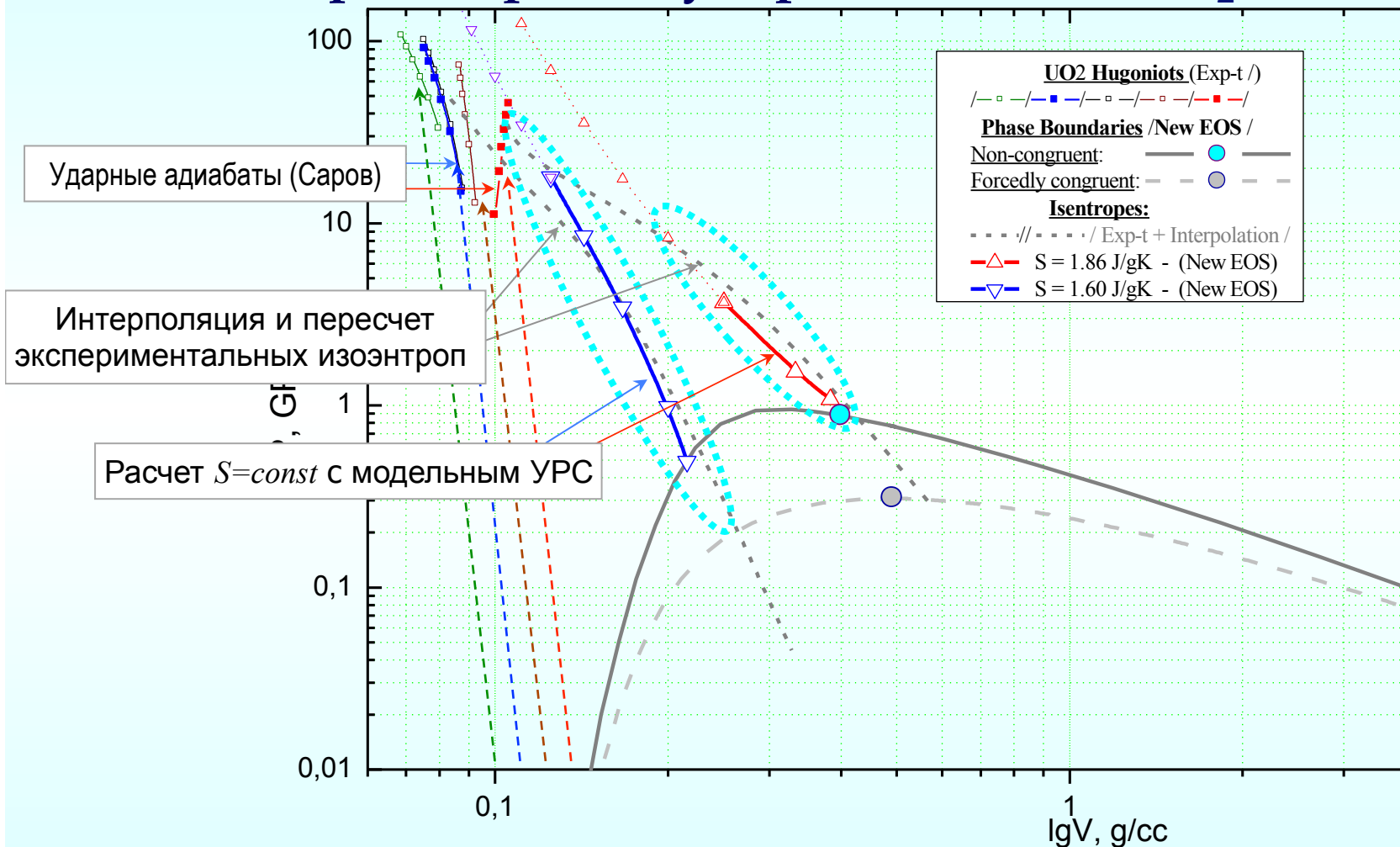




Сравнение теоретически предсказанных и экспериментально измеренных изоэнтроп расширения ударно-сжатого UO_2



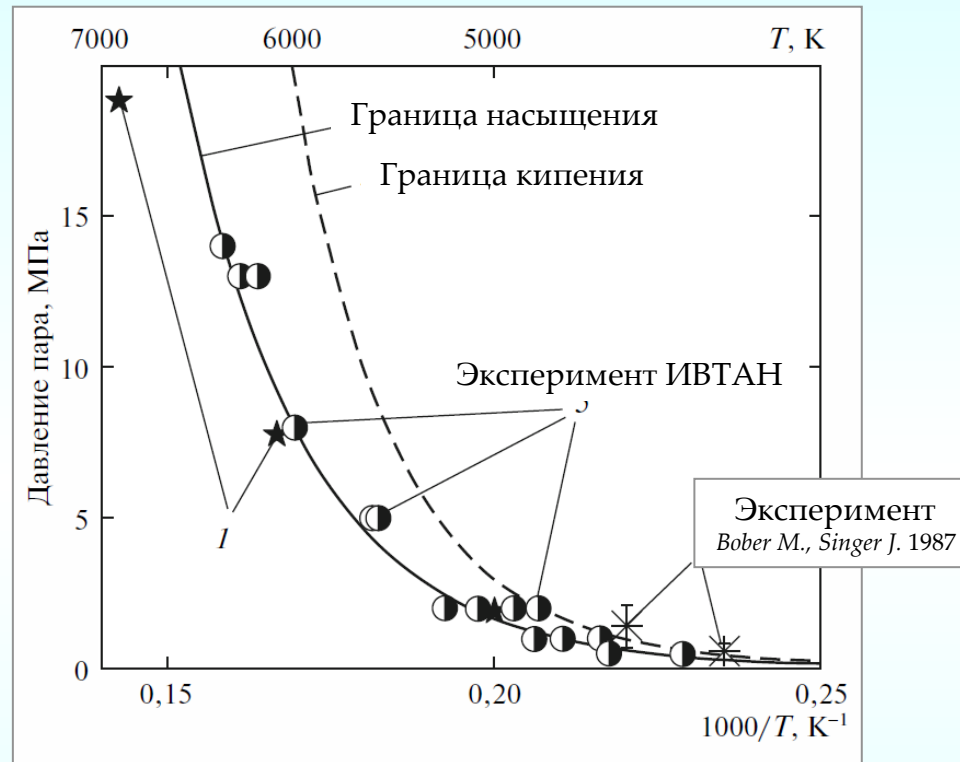
ISTC Project
(2002–2005)



$\{D(U)_{Hug} + P(U)_S\}_{Эксп-м} \Rightarrow$ Интерполяция $P(V)_{S=const}$ /МФТИ/ \Leftrightarrow Теория $P(V)_{S=const}$ (УРС САНА)

Измерение равновесного давления пара (UO_2)

Поверхностный лазерный нагрев



- Башарин А. и др., *Всероссийская конференция по теплофизике*, Казань, 2002, р.172.
Бутлеровские сообщения по численному моделированию, **3**, (N_10) (2002)
- Башарин А., Брыкин В., и др., *ТВТ (High Temp.)* **42**, 64 (2004)

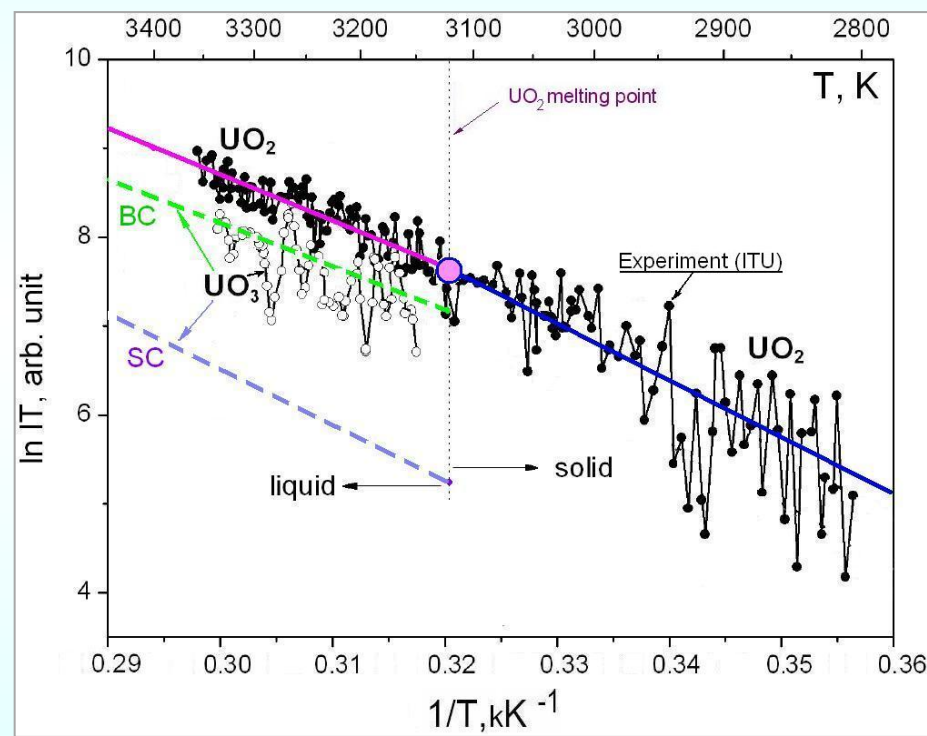
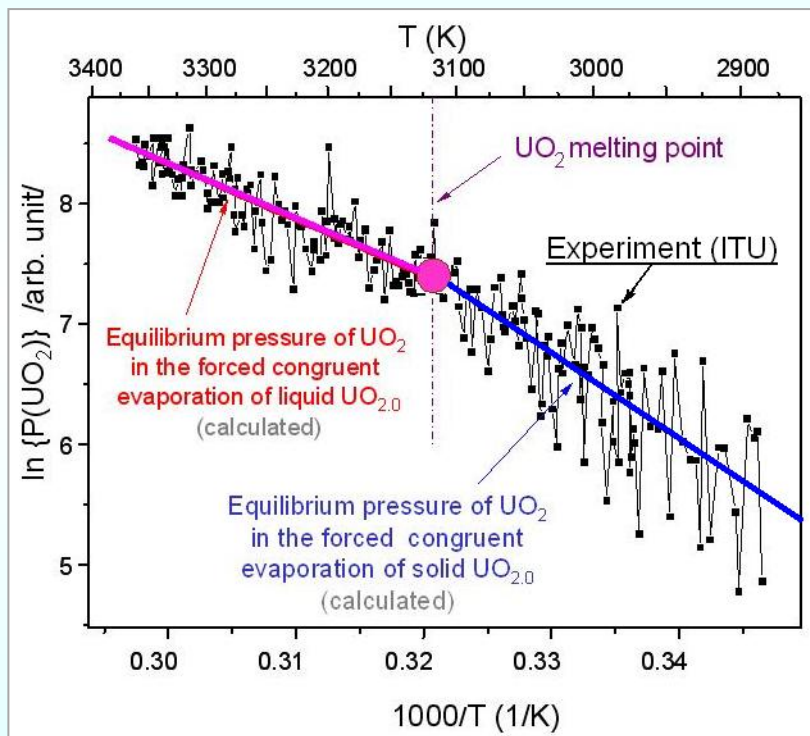
==«»==

Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Горохов Л.Н., Юнгман В.С., Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Шейндлин М.А., Фортгов В.Е., Ronchi C., Nyland G.J., Pflieger R. // *Известия РАН (Энергетика)*, N 5, 115 (2011)



Равновесный состав паров при неконгруэнтном испарении UO_2 (сравнение теории и эксперимента)

Опираясь на последние данные импульсных экспериментов с поверхностным лазерным нагревом двуокиси урана (М.А.Шейндлин, R. Pflieger – ИТУ, Карлсруэ, ОИВТ РАН), построена (совместно с В.К.Грязновым - ОИХФ РАН и Е.Якубом – Одесский Университет) модель равновесного ионно-молекулярного состава газовой фазы неконгруэнтного испарения $\text{UO}(2+x)$. Модель удовлетворительно описывает имеющиеся результаты первых экспериментов, подтверждая предположение о неконгруэнтном характере испарения двуокиси урана.



R. Pflieger, J-Y. Colle, I. Iosilevskiy, M. Sheindlin // *Journal of Applied Physics*, **109**, 033501 (2011)

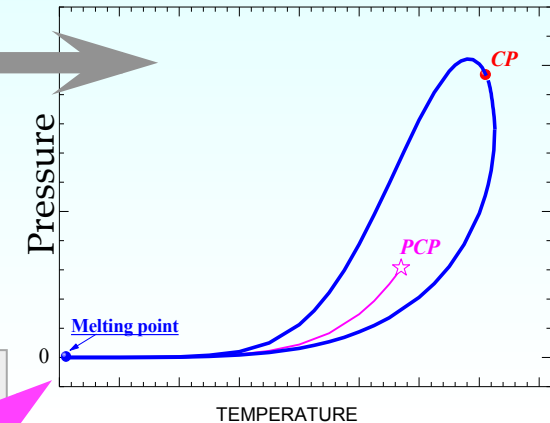
Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Семенов А.М., Якуб Е.С., Горохов Л.Н., Юнгман В.С., Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Шейндлин М.А., Фортов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., Pflieger R. // *Известия РАН (Энергетика)*, N 5, 116 (2011)

(М.А. Шейндлин, И.Л. Иосилевский и др. – итоги ОИВТ РАН 2005-2010)

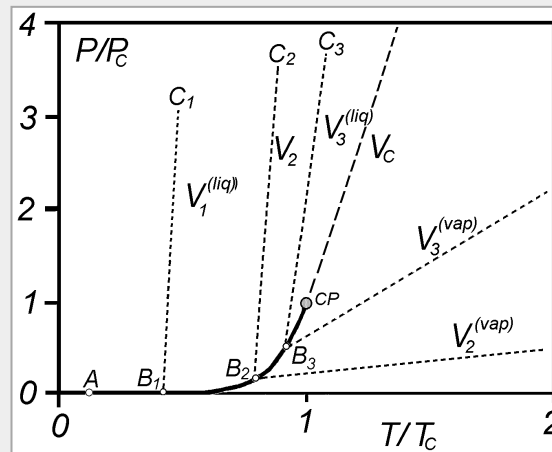
Неконгруэнтный фазовый переход в системе U-O – ЭТО ИСКЛЮЧЕНИЕ ИЛИ ОБЩЕЕ ПРАВИЛО ?

Basic conclusion:

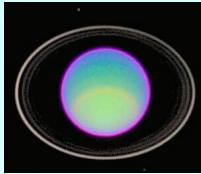
- Любой фазовый переход в системе из **двух** и **более химических элементов** должен быть **неконгруэнтным**
- **Конгруэнтный** переход в таких системах – **исключение**



Очевидное противоречие H_2O , CO_2 , NH_3

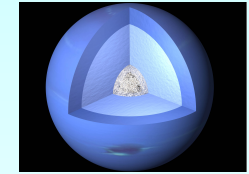


Неконгруэнтность в H_2O , CO_2 etc... – возможно ли это?

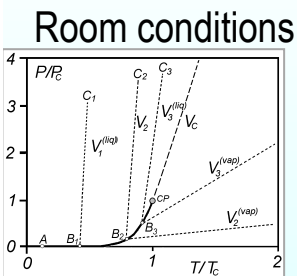
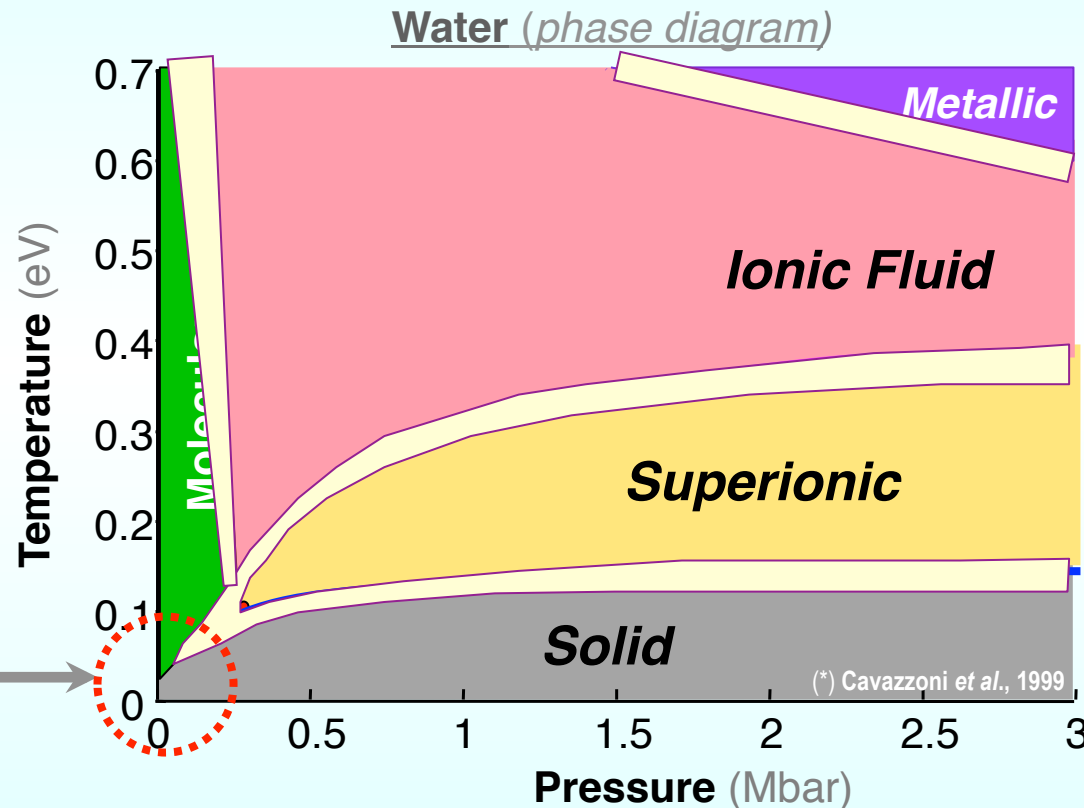


Basic statement:

Any phase transition in a system of **two or more chemical elements** must be **non-congruent**



Neptune and “hot-water” extrasolar planets



GJ436b
 Star: - Gliese 436 (RD)
 $M \sim 22 M_{\odot}$
 $R \sim 4 R_{\odot}$
 $\Delta T \sim 2,6$ days (!)
 $T_{\text{surface}} \sim 500$ K
 Main Comp-t. - H_2O
 = <<> =
 (Discovered - 2007)

Ab initio calculations
 Cavazzoni, et. al. *Science* (1999), Mattsson & Desjarlais (*Sandia Lab.*): *High energy-density water: DFT/ QMD simulations* (2007) Morales M. et al. *PRE*, 81 (2010) // Lorenzen W., et al. *PRB*, 82 (2010)

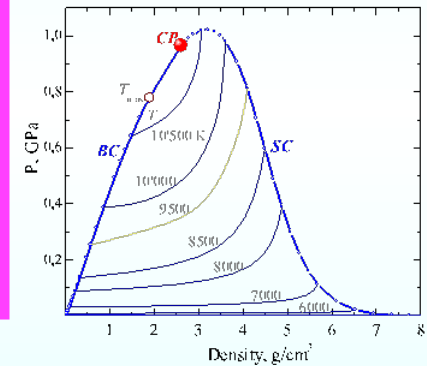
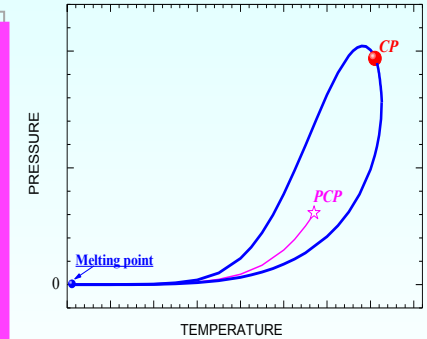
Any phase transition in *high-T_high-P* water must be *non-congruent*

Hypothetical non-congruent phase transitions

(*short list*)

Terrestrial applications:

- **Uranium- and Plutonium-bearing compounds:**
 - UO_2 , PuO_2 , UC , UN , ... etc.,
- **Metallic alloys:** (K-Na , ... PbBi ... etc.)
- **Oxides:** (SiO_2 ... etc.)
- **Hydrides of metals** (LiH ... etc.)
- **Ionic liquids and molten salts:**
 - alkali halides (NaCl ... etc.)
- **"Dusty" and Colloid plasmas:**
 (Coulomb systems of macro-ions $+Z$ and micro-ions: $+1, -1$)



Non-Congruence in Cosmic Matter:

- **Plasma and Dissociative Phase Transitions** in mixtures: $\text{H}_2 / \text{He} / \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3 / \text{CH}_4$
 in **Giant Planets, Brown Dwarfs and Extra-Solar Planets**
- **Phase Transitions in White Dwarfs**
- **Phase Transitions in Neutron Stars**
- **Phase Transitions in "Strange" Stars** (quark-hadron transition ... etc.)



Hypothetical plasma phase transitions in H₂/He mixture

after Chabrier G., Saumon D., Hubbard W., Lunine J. (SCCS-1992, Rochester)

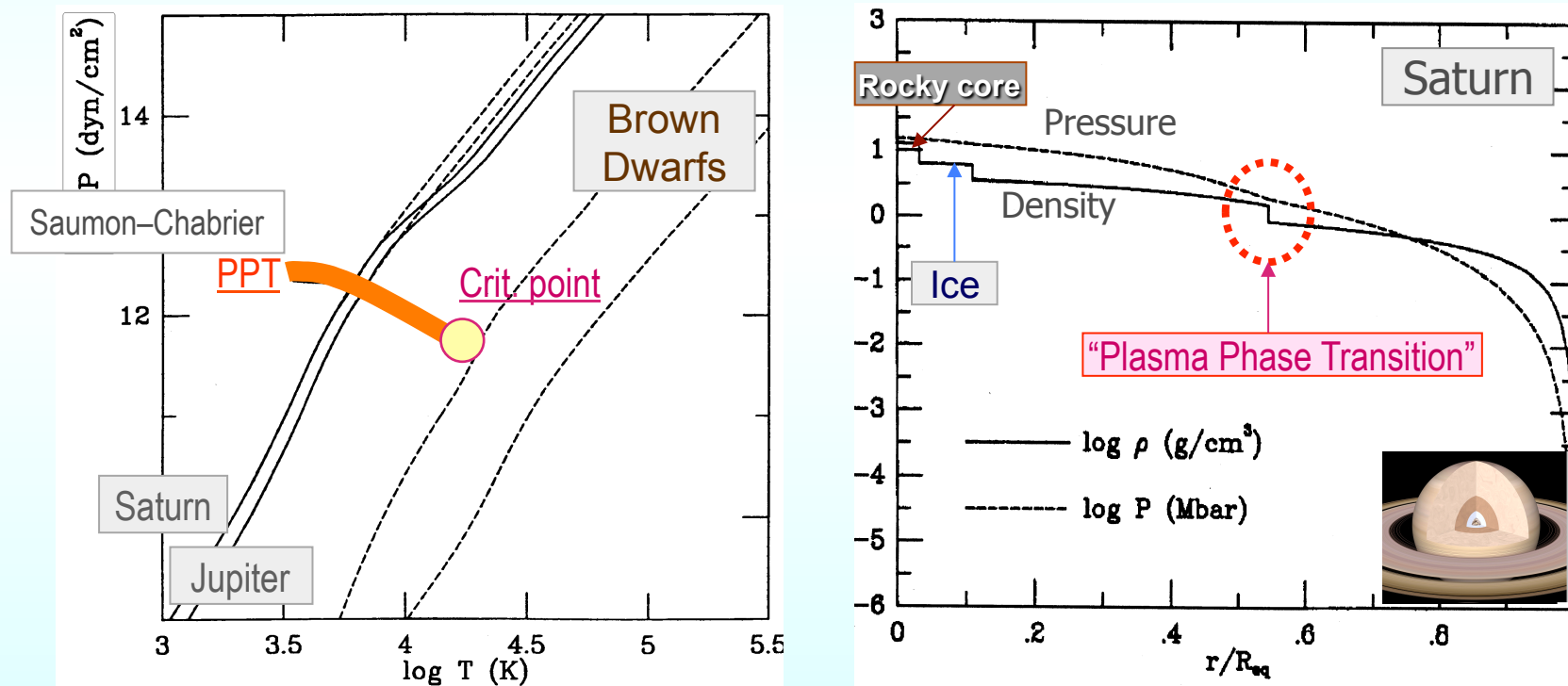
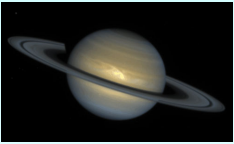
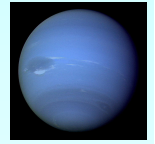


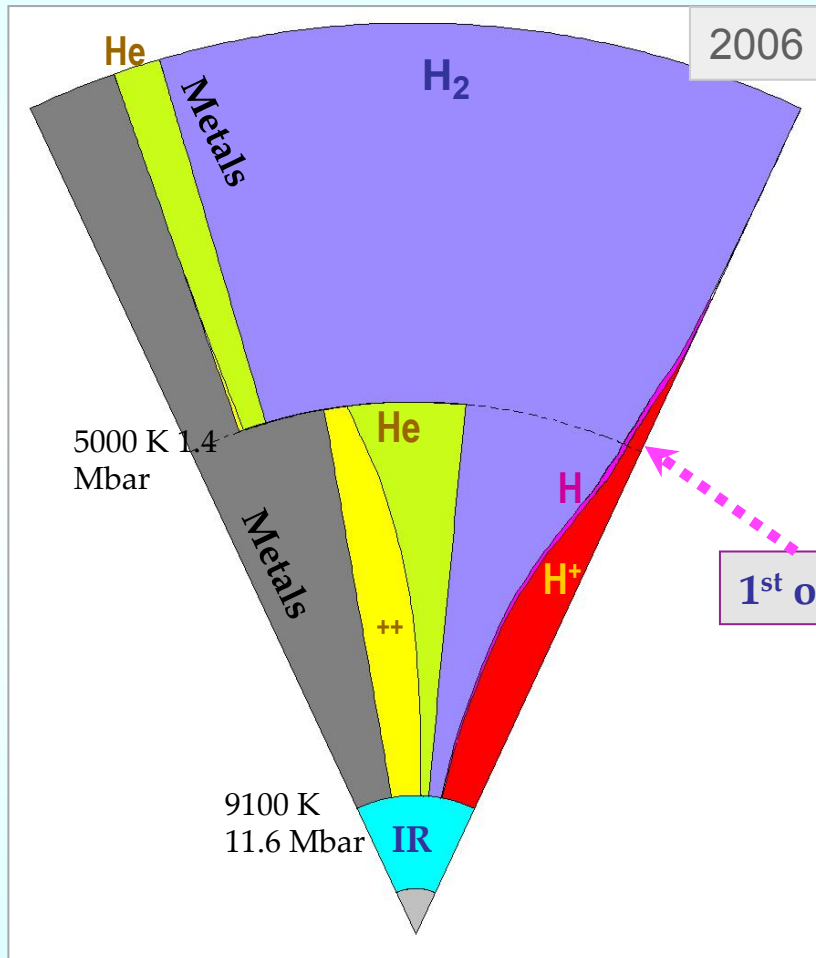
Fig. 1. Pressure and density profiles of optimized models of Jupiter (top panel) and Saturn (bottom panel), plotted as a function of mean radius. Discontinuities in the density clearly mark the boundaries of the four layers of the models: rocky core, ice mantle, metallic and molecular



Giant planets interior composition

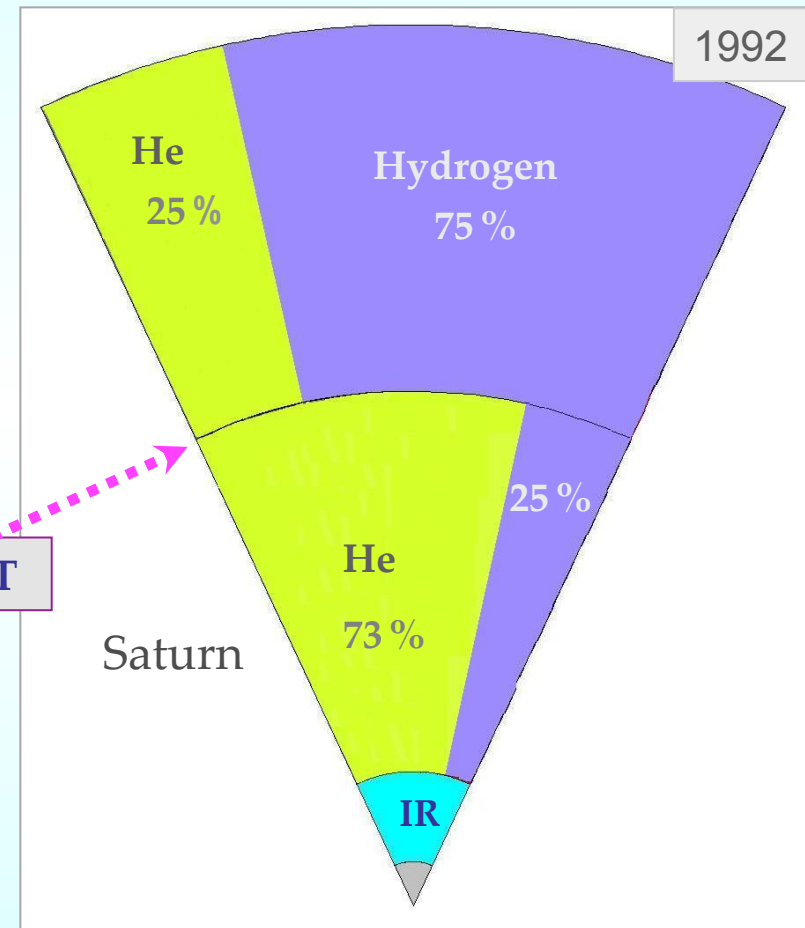


Плазменный фазовый переход считается одной из наиболее вероятных причин слоеной структуры и разрыва характеристик в недрах планет-гигантов



Saturn interior composition

N. Nettelmann, R. Redmer, et al., PNP-12, Darmstadt, 2006)



Optimized models of Jupiter and Saturn

GIANT PLANETS AND THE PLASMA PHASE TRANSITION
D. Saumon, G. Chabrier, W. B. Hubbard, and J. I. Lunine

1st order PPT



Плазменный фазовый переход в недрах планет-гигантов (H₂/He) должен быть неконгруэнтным. P-T граница перехода – двумерная зона!

Iosilevskiy I., Gryaznov V., Yakub E., Ronchi C., Fortov V. *Contrib. Plasma Phys.* **43**, (2003)

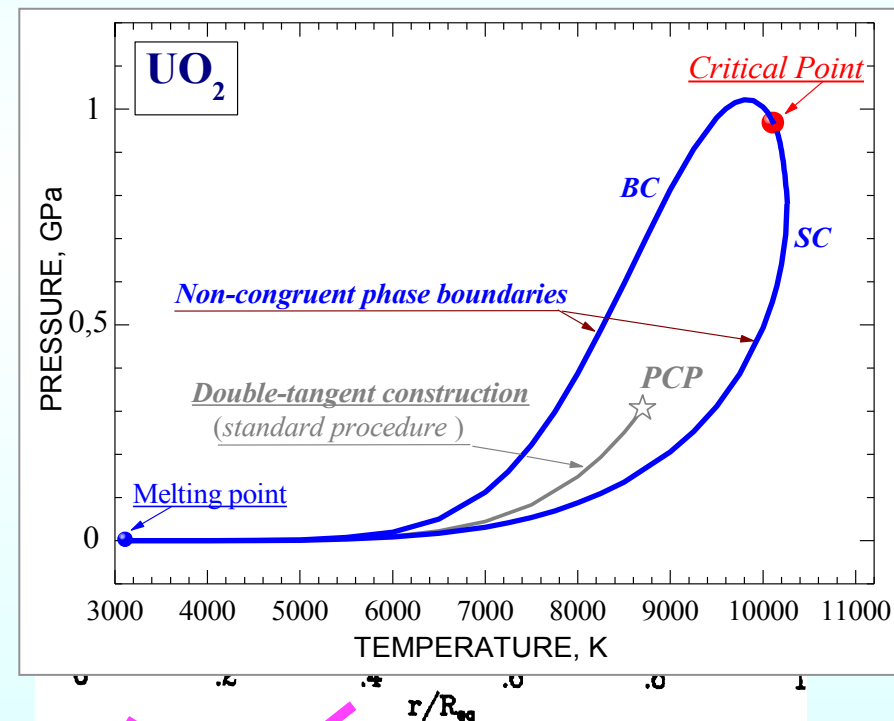
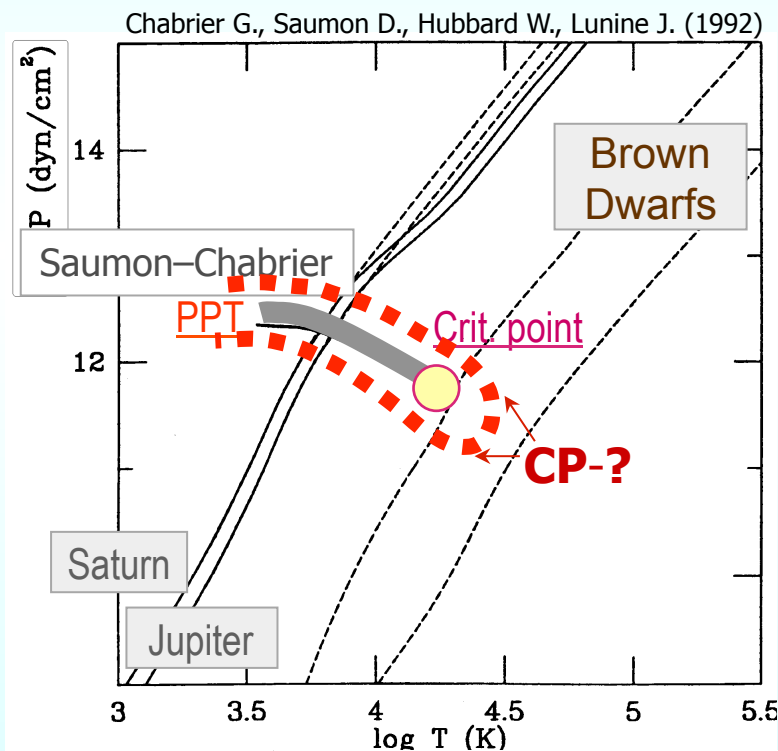


Fig. 1. Pressure and density profiles of optimized models of Jupiter (top panel) and Saturn (bottom panel), plotted as a function of mean radius. Discontinuities in the density clearly mark the boundaries of the four layers of the models: rocky, core, ice mantle, metallic and molecular

! Неконгруэнтный фазовый переход в недрах планет-гигантов приведет к различию в доле гелия в сосуществующих фазах !

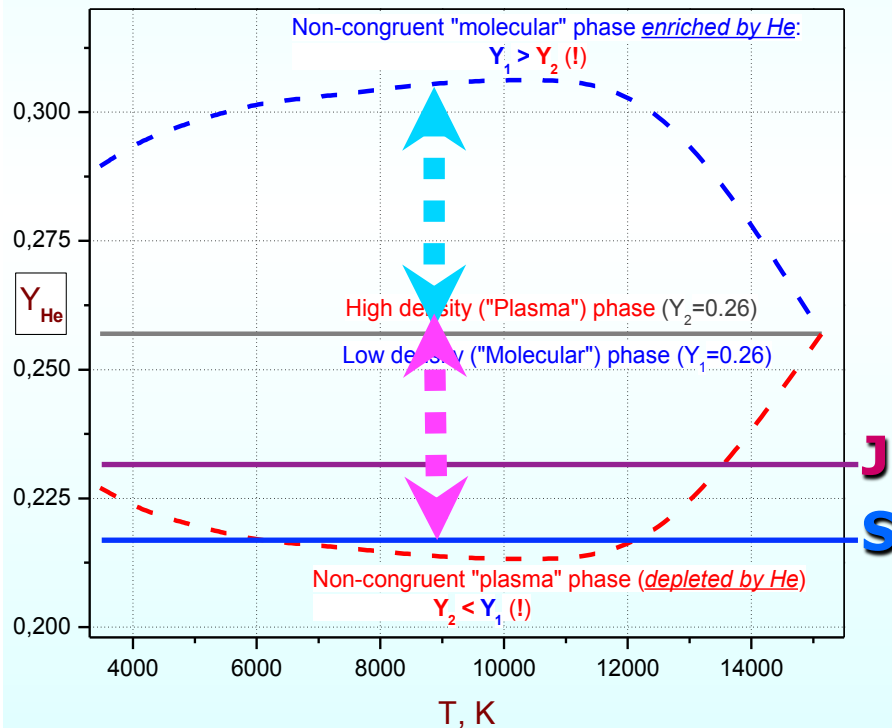


In cooperation with
A. Ukrainets (MIPT)

Оценка неконгруэнтности плазменного фазового перехода в H_2/He смеси в недрах планет-гигантов

Использован табулированный УРС с PPT в версии [Saumon, Chabrier and Van Horn (1995)]

Неконгруэнтность может привести к заметному различию доли гелия в сосуществующих фазах гипотетического плазменного фазового перехода в недрах планет-гигантов !



Phase Separation in Giant Planets:

Jonathan J. FORTNEY, William B. HUBBARD

Icarus, 164 (1) 2003

Atmospheric elemental abundances in Jupiter and Saturn
(mass fractions)

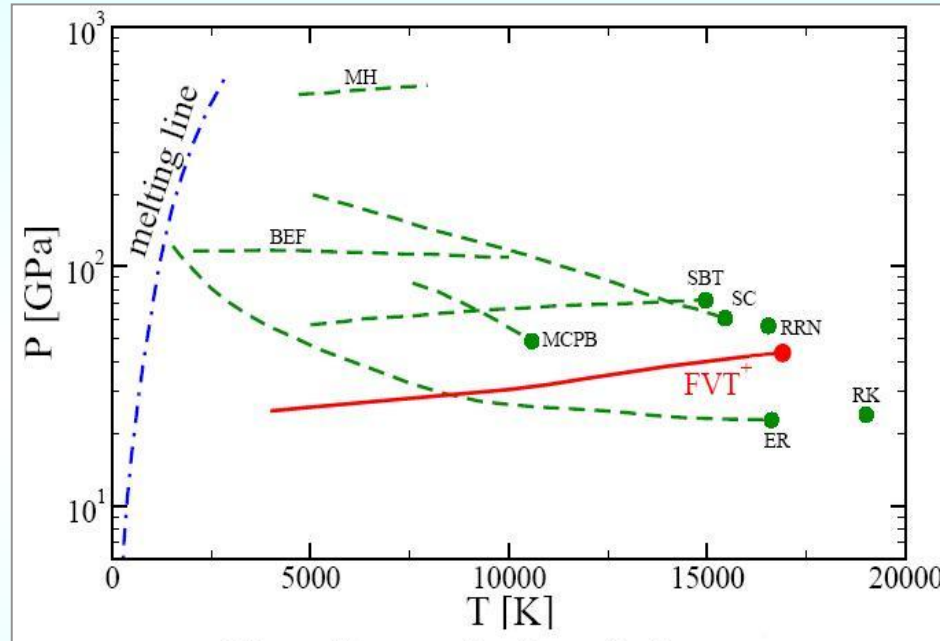
Element	SOLAR	JUPITER <i>Galileo</i>	SATURN <i>Voyager</i>	SATURN revised
H	0.736	0.742	0.92	0.76
He	0.249	0.231 ± 0.04	0.06 ± 0.05	0.215 ± 0.035

А. Украинец, И. Иосилевский / сб. "Физика вещества в экстремальных условиях", Ред. В.Фортов, Москва, ИПХФ РАН (2005) p.116. // сб. "Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны" (Харитоновские научные чтения) Саров, (2007) с. 248

Предсказания плазменных фазовых переходов

Модельные подходы (1970 – 2007)

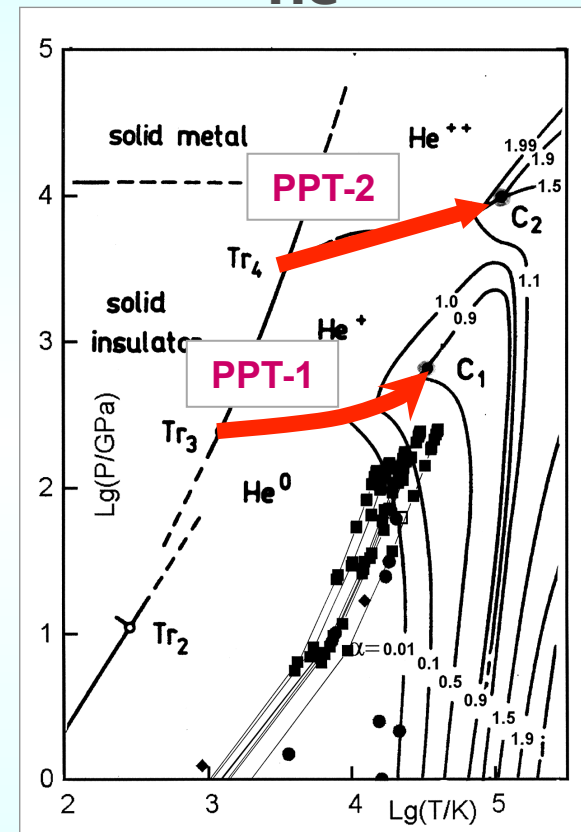
H



Варианты границ плазменного фазового перехода в водороде
(модельные подходы 1970 - 2007)

Holst B., Nettelmann N., Redmer R.,
Contrib. Plasma Phys. **47**, (2007)

He



Два отдельных плазменных перехода в гелии
(на 1^й и 2^й ионизации)

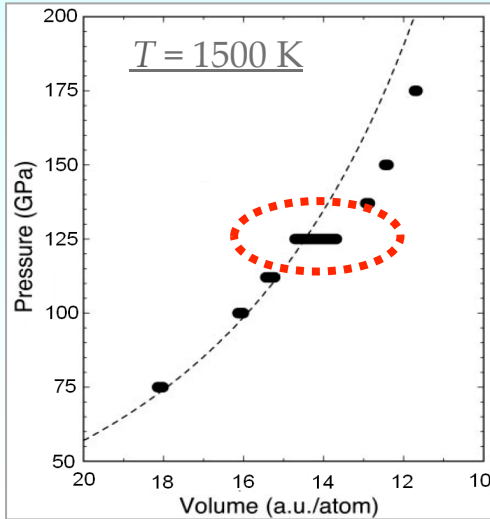
Ebeling, Foerster *et al.* (1991)

Ландау Л.Д. Зельдович Я.Б. *ЖЭТФ* **14** 32 (1944)

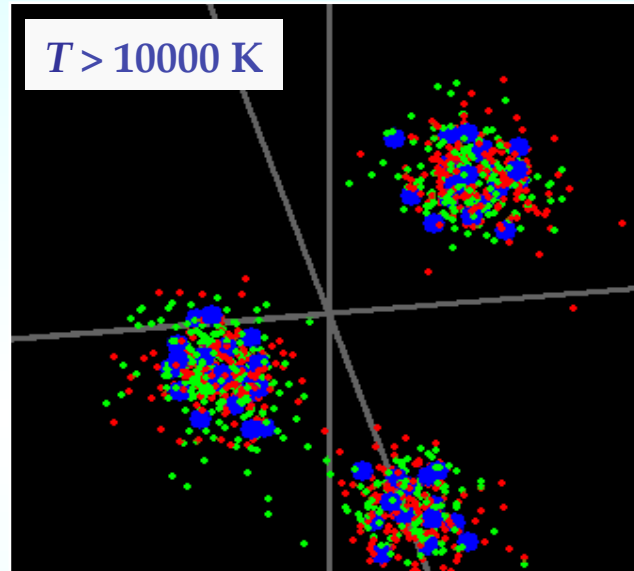
Норман Г.Э., Старостин А.Н. *ТВТ* (1968 - 1970)

Фазовый переход в плазме водорода уверенно предсказывается различными вариантами первопринципных подходов

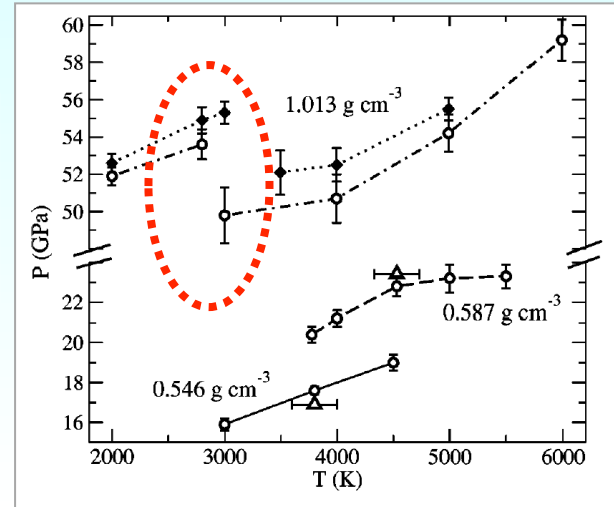
Quantum Numerical Simulations



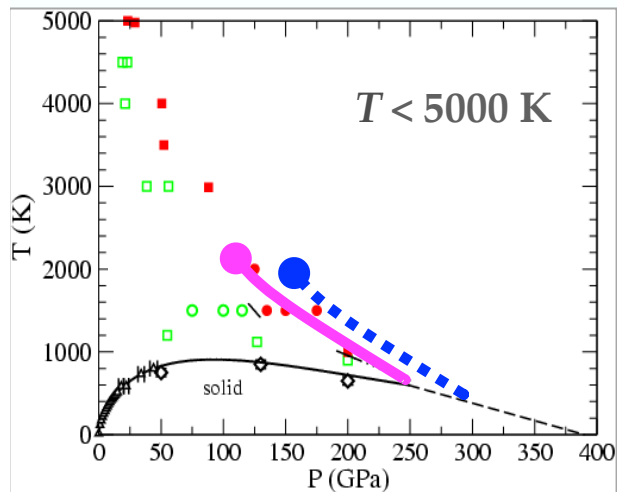
DFT + MD / Scandolo (2003)



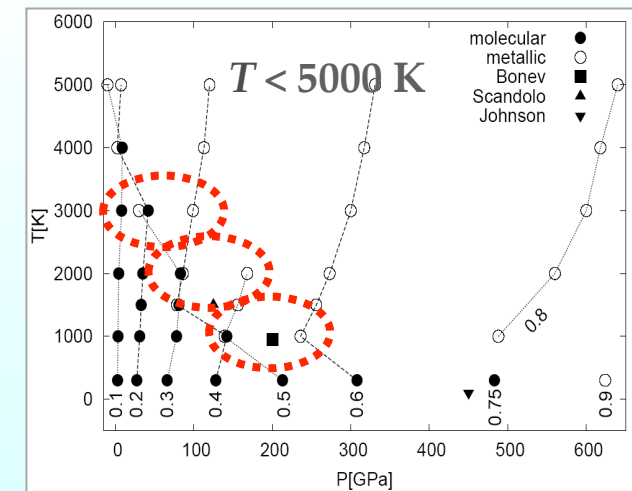
Phase Transition in Hydrogen Plasma
 V.Filinov, V.Fortov, M.Bonits, P.Levashov
 Письма ЖЭТФ 74 (2001)
 Phys. Lett. A 274 (2000)
 = «» =
 Path Integral Monte-Carlo



DFT + MD / Bonev, Militzer, Galli (2004)



DFT + MD / Bonev, Militzer, Galli.



Wave-Packets + MD
 Erlangen University, Phys.Rev.E (2007)

Квази-изоэнтропическое сжатие газообразного дейтерия до давлений 75-300 ГПа

Скачок плотности при изоэнтропическом сжатии интерпретируется как проявление диссоциативно - плазменного фазового перехода !

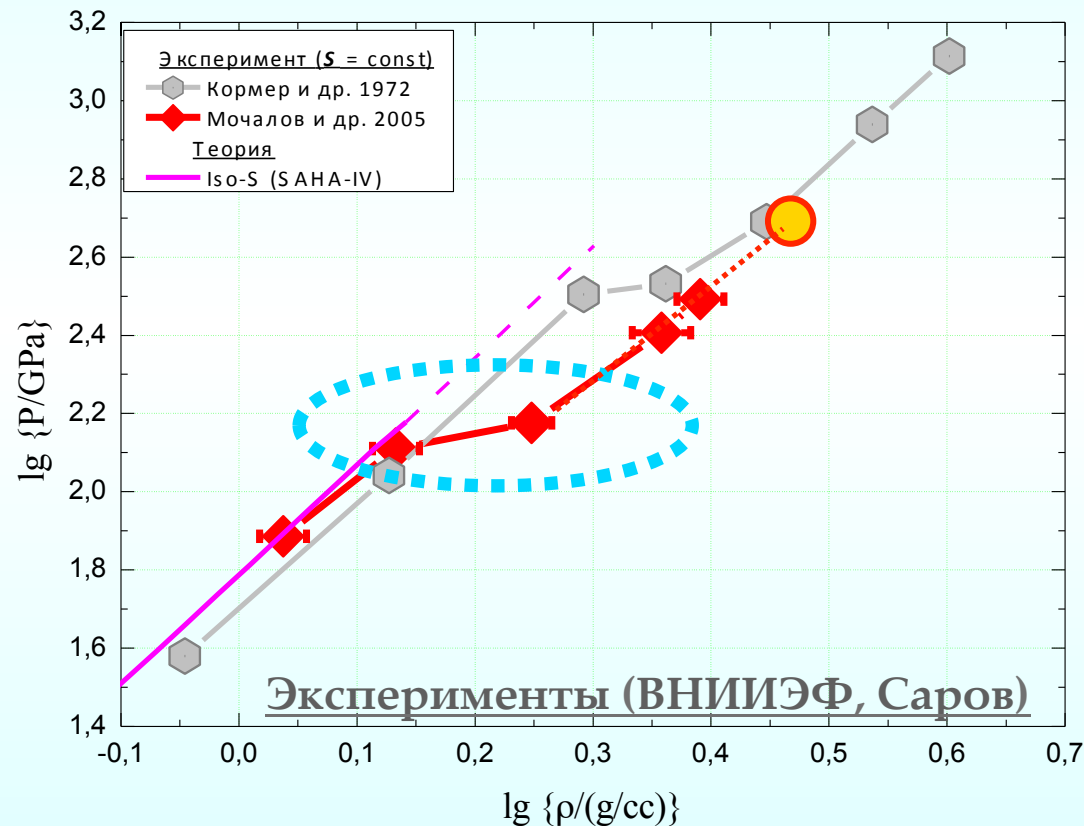


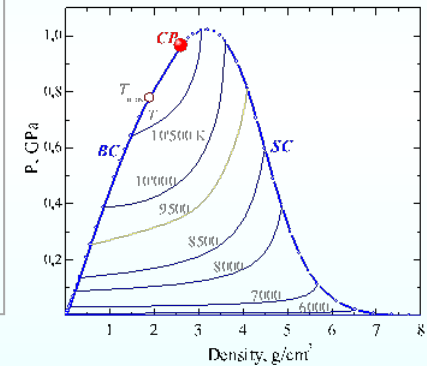
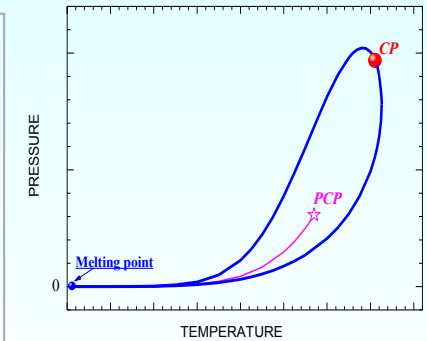
Рисунок из:
М. Мочалов
и др.
SCCS-2005,
Moscow

Fortov V.E., Ilkaev R.I., Arinin V.A., Burtzev V.V., Golubev V.A., Iosilevskiy I.L., Khrustalev V.V., Mikhailov A.L., Mochalov M.A., Ternovoi V.Ya., Zhernokletov M.V. // *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007)
Phase Transition in Strongly Non-ideal Deuterium Plasma, Generated by Quasi-isentropical Compression at Megabars

Hypothetical non-congruent phase transitions (*short list*)

Terrestrial applications:

- **Uranium- and Plutonium-bearing compounds:**
 - UO_2 , PuO_2 , UC , UN , ... etc.,
- **Metallic alloys:** (Li-K-Na,...etc.)
- **Oxides:** (SiO_2 ...etc.)
- **Hydrides** of metals (LiH... etc.)
- **Ionic liquids and molten salts:**
 - alkali halides (NaCl ... etc.), ammonium halides (NH_4Cl ... etc.)...
- **"Dusty" and Colloid plasmas:**
(Coulomb system of macro-ions $+Z$ and micro-ions: $+1, -1$)



Non-Congruence in Cosmic Matter:

- **Plasma and Dissociative Phase Transitions** in mixtures: H_2 / He / H_2O / NH_3 / CH_4
in **Giant Planets, Brown Dwarfs** and **Extra-Solar Planets**
- **Phase Transitions in White Dwarfs**
- **Phase Transitions in Neutron Stars**
- **Phase Transitions in "Strange" Stars** (quark-hadron transition ... etc.)

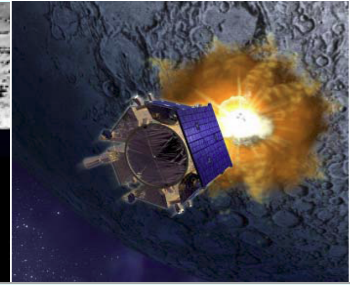
EMMI : Cosmic Matter in the Laboratory

The question is:

What kind of phase transition one can expect
in high- T _high- P complex plasma ?



Natural and artificial bombarding of lunar surface



Exploration of the Moon Continues!

LCROSS Lunar CRater Observation and Sensing Satellite

Launch – June 18, 2009 // Impact – 9 October 2009 // Impact velocity ~ 9'000 km/h ⇔
⇔ Impact plume ~ 50 km high

What kind of phase transition one can expect in high- T _high- P complex plasma?

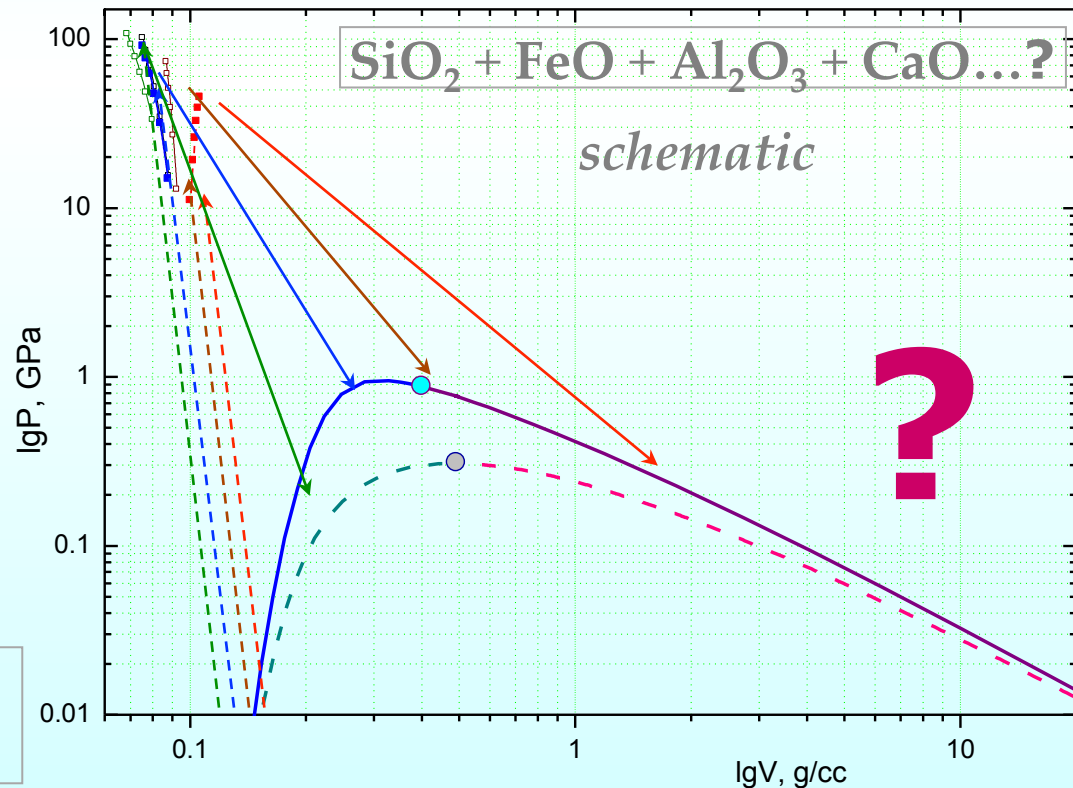


$kT \sim eV$ & $P \sim GPa$

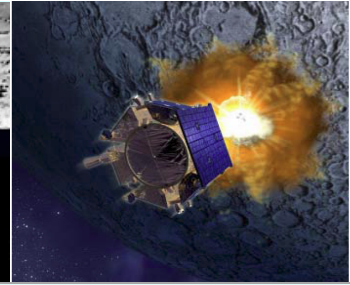
The question is open

1st Stage – strong shock compression

2nd Stage – free quasi-isentropic expansion



И.Иосилевский, А.Соловьев, В.Грязнов,
Неконгруэнтное испарение в высокотемпературном
диоксиде кремния (SiO₂) (в работе)

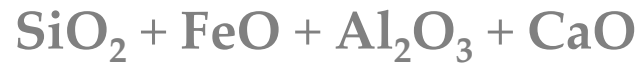


Exploration of the Moon Continues!

LCROSS Lunar CRater Observation and Sensing Satellite

Launch – June 18, 2009 // Impact – 9 October 2009 // Impact velocity ~ 9'000 km/h ⇔
Impact plume ~ 50 km high

What kind of phase transition
one can expect in high- T _high- P
complex plasma?

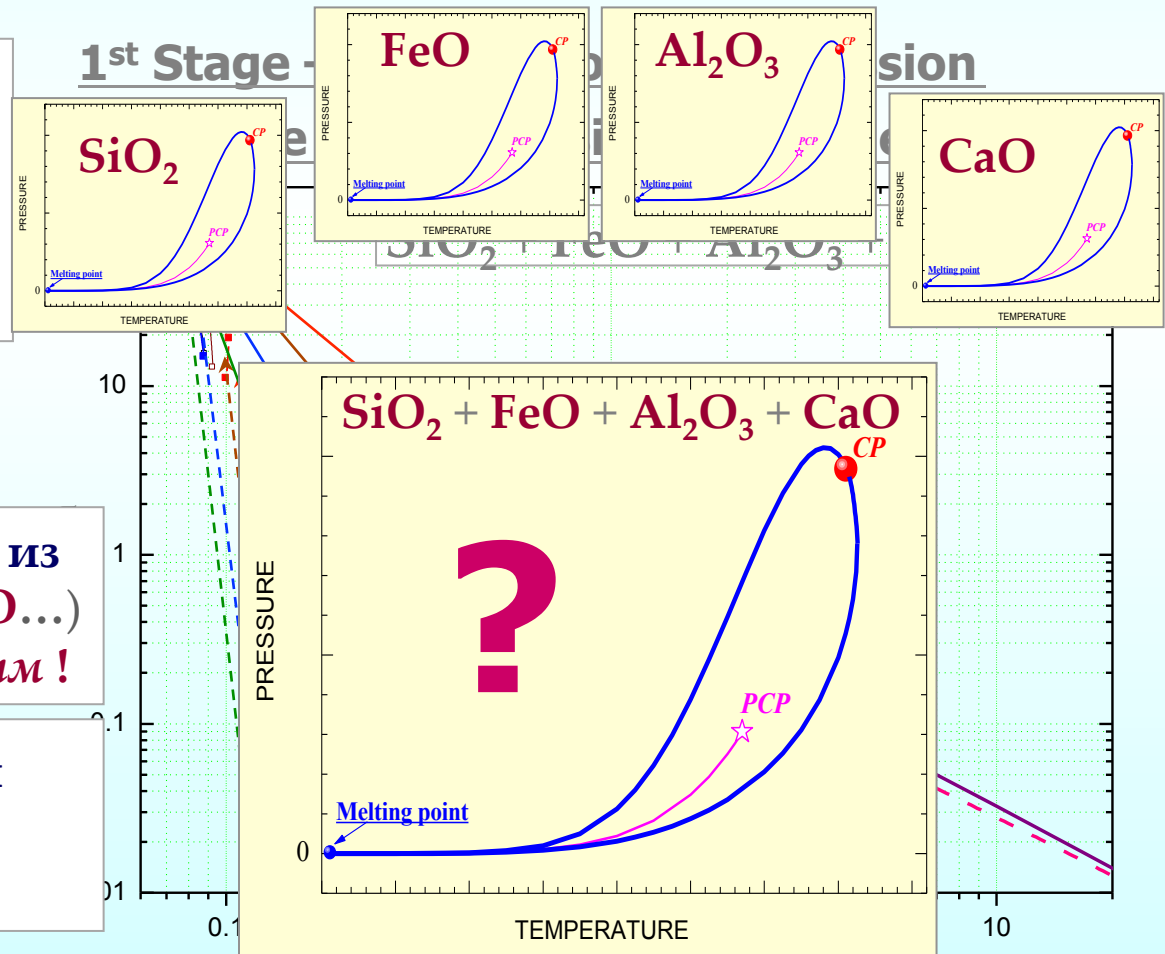


$kT \sim eV$ & $P \sim GPa$

NB!

Фазовый переход в каждом из
оксидов (SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO ...)
должен быть *неконгруэнтным!*

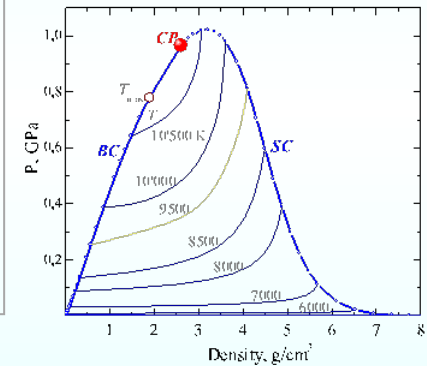
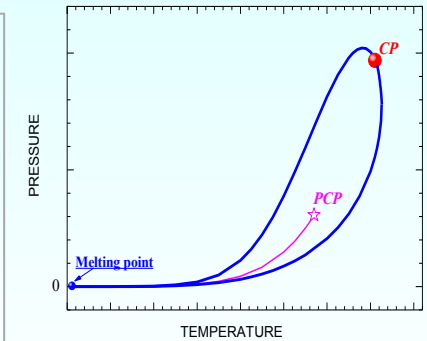
Фазовый переход в смеси
тем более должен быть
неконгруэнтным!



Hypothetical non-congruent phase transitions (*short list*)

Terrestrial applications:

- **Uranium- and Plutonium-bearing compounds:**
 - UO_2 , PuO_2 , UC , UN , ... etc.,
- **Metallic alloys:** (Li-K-Na,...etc.)
- **Oxides:** (SiO_2 ...etc.)
- **Hydrides** of metals (LiH... etc.)
- **Ionic liquids and molten salts:**
 - alkali halides (NaCl ... etc.) ...
- **"Dusty" and Colloid plasmas:**
(Coulomb system of macro-ions $+Z$ and micro-ions: $+1, -1$)



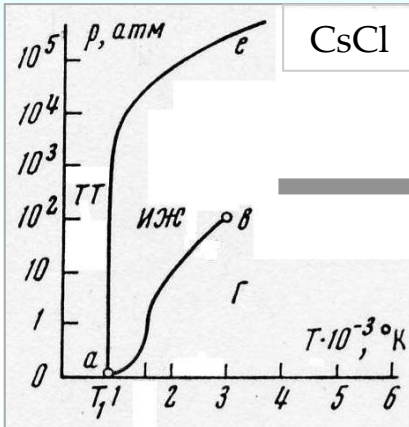
Non-Congruence in Cosmic Matter:

- **Plasma and Dissociative Phase Transitions** in mixtures: H_2 / He / H_2O / NH_3 / CH_4
in **Giant Planets, Brown Dwarfs and Extra-Solar Planets**
- **Phase Transitions in White Dwarfs**
- **Phase Transitions in Neutron Stars**
- **Phase Transitions in "Strange" Stars** (quark-hadron transition ... etc.)

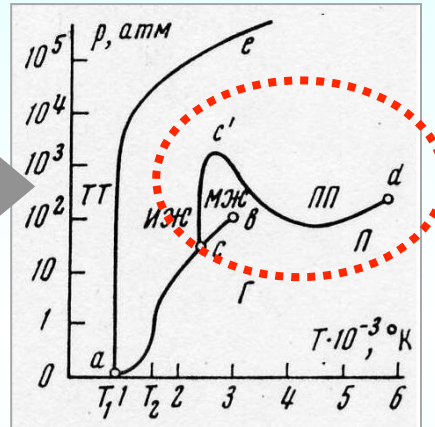
Неконгруэнтность гипотетического “плазменного” фазового перехода в расплавах солей

Зейгарник В, Кобзев Г., Куриленков Ю., Норман Г. ТВТ 10 (1972)

“Обычные” фазовые переходы

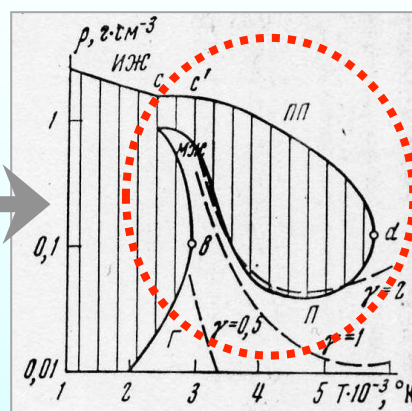
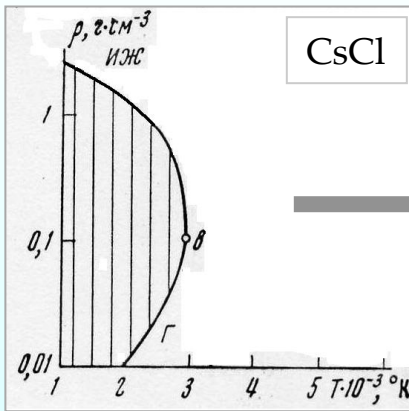
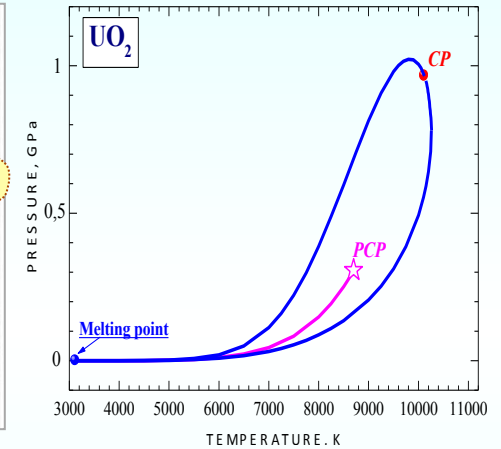
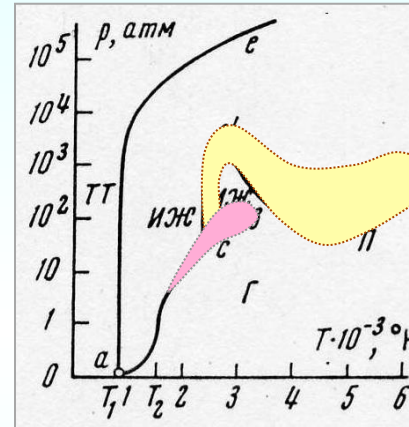


“Плазменный” фазовый переход



Основное утверждение:

Любой фазовый переход в системе из **двух и более химических элементов** должен быть **неконгруэнтным**



Фазовый переход газ-жидкость в CsCl должен быть **неконгруэнтным** -

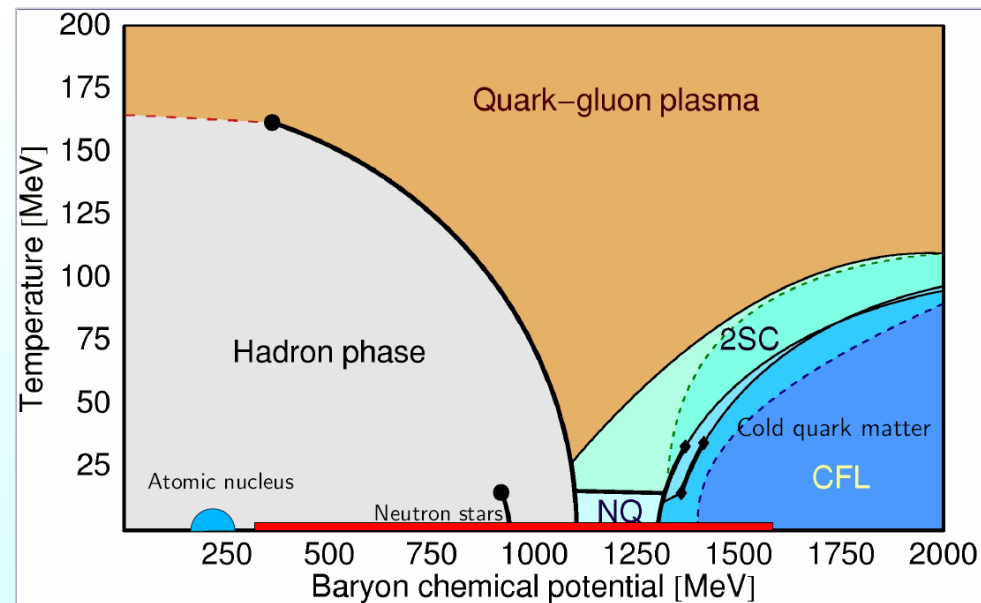
Гипотетический “плазменный ФП” в CsCl тем более должен быть **неконгруэнтным** -

Рис. 1. Диаграмма состояния $P - T$ для CsCl

a, b, c, d — тройные и критические точки; однородные фазы: ТТ — твердое тело; Г — газ, ИЖ — ионная жидкость; МЖ — молекулярная жидкость; П — плазма. ПП — плотная плазма. T_1 — температура плавления;

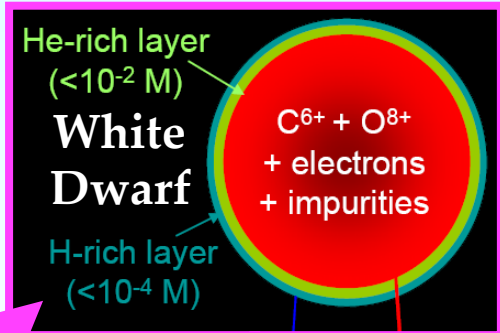
(discussion)

Неконгруэнтность фазовых переходов в компактных звездах и взрывах сверхновых

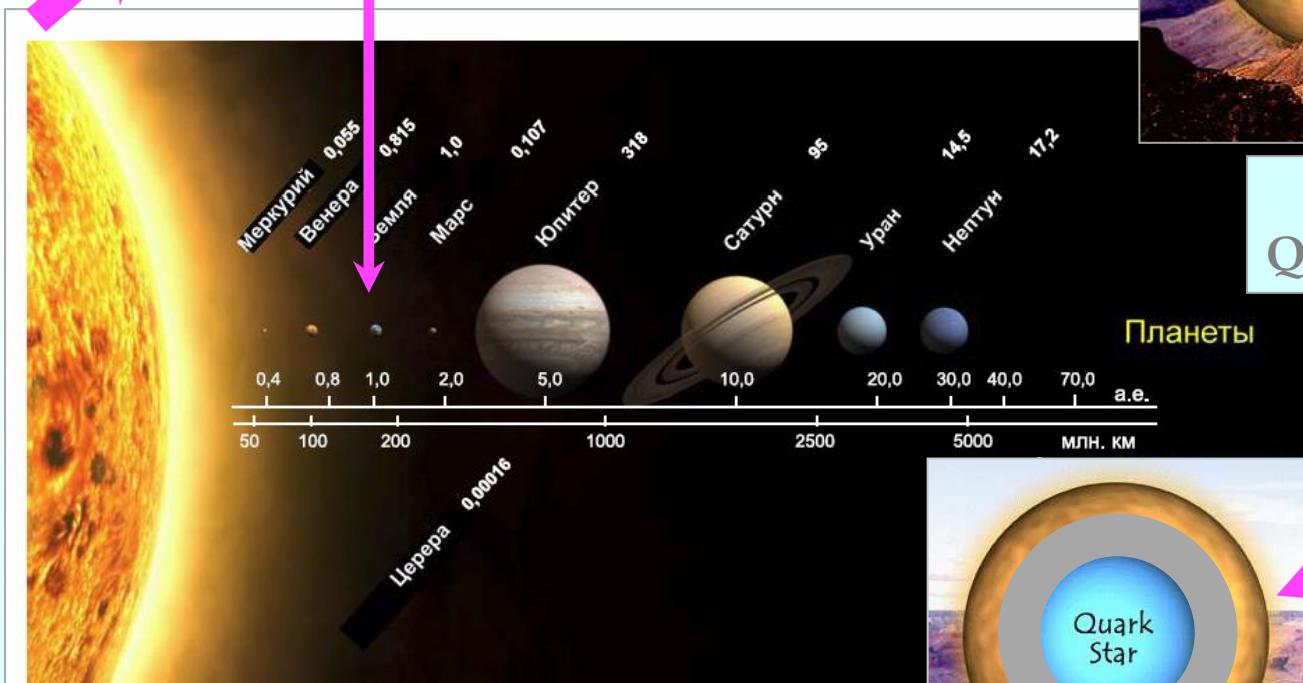
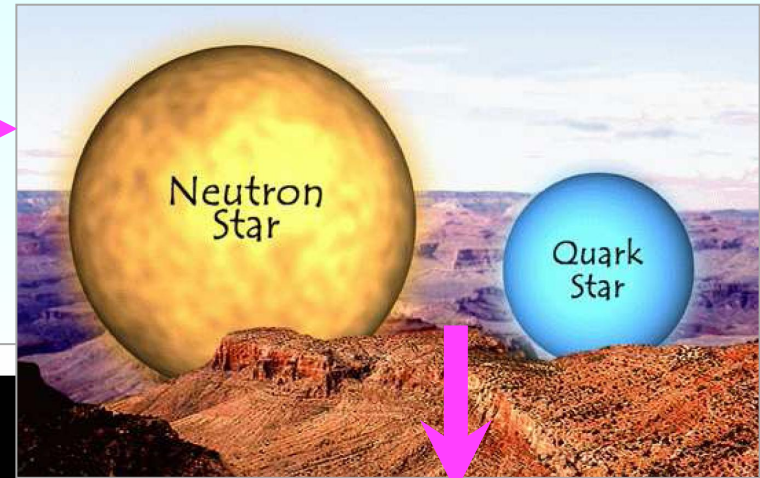


Компактные звезды

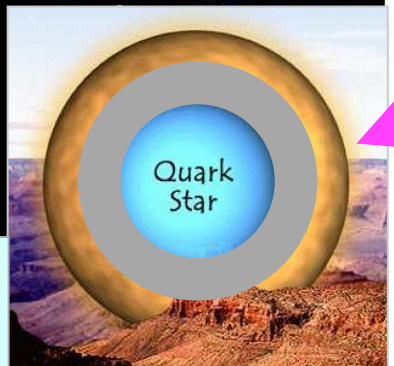
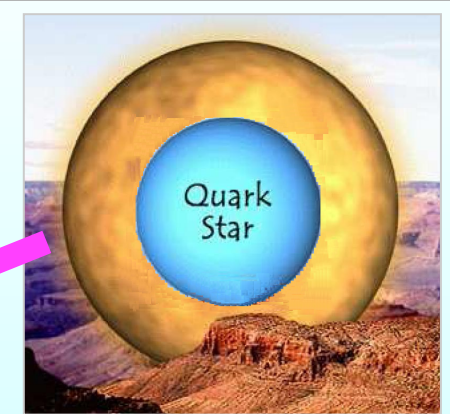
Белые карлики, Нейтронные звезды, "Странные" звезды, Гибридные звезды



Neutron and "Strange" Stars



Hybrid Stars
Quark core + Hadron crust

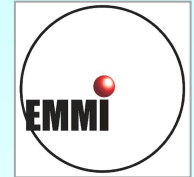


Hybrid Stars - II
Quark core + Hadron crust + Mixed phase

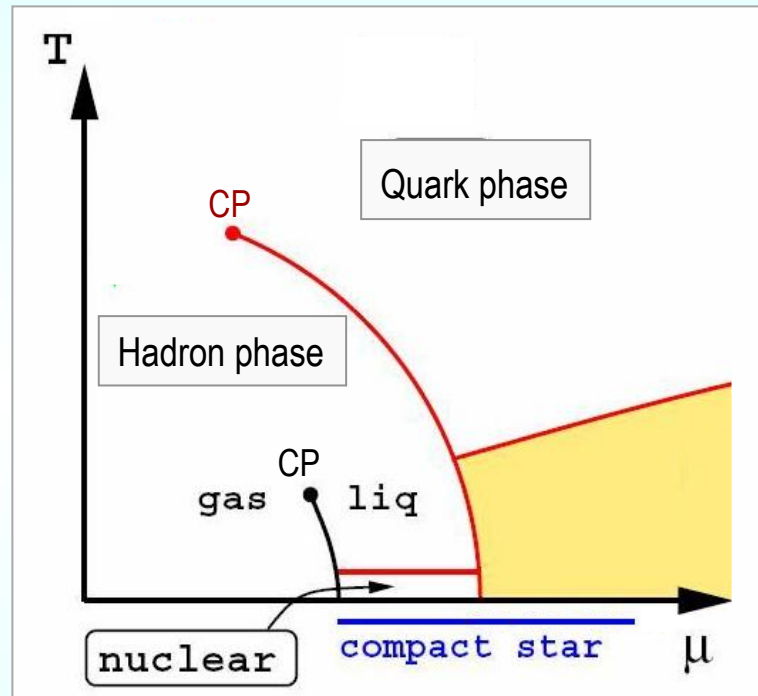
|← R ~ 10 km →|



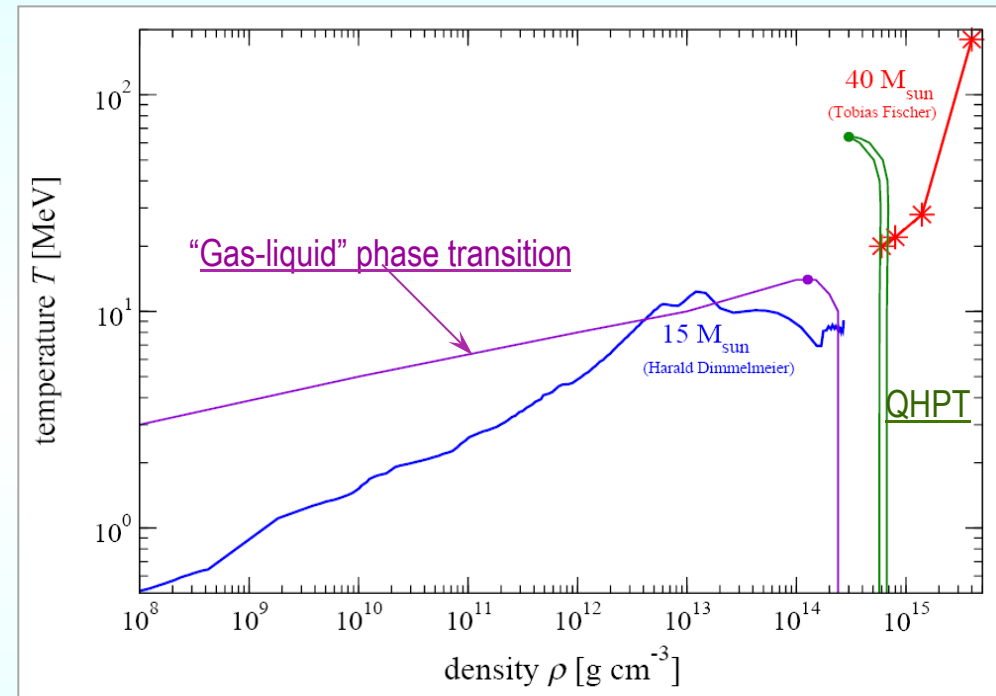
Неконгруэнтность фазовых переходов в компактных звездах и взрывах сверхновых (discussion)



$T - \mu$ phase diagram



Supernova collapse in the phase diagram



- "Газ-жидкость" фаз. переход
- Кварк-адронный фаз. переход

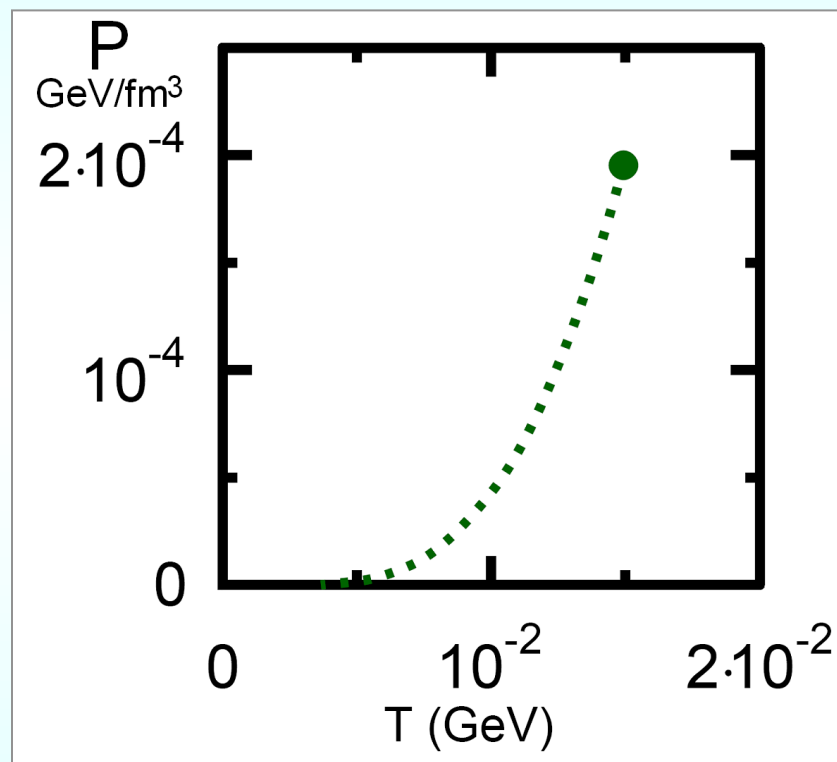
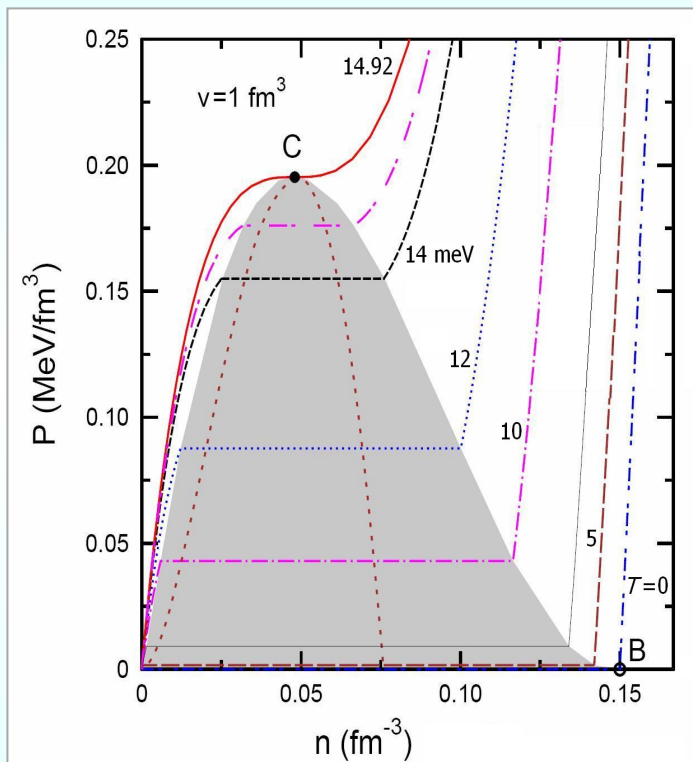
(after D.Blaschke, "Extreme Matter", Elbrus-2010)
(QHPT – кварк-адронный фазовый переход)

ФП "газ-жидкость" в ядерной материи "низкой плотности"

Простейшая модель

(Satarov L., Dmitriev M., Mishustin I., Phys. At. Nucl. (2009))

Симметричная система: $p + n + N(A, Z)$ // Равновесие: $N(A, Z) = Zp + (A - Z)n$

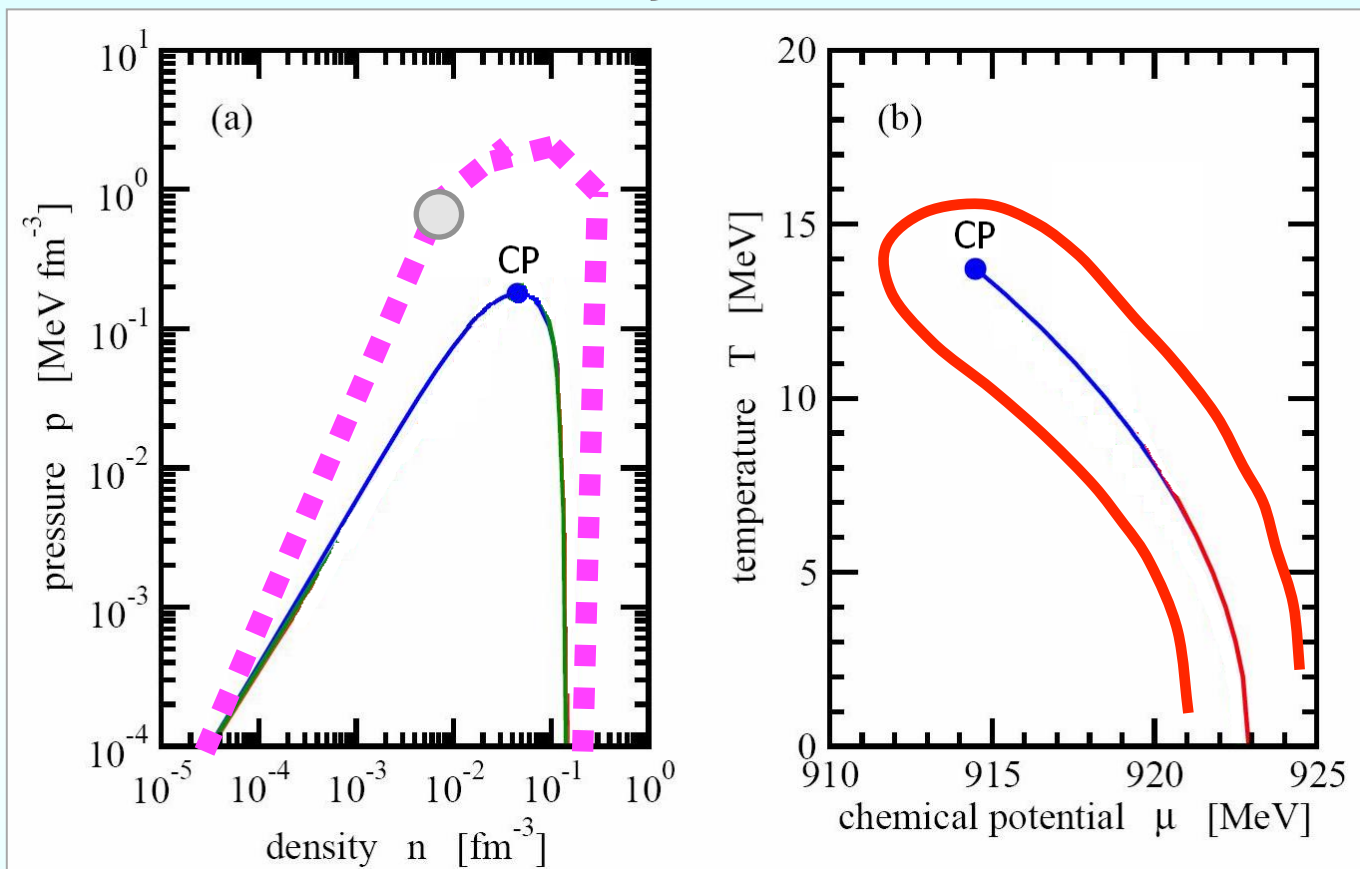


Фазовая диаграмма симметричной p - n - $N(A, Z)$ ядерной материи

"Обычный" (Ван дер Ваальсов) переход типа газ-жидкость
(никакой неконгруэнтности!)

ФП "газ-жидкость" в ядерной материи "низкой плотности"

(обсуждение)



S. Typel, G. Röpke, D. Blaschke et al. *Phys. Rev. C*, **81** (2010)

Система: $p + n + N(A, Z)$ // Равновесие: $N(A, Z) = Zp + (A - Z)n$ // Нет электронов // Нет кулоновских эффектов \Leftrightarrow Это двумерная система $\{p + n\}$ (эквивалент смеси U+O) !

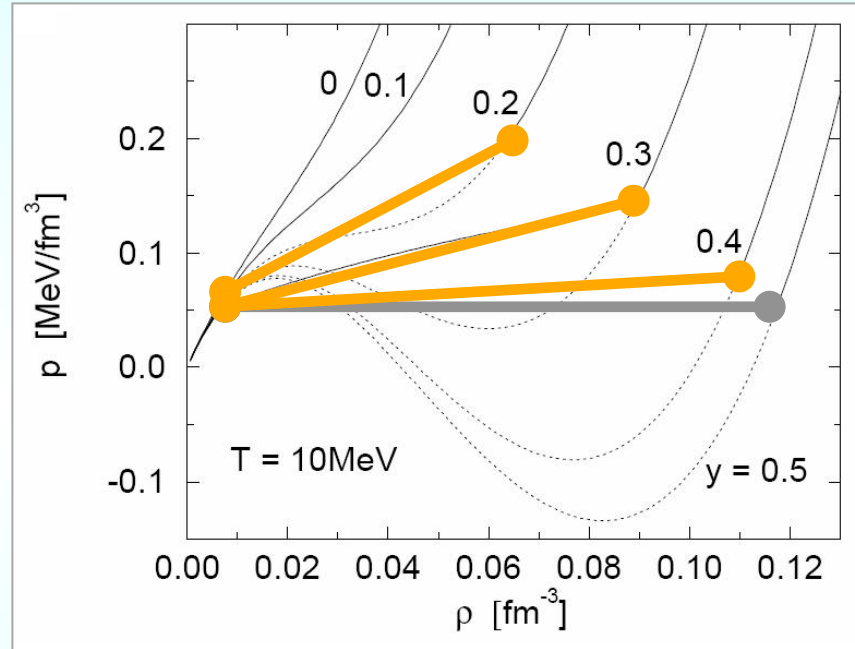


Фазовый переход должен быть неконгруэнтным !

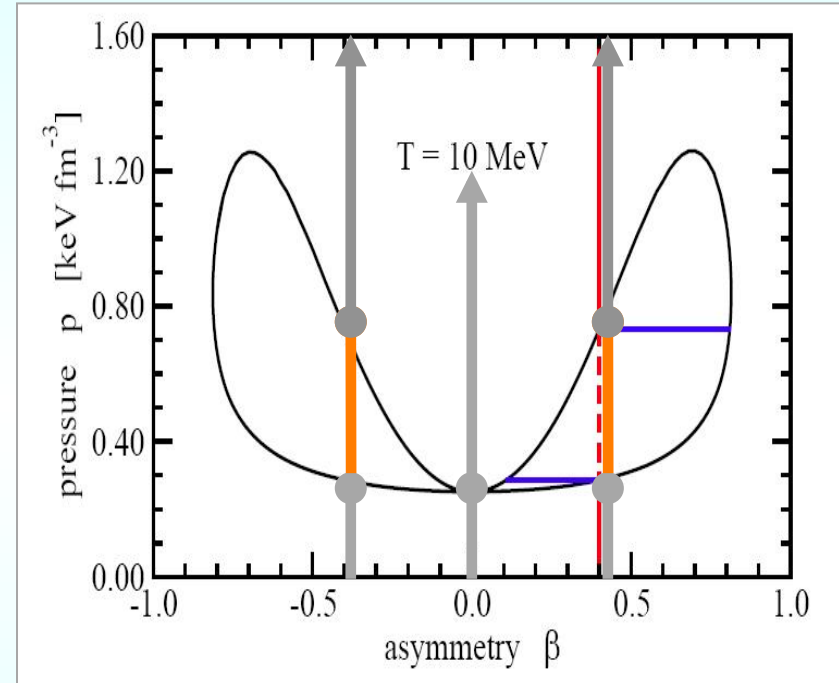


ФП “газ-жидкость” в несимметричной ядерной материи “низкой плотности”

(известный факт)



Muller H., Serot B., *Phys. Rev. C* **52** (1995)
arXiv: nucl-th/9505013



(after S. Typel, HIC for FAIR, Prerow-2009)

Фазовый переход в **не-симметричной** p - n - $N(A, Z)$ ядерной материи **неконгруэнтный** !

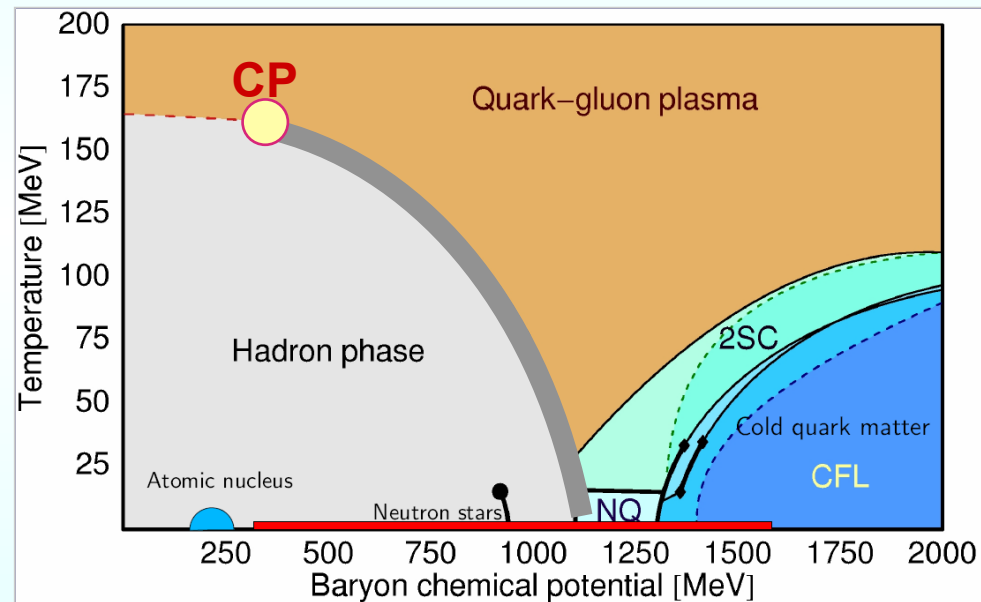
Фазовый переход в **симметричной** p - n - $N(A, Z)$ системе – **конгруэнтный** (азеотропа)!

I. Iosilevskiy, S. Typel *et al.* *Non-congruence of “gas-liquid” phase transition in asymmetric nuclear matter* (in progress)

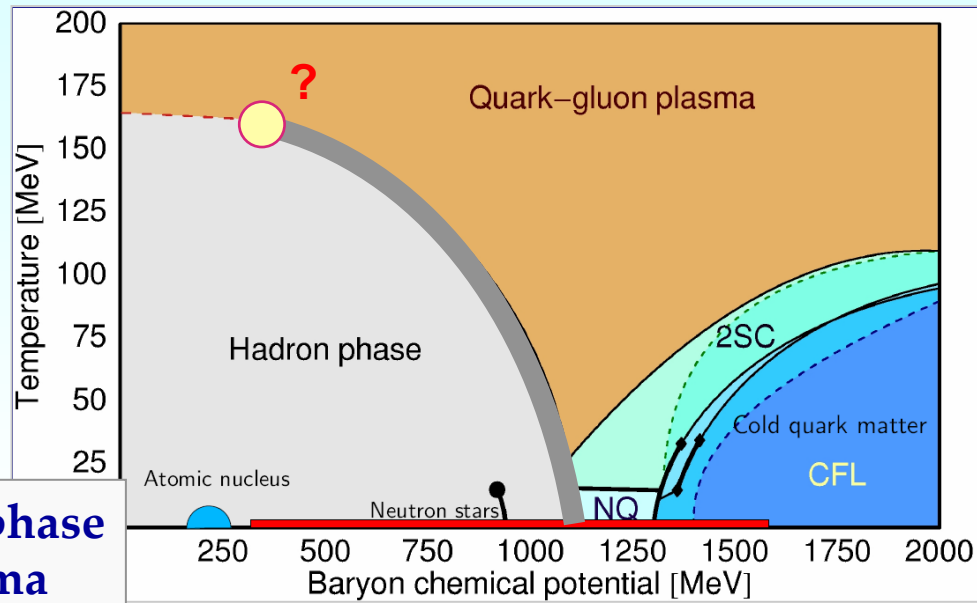
(*) EOS – Typel S., Ropke G., Klahn T., Blaschke D. and Wolter H., *Phys. Rev. C*, **81**, 015803 (2010)

(*discussion*)

Кварк-адронный фазовый переход



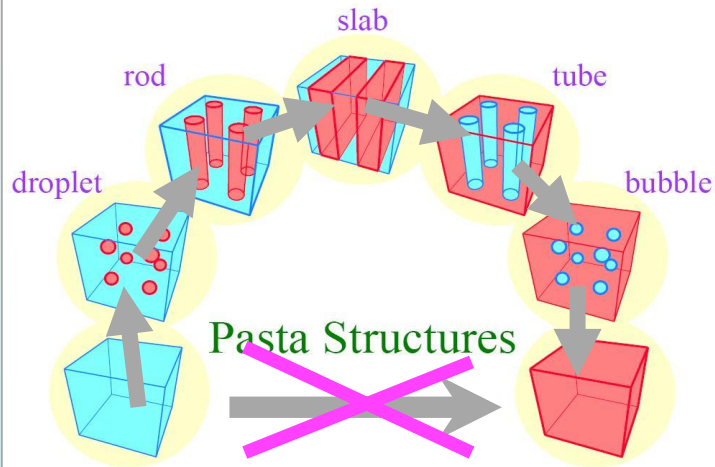
Гипотетический кварк-адронный фазовый переход КОНГРУЭНТНЫЙ или НЕКОНГРУЭНТНЫЙ ?



Structured mixed phase
 ("pasta") scenario
 ⇔
 Sequence of five
 mini-phase transitions !

Uniform (hadrons) →
 → Drops → Rods →
 → Slabs → Bubbles →
 → Uniform (quarks)

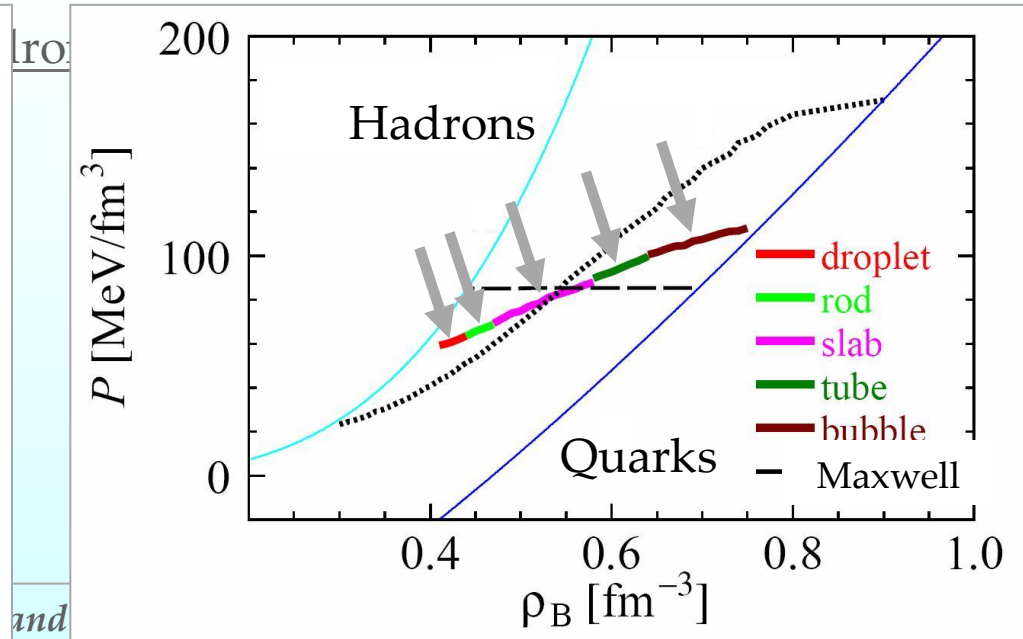
Structured mixed phase
 ⇔ "Pasta" plasma



Schematic picture of pasta structures. Phase transition from blue phase (left-bottom) to red phase (right-bottom) is considered.

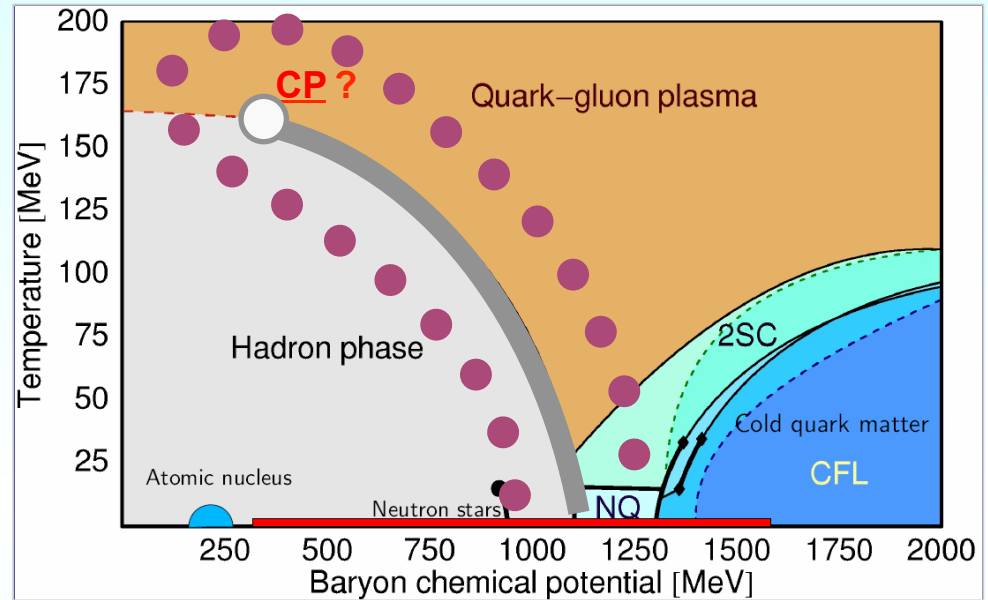
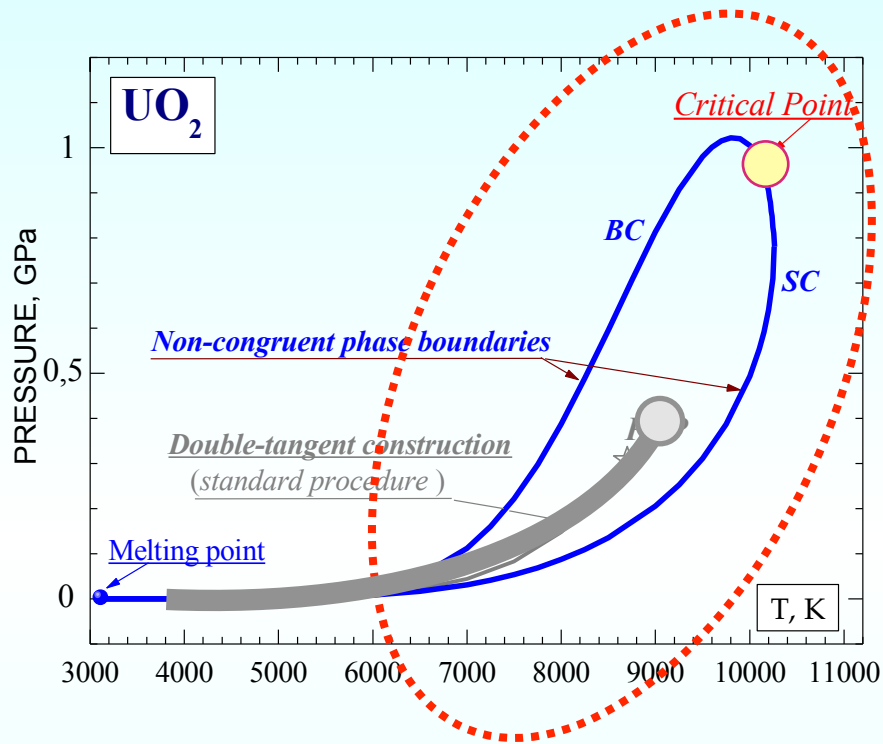
Pasta structures in compact stars
 /arXiv:nucl-th/0605075v2 /2006/

Maruyama T., Tatsumi T., Endo T., Chiba S.





and

Гипотетический кварк-адронный фазовый переход КОНГРУЭНТНЫЙ или НЕКОНГРУЭНТНЫЙ ?



Фазовая диаграмма кварк-адронной системы

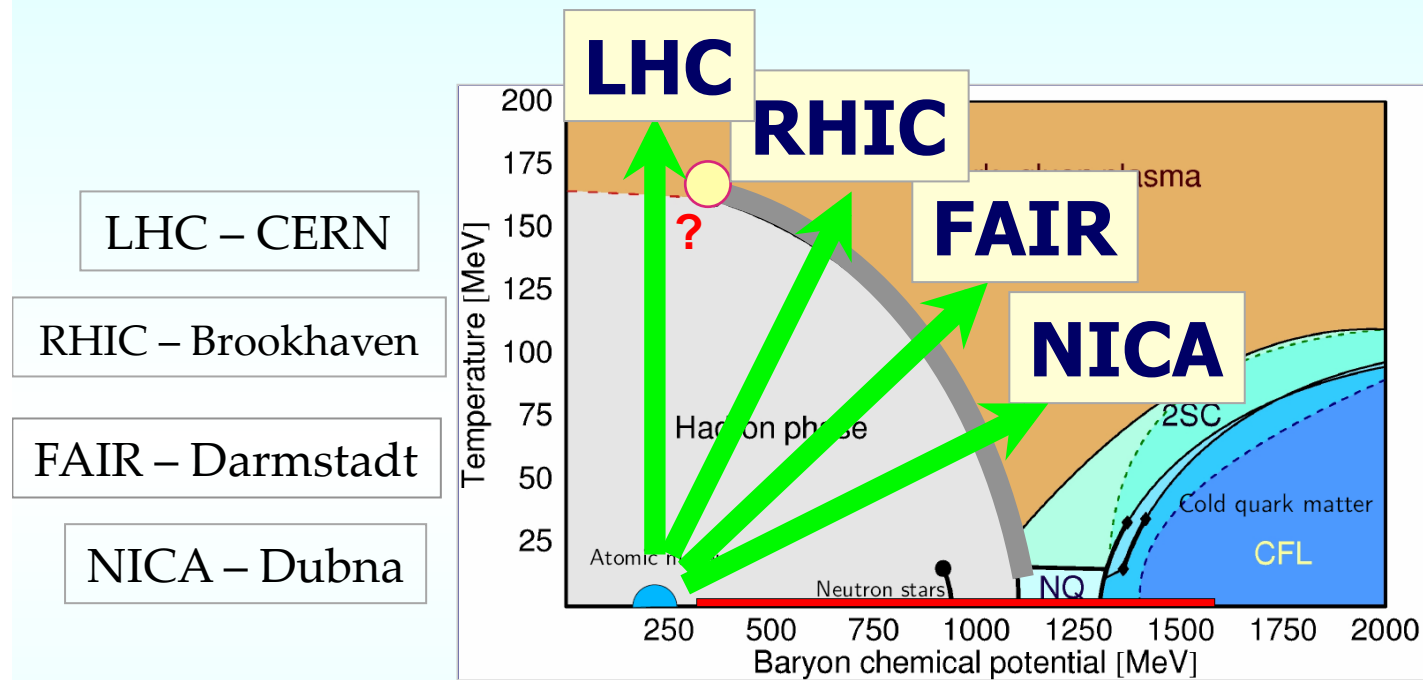


-  - Forced-congruent phase transition
-  - Non-congruent phase transition

Iosilevskiy I. // Int.Conf. "Physics of Neutron Stars", St.-Pb. Russia, 2008 // CPOD-2010, Dubna, Russia, 2010 //

M. Hempel, V. Dexheimer, I. Iosilevskiy, // On non-congruence of quark-hadron phase transition (in progress)
P. Levai, I. Iosilevskiy, et al. // Non-congruent Q-H phase transition (in progress)

Фазовые переходы при ультравысоких плотностях и энергиях



- LHC – CERN
- RHIC – Brookhaven
- FAIR – Darmstadt
- NICA – Dubna

Quark-Hadron Phase Diagram

Проблема неконгруэнтности кварк-адронного фазового перехода актуальна для интерпретации результатов экспериментов на супер-коллайдерах!

Заключение *и* Перспективы

- **Неконгруэнтность** – это достаточно **общая форма** фазовых переходов в земных и космических приложениях

- **Неконгруэнтность** – это достаточно **универсальная форма** фазовых переходов в комплексных системах

- **Неконгруэнтность** может успешно исследоваться различными **экспериментальными** методами (*поверхностный лазерный нагрев и масс-спектроскопия продуктов испарения, сильные ударные волны, тяжелоионный нагрев и др.*)

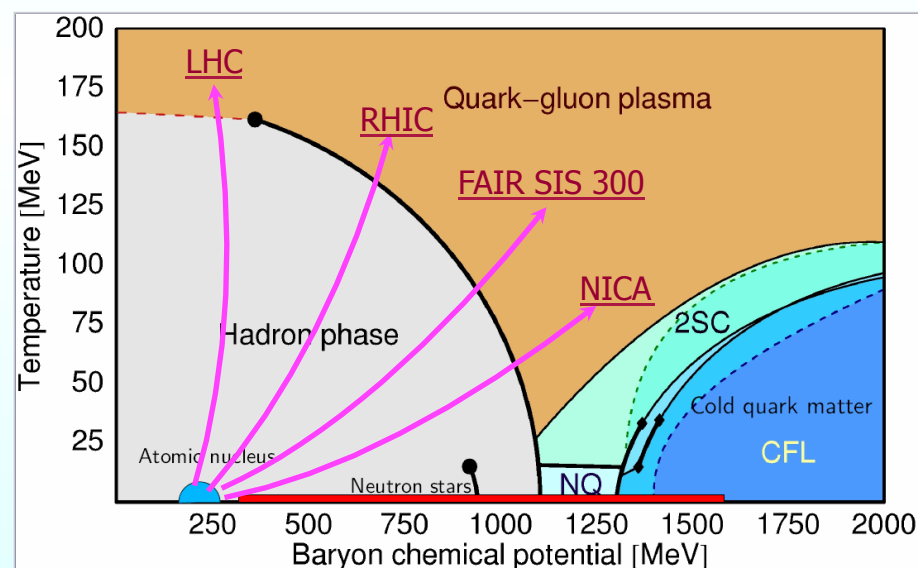
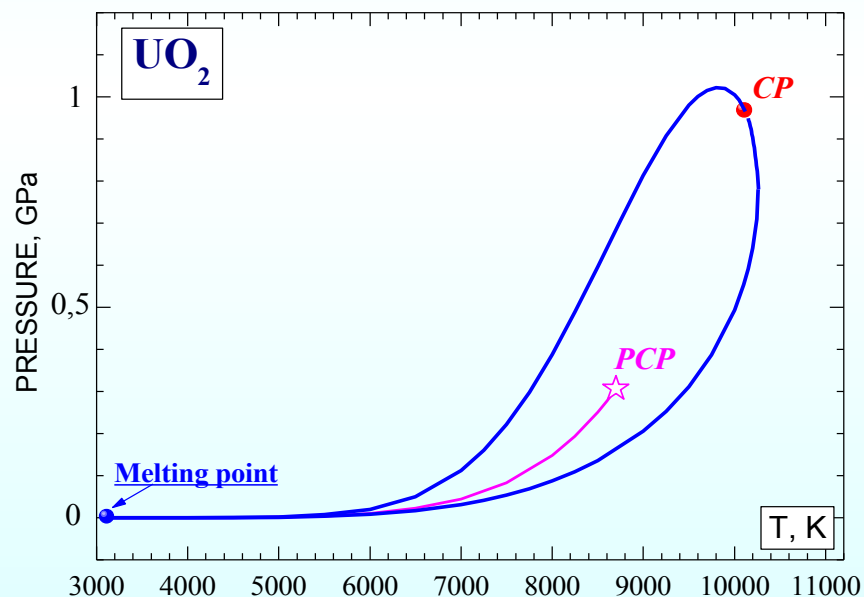
- **Неконгруэнтность** фазовых переходов может успешно исследоваться в рамках различных **теоретических** подходов (*модельные подходы, расчеты "из первых принципов" (прямое численное моделирование, DFT/MD, PIMC, WP/MD...) и др...*)

- Учет эффектов **неконгруэнтности** фазовых переходов может **существенно сказаться** на результатах теоретических расчетов во многих важных **прикладных задачах** (*проблема безопасности ядерных реакторов, физика планет-гигантов и компактных звезд, динамика разлета продуктов высокоэнергетических столкновений ионов в супер-коллайдерах и др...*)



Non-Congruent Phase Transitions in Cosmic Matter and Laboratory

Thank you!



Support: INTAS 93-66 // CRDF № MO-011-0 // ISTC 3755 // RFBR 06-08-01166,
RAS Scientific Programs:
 “Physics of Extreme States of Matter” and “Physics of Compressed Matter and Interiors of Planets”
Extreme Matter Institute - EMMI

Уравнение состояния и неконгруэнтное испарение диоксида урана

Сотрудничество

Виктор Грязнов (*Россия*)

Евгений Якуб (*Украина*)

Александр Семенов (*Россия*)

Владимир Юнгман (=“=)

Лев Горохов (=“=)

Игорь Ломоносов (=“=)

Михаил Шейндлин (=“=)

Михаил Брыкин (=“=)

Андрей Башарин (=“=)

Михаил Баско (=“=)

Михаил Жерноклетов (=“=)

Михаил Мочалов (=“=)

Александр Медведев (=“=)

Темур Салехов (*Узбекистан*)

Claudio Ronchi (*JRC, Karlsruhe*)

Gerard J. Hyland (*Warwick, UK*)

Координация и руководство

Владимир Фортов (*Россия*)

Claudio Ronchi (*Germany*)

Борис Шарков (*Россия*)

RAS Scientific Program:

“Physics of Extreme States of Matter”

MIPT Research & Educational Center

“High Energy Density Physics”