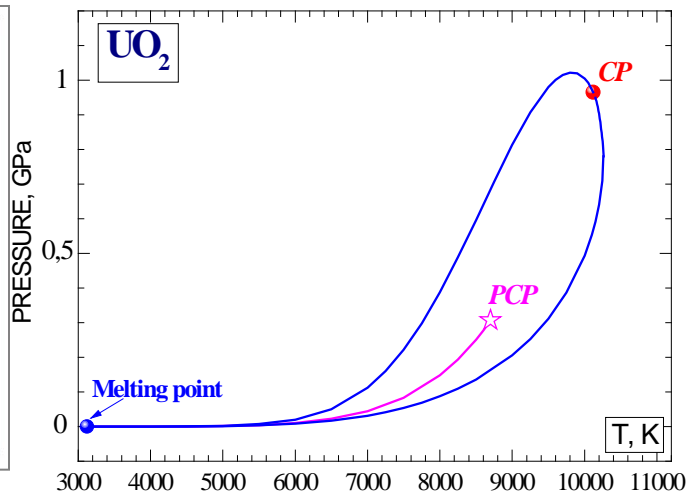
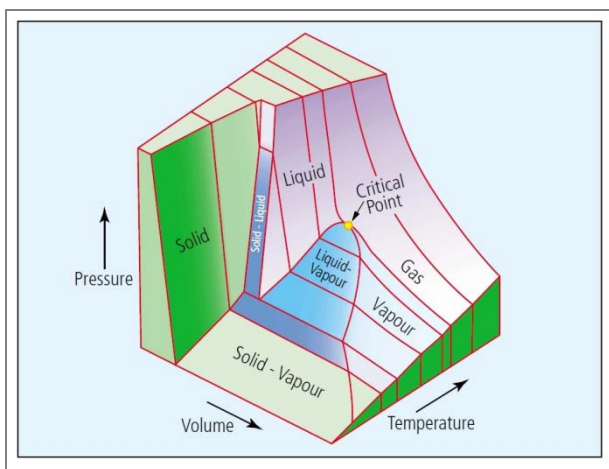


## Неконгруэнтные фазовые переходы

в земных и космических приложениях



И.Л. Иосилевский, В.К. Грязнов

Объединенный Институт Высоких Температур РАН  
Московский физико-технический институт  
Институт Проблем Химической Физики РАН



## Неконгруэнтный фазовый переход

Неконгруэнтный (или *инконгруэнтный*) ФП -  
- **это** когда сосуществующие фазы имеют  
*разный химический состав !*

Актуально для всех систем  
из *двух* (или более) *химических элементов!*

Например, в физике газовых планет:

- это смесь  $\text{H}_2 + \text{He}$  с высокотемпературными  
продуктами разложения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...

Например, в физике землеподобных планет:

- это смесь высокотемпературных продуктов  
разложения -  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  ... *etc*

## **NB!!** - Теплофизические Свойства

*Термодинамика, перенос, оптика и фазовые превращения...*

Смеси:

**U + H + Li + K + Na + ...**

Давления:

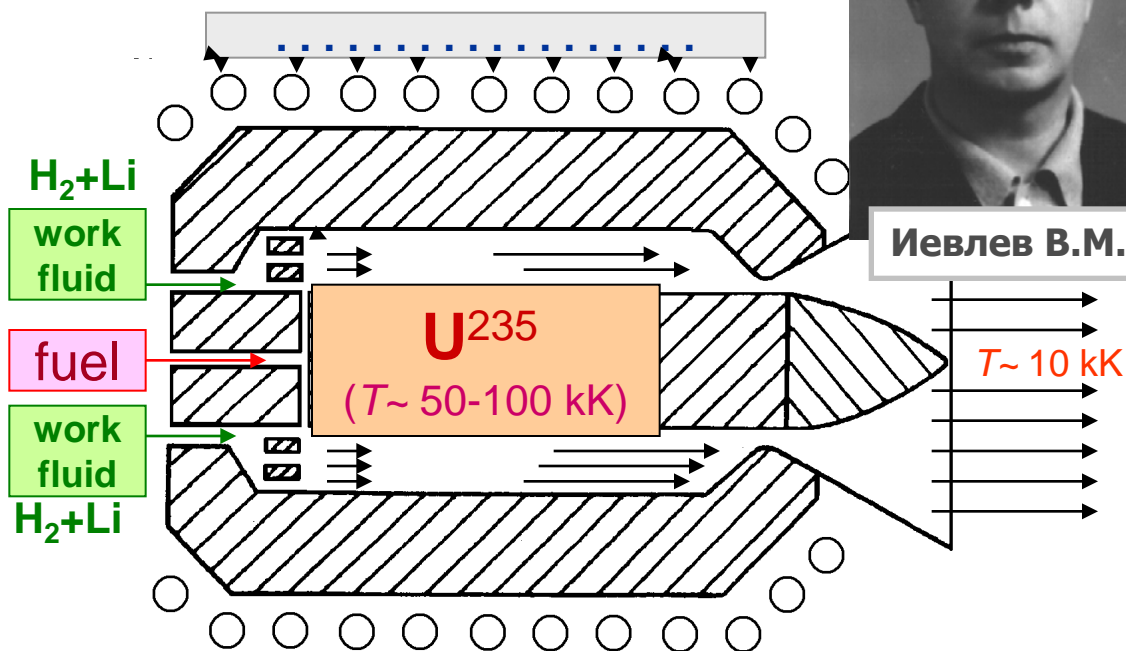
$P \sim 1 \leftrightarrow 1000$  бар

Температуры:

$T \sim 1 \leftrightarrow 100$  кК

### Фазовые переходы

- (1) “Обычные” –  
- типа “Газ-жидкость”
- (2) - Гипотетические  
“Плазменные”,  
“Диссоциативные” и др  
– **??**



Иевлев В.М.

### Высокотемпературный вариант ГФЯР

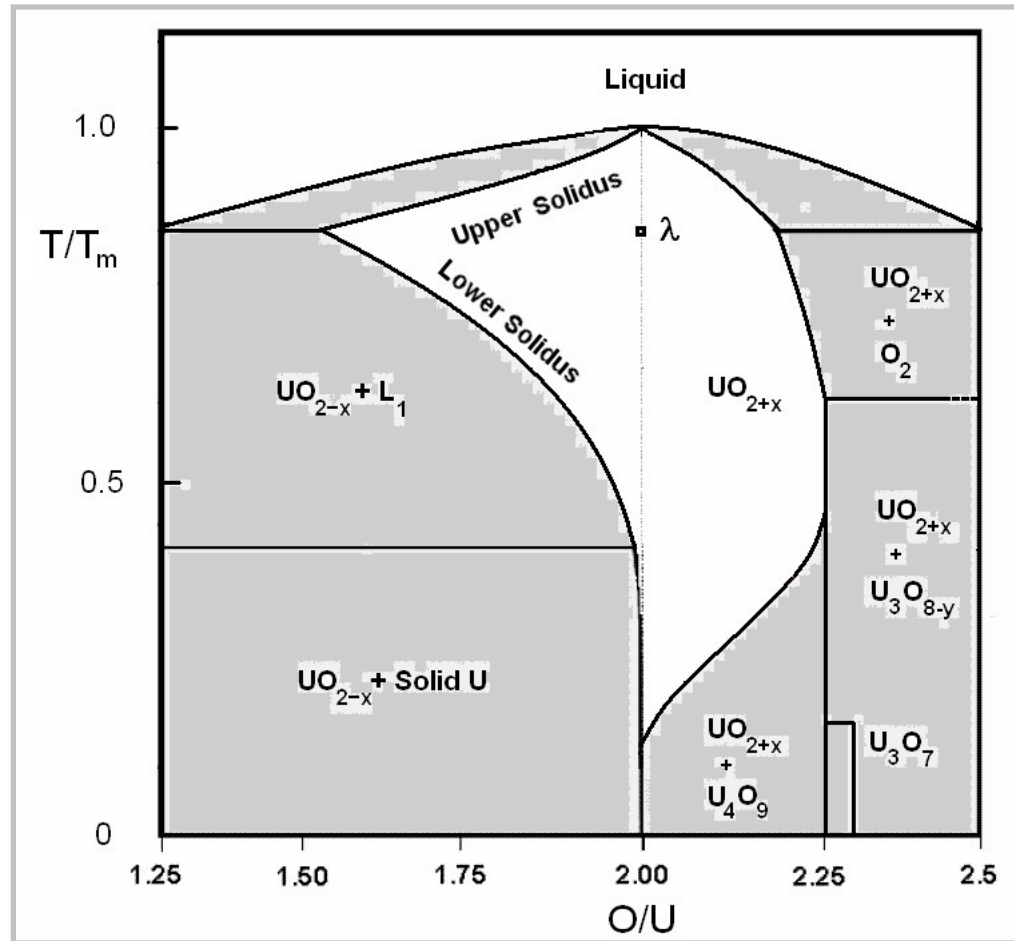
Иевлев В.М. Известия АН СССР (Энергетика) (1977)

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

**NB!** - Большинство фазовых переходов в газофазном ЯРД реализуется в смесях из двух (и более) химических элементов **!!**

# Неконгруэнтность фазовых переходов

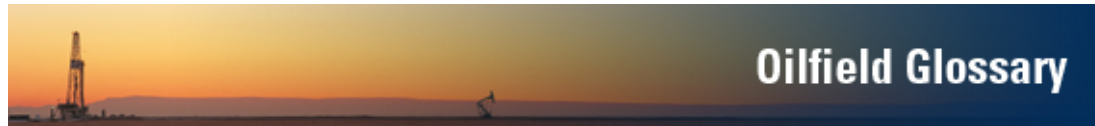
жидкость – твердое тело ... **хорошо известна!**



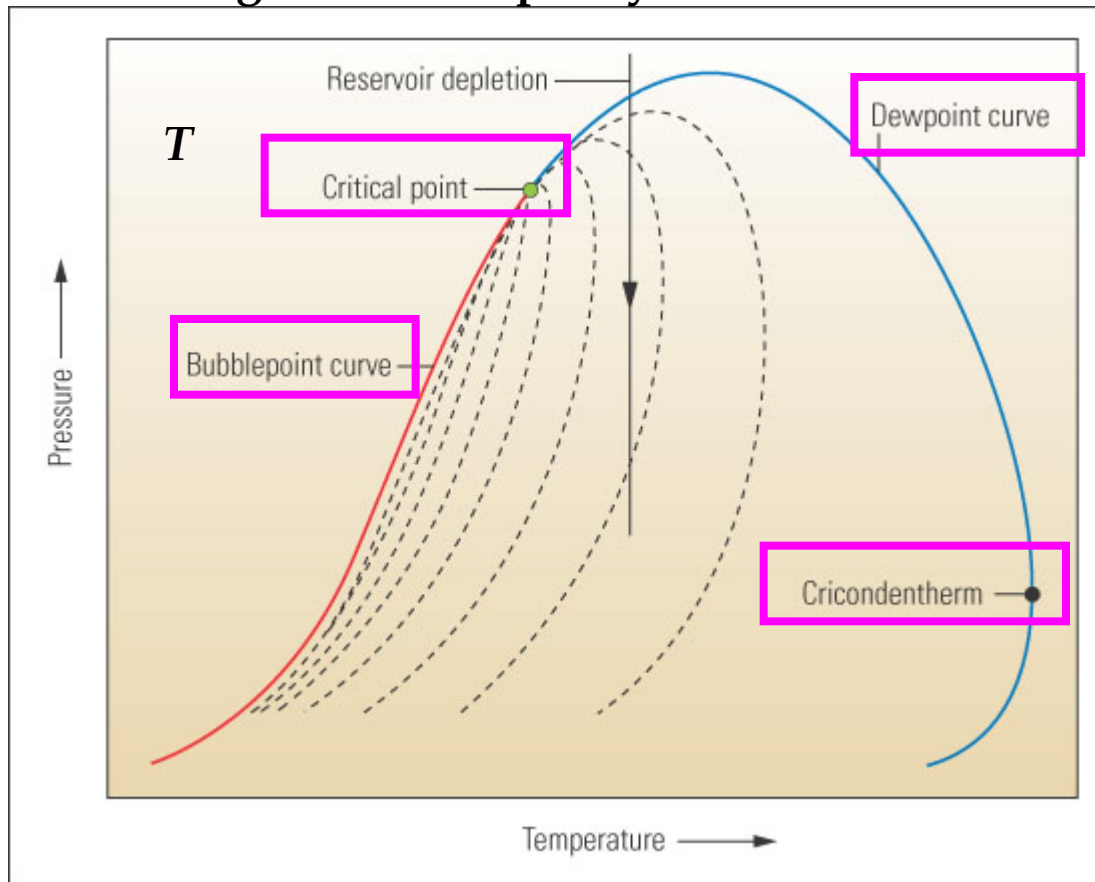
Например, фазовая диаграмма системы U + O

Неконгруэнтность фазовых переходов  
флюид-флюид в простых не реагирующих смесях  
углеводородов... **хорошо известна!**

*r*



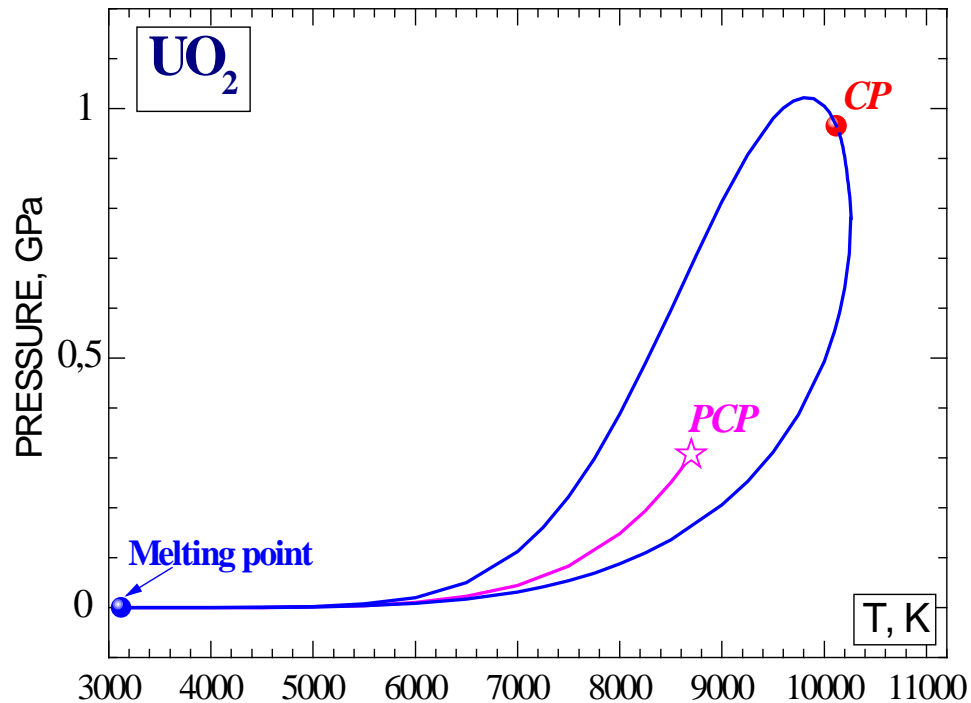
Phase diagram for simple hydrocarbons mixture



Нас прежде всего интересуют  
Неконгруэнтные фазовые переходы

Флюид – Флюид

в продуктах высокотемпературного разложения  
химических соединений (компаундов)

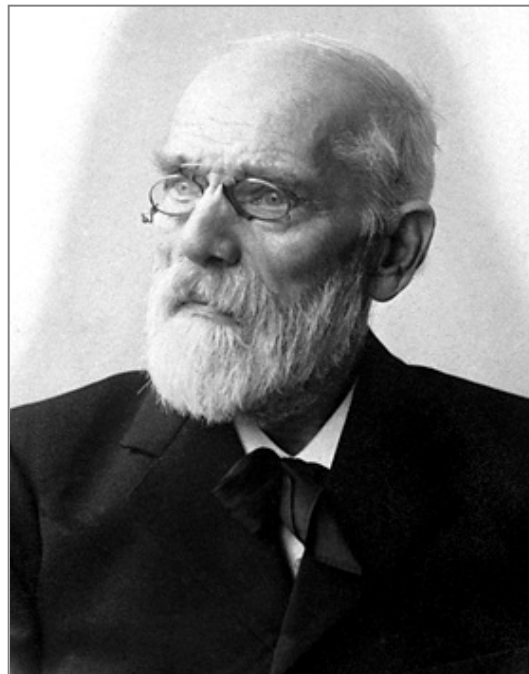


Пример:

Фазовая диаграмма испарения в системе U + O

**NB!**

**Неконгруэнтные фазовые переходы  
флюид – флюид существенно отличаются  
свойствами и структурой от “обычных”  
переходов ван дер Ваальса**



# Термодинамика неконгруэнтных фазовых переходов

Двухфазная область в **интенсивных** переменных ( $P$ - $T$ ,  $\mu$ - $T$ ,  $\mu$ - $P$ )

**Граница** двухфазной области неконгруэнтного фазового перехода в  $P$ - $T$ ,  $\mu$ - $T$  и  $\mu$ - $P$  является **двумерной областью** (а не 1-D кривой !)

Пересечение двухфазной области по изотермам и изобарам:

*изо- $T$  переход уже более не изо- $P$   $\Leftrightarrow$  изо- $P$  уже более не изо- $T$*

Критическая точка

**В критической точке** неконгруэнтного фазового перехода **НЕ выполняются стандартные условия:** - в этой точке  $(\partial P / \partial V)_T \neq 0$

должно быть:  $(O/U)_{\text{liquid}} = (O/U)_{\text{vapor}}$  и  $\{ \partial \mu_i / \partial n_k \}_T \text{CP} = 0$

Динамика неконгруэнтных фазовых переходов:

**Параметры неконгруэнтного фазового превращения существенно зависят от скорости перехода**



1995 – 2002

# Неконгруэнтные фазовые переходы

*применительно к проблеме*

## *безопасности ядерных реакторов*

(so-called severe accidents –

– т.наз. “запредельные” ядерные аварии)

INTAS 93-66 // ISTC 2107 // ITU – IVTAN

**“ Уравнение состояния и неконгруэнтное  
испарение диоксида урана ”**

**Инициатор и координатор проекта - В.Е.Фортов**

# Владимир Фортов



23.01.1946

29.11.2020

Посвящается Памяти В.Е. Фортова

Расчет неконгруэнтного испарения  
в продуктах экстремального нагрева диоксида урана

**Две стадии**

**– Разработка модели Уравнения Состояния  
газо-плазменного и жидко-плазменного состояния  
системы Уран - Кислород**

**– Расчет параметров фазового равновесия**

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

Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E., *Equation of State of Uranium Dioxide*, Springer, Berlin, (2004)

## Уравнение состояния и неконгруэнтное испарение диоксида урана

Евгений Якуб



Игорь Иосилевский (Россия)  
Виктор Грязнов (=“=)  
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)  
Gerard J. Hyland (UK)  
Борис Шарков (Россия)

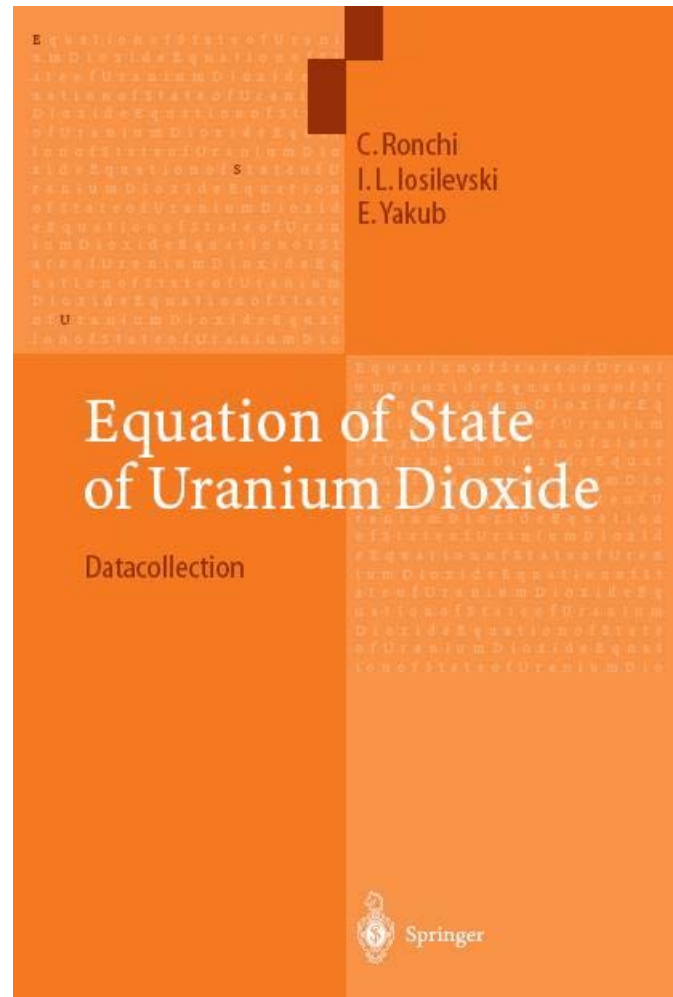


Виктор Грязнов

RAS Scientific Program:  
“Physics of Extreme States of Matter”

MIPT Research & Educational Center  
“High Energy Density Physics”

# Уравнение Состояния Диоксида Урана

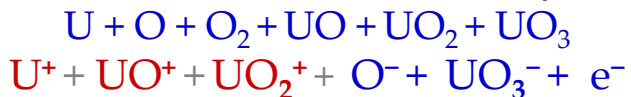


Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E. // Equation of State of Uranium Dioxide  
Springer, Berlin (2004)

# Модель уравнения состояния (“Химическая модель плазмы”)

## Ионно-молекулярная модель состава

(и для жидкой и для газовой фаз)



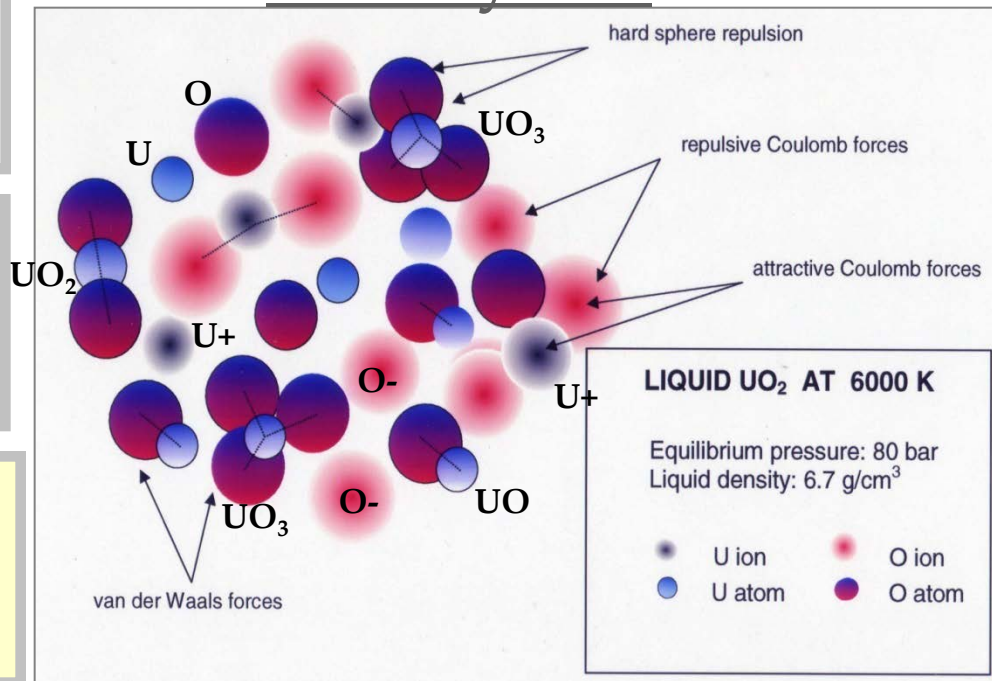
## Эффективное взаимодействие частиц:

- 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



Iosilevskiy I., Yakub E., Hyland G., Ronchi C. *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **81** (1999) // *Int. Journ. Thermophysics* **22** (2001)

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., 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, (в печати)

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., Фортвов В.Е., Ronchi C., Hyland G.J., // *Известия РАН (Энергетика)*, N 5, 115 (2011)

Расчет неконгруэнтного испарения  
в продуктах экстремального нагрева диоксида урана

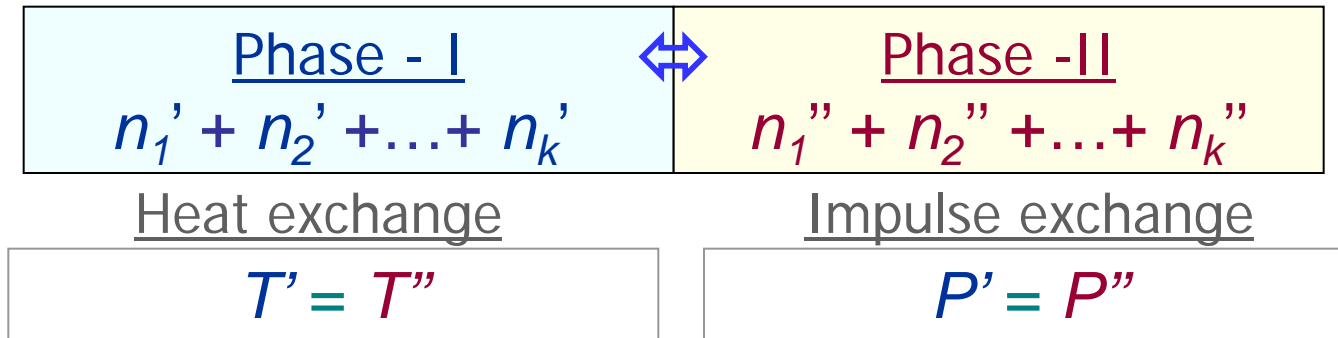
Две стадии

Разработка модели Уравнения Состояния  
газо-плазменной и жидко-плазменной фаз

**Расчет параметров фазового равновесия**



# Phase equilibrium in chemically reacting systems (Gibbs conditions)



Particle Exchange  
neutral species  
(Gibbs conditions)

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

Equilibrium reactions



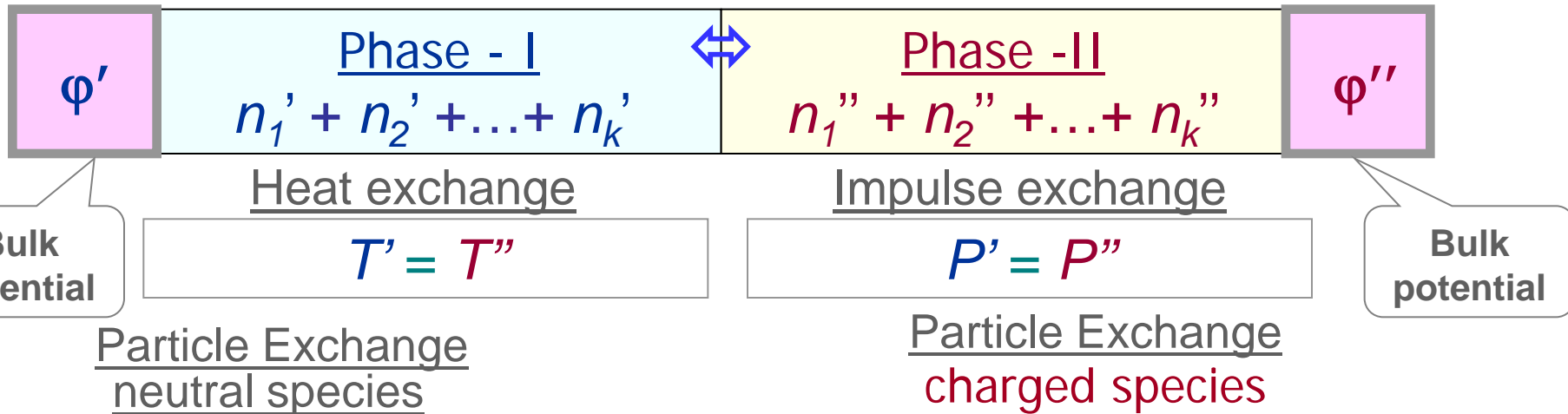
*(reduce number of basic units!)*

Uranium – Oxygen system

$$\begin{aligned} \mu_U(P, T, x') &= \mu_U''(P, T, x'') \\ \mu_O(P, T, x') &= \mu_O''(P, T, x'') \end{aligned}$$



# Phase equilibrium in reacting **Coulomb** system (Gibbs – Guggenheim conditions)



**NB!** - Chemical potentials of charged species are **not equal** (Guggenheim, 1929)

Electro-chemical potentials are equal !

$$\mu_i' + Z_i e \phi' = \mu_i'' + Z_i e \phi'' \quad \rightleftharpoons \quad \Delta\phi(T)$$

Potential drop at mean-phase interface in equilibrium Coulomb systems

$$\mu_1'(P, T, x') = \mu_1''(P, T, x'') + Z_1 e \Delta\phi(T)$$

$$\mu_2'(P, T, x') = \mu_2''(P, T, x'') + Z_2 e \Delta\phi(T)$$

$$\mu_e'(P, T, x') = \mu_e''(P, T, x'') - e \Delta\phi(T)$$

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

Equilibrium reactions



(reduced number of basic units)

Uranium – Oxygen system

$$\begin{aligned} \mu_U'(P, T, x') &= \mu_U''(P, T, x'') \\ \mu_O'(P, T, x') &= \mu_O''(P, T, x'') \end{aligned}$$

see for example : Iosilevskiy I., *Encyclopedia on Low-T Plasmas*. III-1 (Suppl) 2004

Iosilevskiy I., *Acta Physica Polonica B*, 3, 589 (2010)

# Принудительно-конгруэнтное испарение в U-O системе

Фазовое равновесие согласно условиям Максвелла («равных площадей»)

Диаграмма давление - плотность

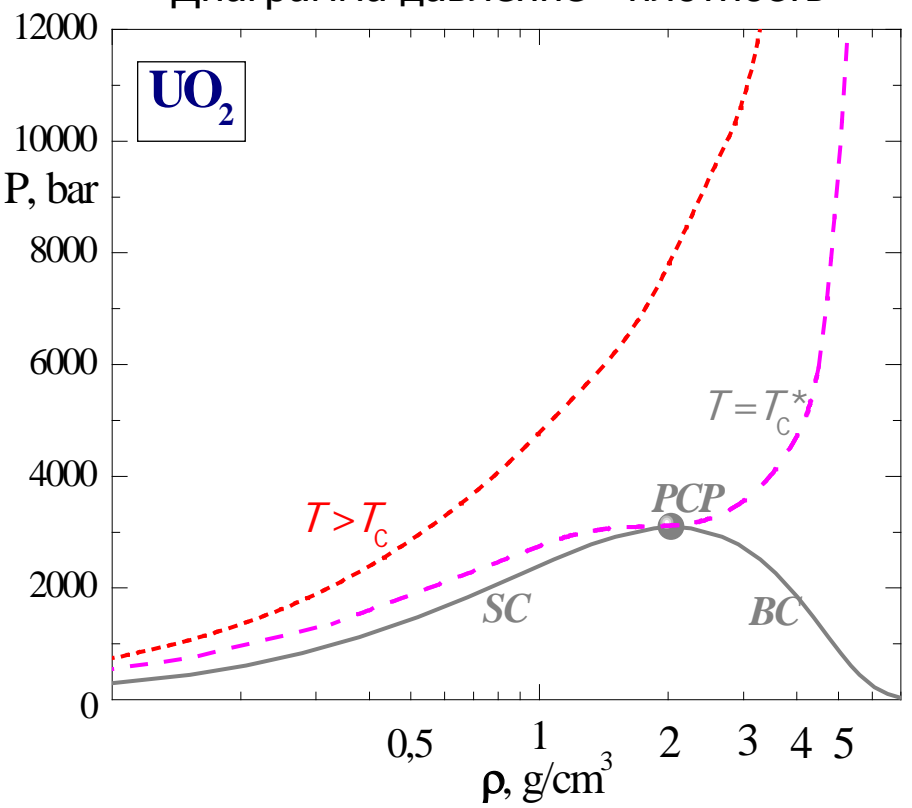
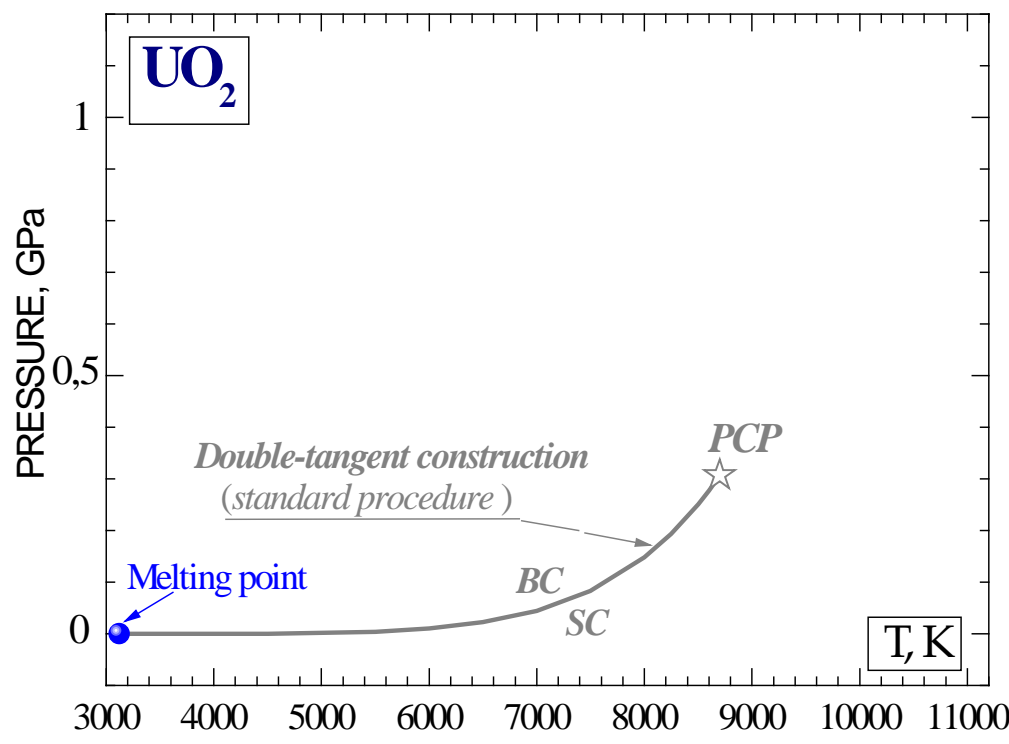


Диаграмма давление - температура



– Принудительно-конгруэнтное равновесие

BC – Граница кипения жидкости  
SC – Граница насыщения пара

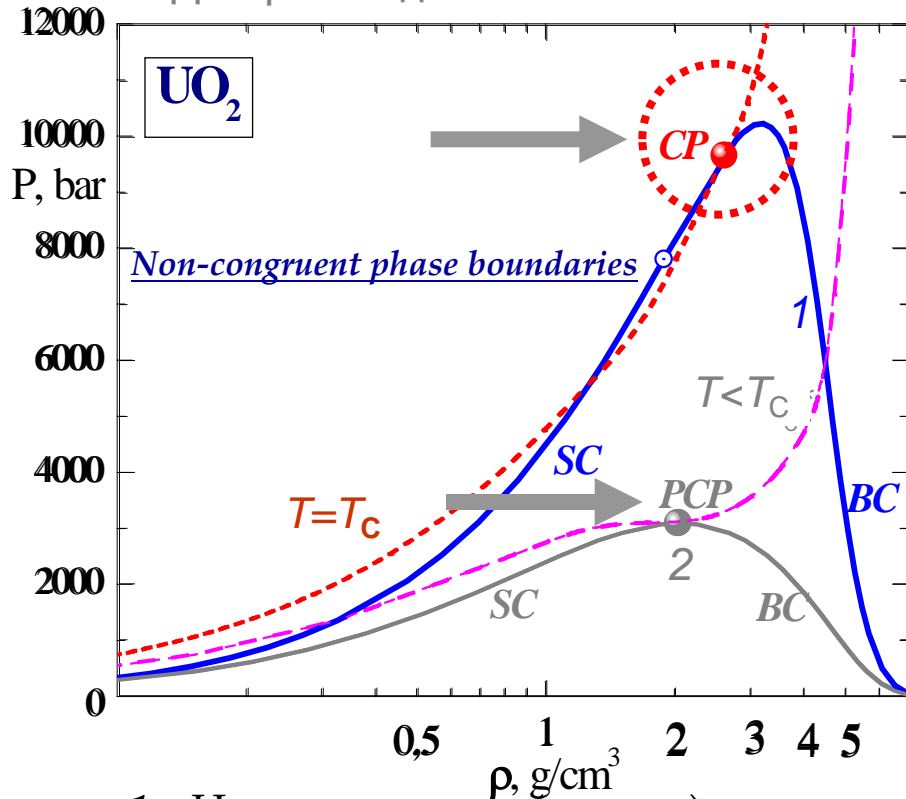
- Stoichiometries of coexisting phases are **forcedly** equal:  $x' = x''$ !
- Partial phase equilibrium conditions for mixture is valid in form of the “Double Tangent Construction” for Van der Waals “loops” :  

$$P' = P'' \quad // \quad T' = T'' \quad // \quad g'(P,T, x') = g''(P,T, x'') \quad (g = \text{specific Gibbs free energy})$$

# Неконгруэнтное испарение в U-O системе

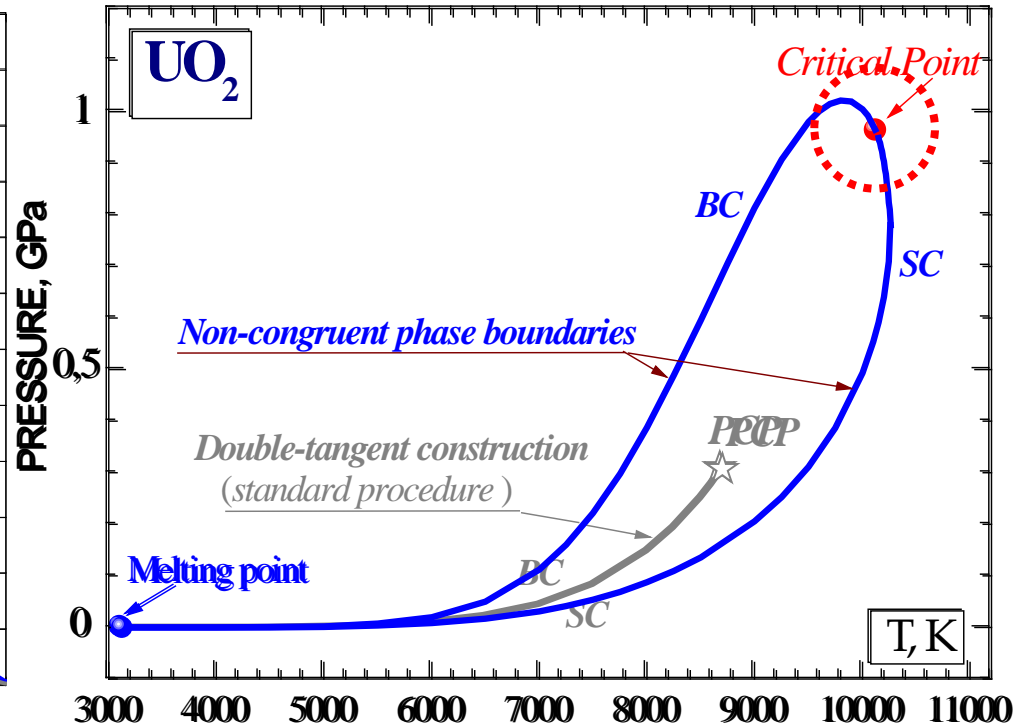
Совместное фазовое, ионизационное и химическое равновесие согласно условиям Гиббса – Гугенхайма.

Диаграмма давление - плотность



- 1 – Неконгруэнтное (полное) равновесие  
 2 – Принудительно-конгруэнтное равновесие

Диаграмма давление - температура



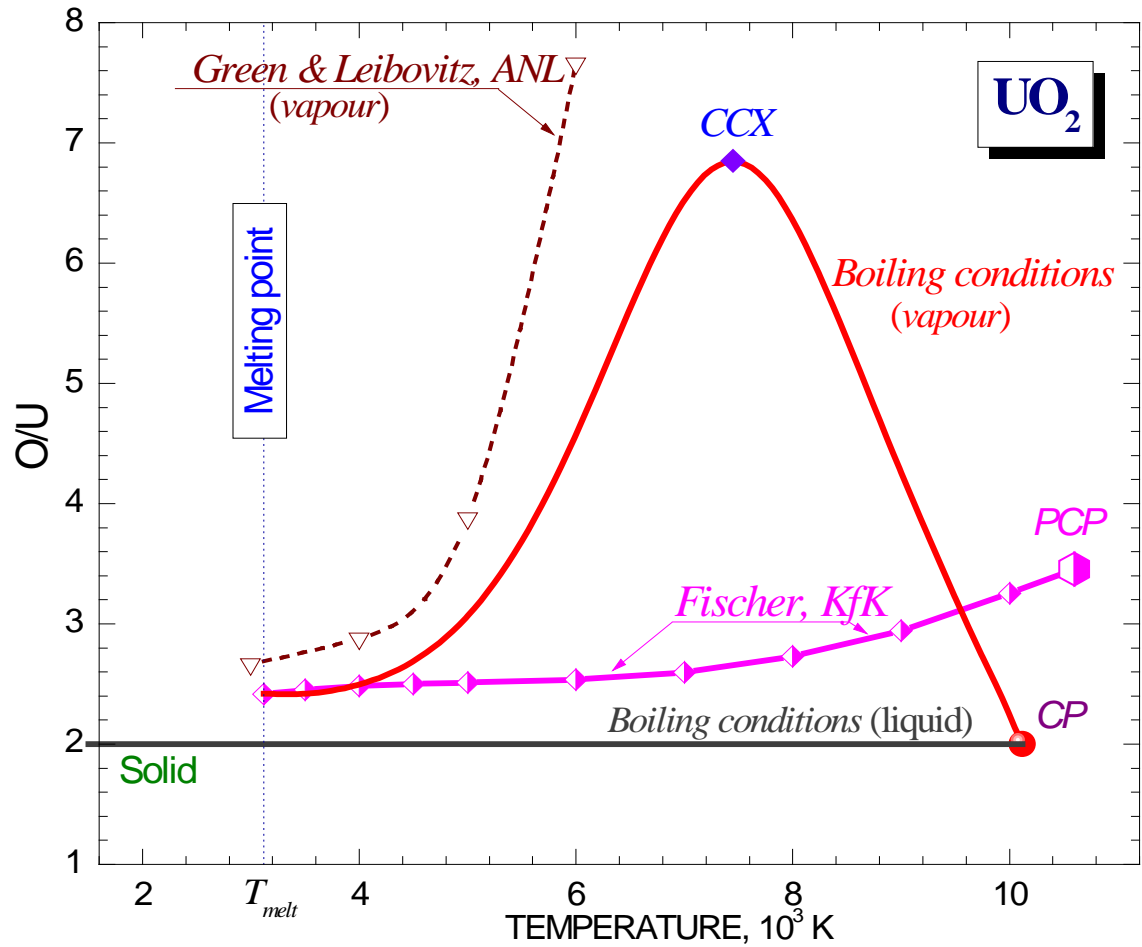
- BC – Граница кипения жидкости  
 SC – Граница насыщения пара

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

**NB!** High pressure level of non-congruent phase decomposition ( $P_c \sim 10$  kbar !)

**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:  $(\text{O/U})_{\text{liquid}} = (\text{O/U})_{\text{vapor}}$  and  $\{ \partial \mu_i / \partial n_k \}_T \}_{\text{CP}} = 0$

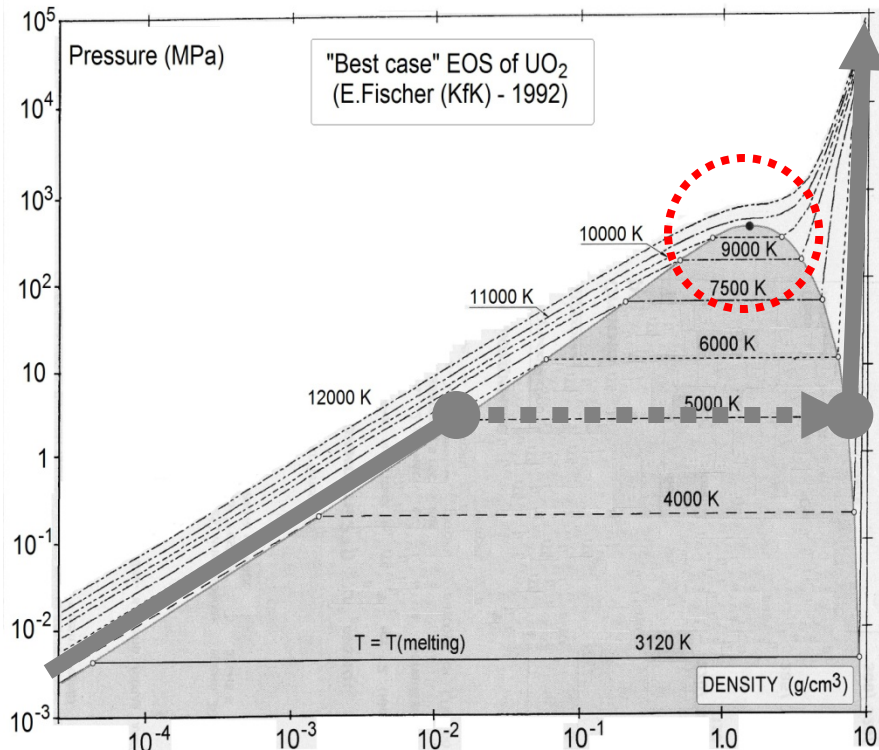
# Кислородное обогащение паров над кипящим $\text{UO}_{2.0}$



**NB!** Очень **высокое** кислородное обогащение паров над кипящим  $\text{UO}_{2.0}$

# Ход изотерм в двухфазной области

Стандартная диаграмма давление-плотность

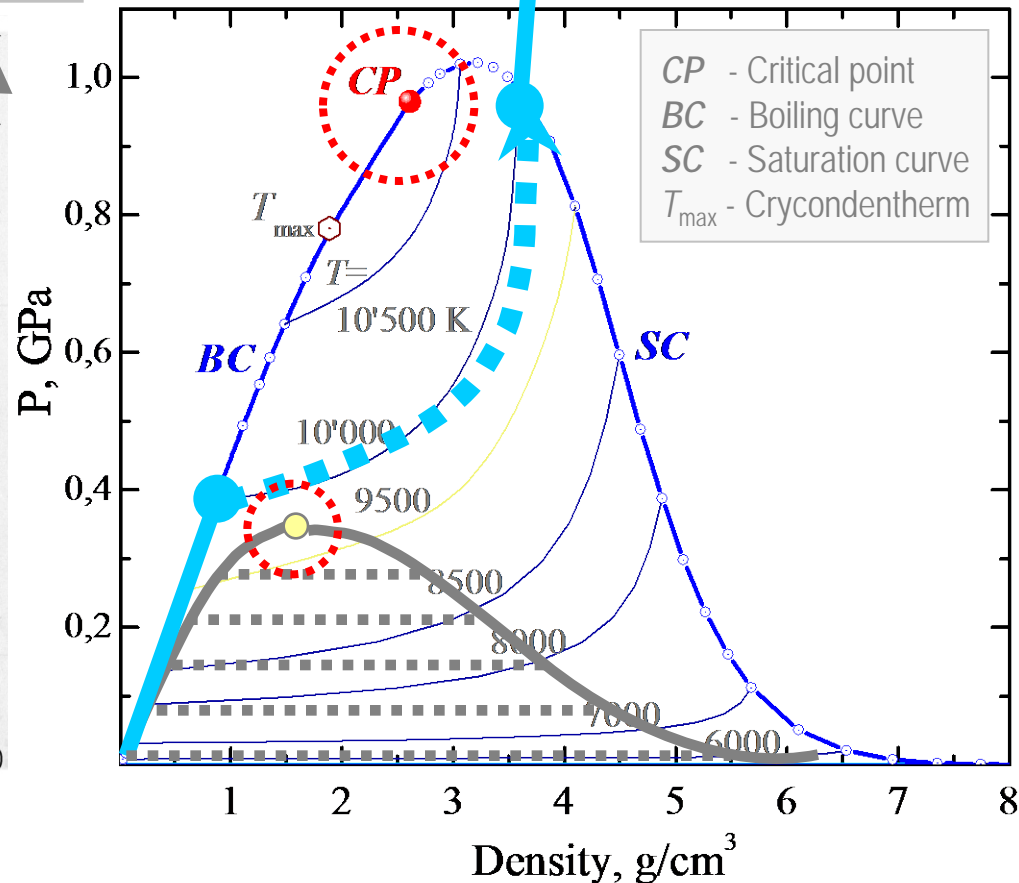


Fischer E., *J. Nucl. Sci. Eng.* (1992)

JRC. Karlsruhe.

**NB!**

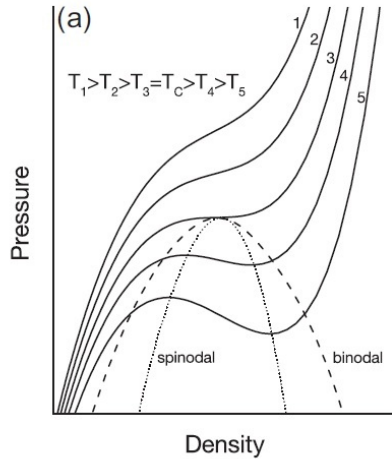
Неконгруэнтное испарение



Изотермический фазовый переход начинается и заканчивается при *разных давлениях*

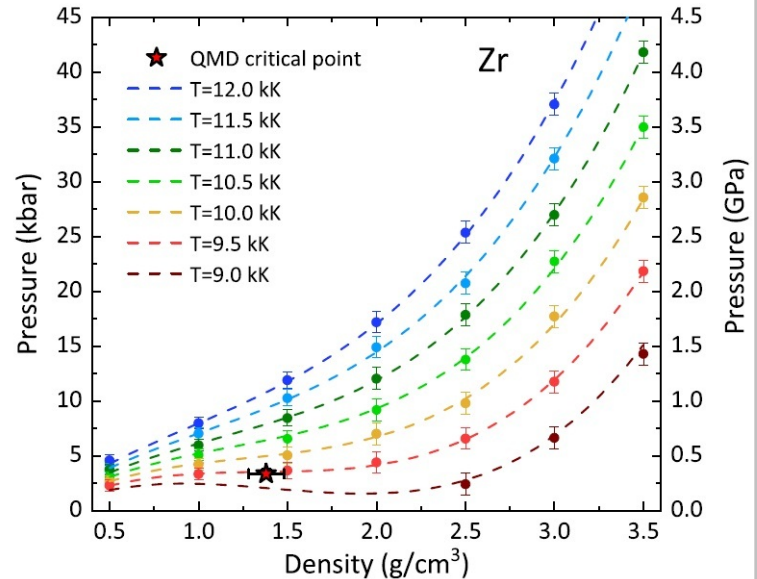
Изобарический фазовый переход начинается и заканчивается при *разных температурах*

# Традиционный способ нахождения критической точки с использованием теоретического уравнения состояния



Paramonov M.A., Minakov D.V., Dorovatovsky A.V., Sheindlin M.A.,  
Fokin V.B., Demyanov G.S., Levashov P.R.,  
*Phys. Rev. B* **110**, (2024)

Illustration of schematic phase diagrams showing the method of successive approach (a) to the critical isotherm in the  $P$ - $\rho$  plane



Paramonov M.A., Minakov D.V., Dorovatovsky A.V., Sheindlin M.A.,  
Fokin V.B., Demyanov G.S., Levashov P.R.,  
*Phys. Rev. B* **110**, (2024)

## Расчет сетки изотерм и нахождение критической точки

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

**NB!** Не поможет при поиске критической точки неконгруэнтного фазового перехода

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



**Необычные свойства неконгруэнтного испарения в высокотемпературной системе Уран – Кислород докладывались ~ 25 лет назад на “Эльбрусе”...**

**... И были восприняты сообществом с большим недоверием...**

**Среди множества вопросов были два главных ...**

**Если свойства ФП газ-жидкость так радикально изменились при переходе к системе из двух химических элементов, то каковы будут изменения при переходе к ФП в системе из трех-... четырех-... и более элементов ?**

**1**

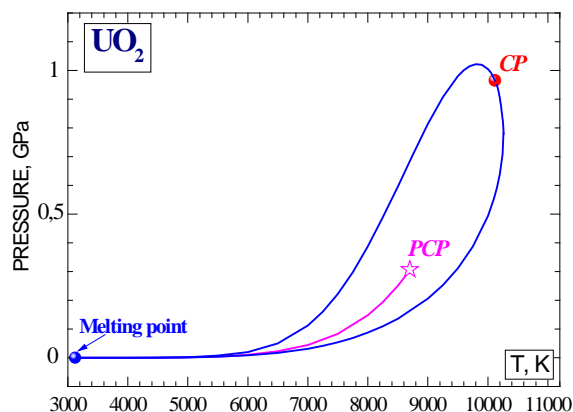
**Неконгруэнтный фазовый переход в системе Уран – Кислород – это **Правило** или **Исключение** ?**

**2**





# Неконгруэнтный фазовый переход в продуктах нагрева диоксида урана



1998 г

**Иосилевский И.Л., Грязнов В.К., Якуб Е.С., Семенов А.М.  
Фортов В.Е. Ronchi C., Nyland J.**

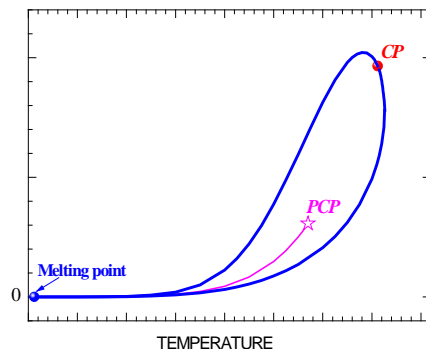
*Московский физико-технический институт  
Институт Проблем Химической Физики РАН  
Институт Высоких Температур РАН*





# Неконгруэнтность радикально меняет фазовые диаграммы в 2-D системах (напр. $\text{UO}_2$ ) в сравнении с переходами в 1-D системах (т.е. напр. в чистом уране и др...)

1



А какие изменения можно ожидать при переходе к фазовым превращениям в 3-D системах?... 4-D ? ...5-D ?... и т.д.  
... или даже с **бесконечным количеством сортов ?...**

?

Системы 3-D... 4-D ...5-D ?... и т.д. – актуальны:

– напр.  $\text{H}_2 + \text{He} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \dots$  (Недра планет)

– напр.  $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \dots$  ( == «» == )

(2017)

# Неконгруэнтность в “ледяных” планетах ?

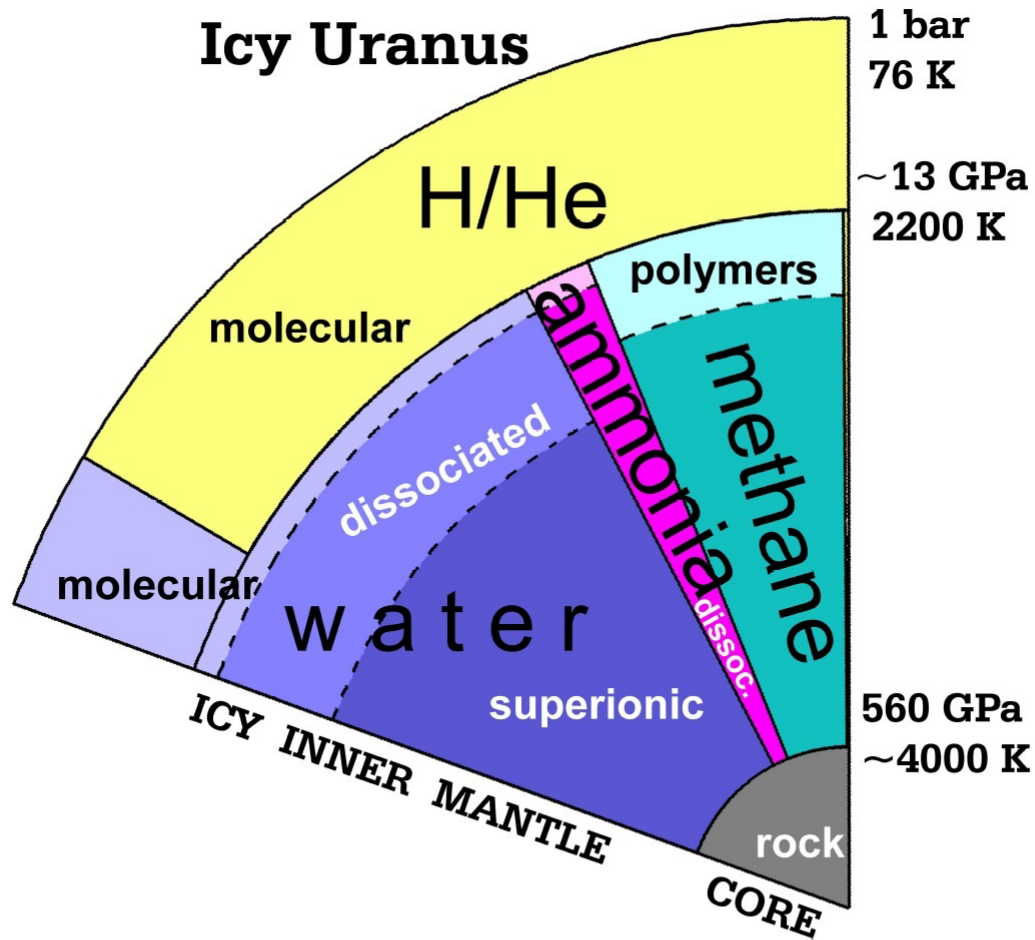
H<sub>2</sub>+He

Water

Methane  
CH<sub>4</sub>

Ammonia  
NH<sub>3</sub>

?



(5.6 Mbar)

Bethkenhagen M., Meyer E.R., Hamel S., Nettelmann N., French M., Scheibe L., Ticknor C., Collins L.A., Kress J.D., Fortney J.J., Redmer R.  
*Planetary Ices and the Linear Mixing Approximation* // [arXiv:1709.04133](https://arxiv.org/abs/1709.04133)

Figure 6. Icy Uranus structure model with three homogeneous layers

## Утверждение

Фазовая диаграмма в **интенсивных переменных** ( $P-T$ ,  $\mu-T$ ...) в 3-D... 4-D... 5-D... и даже в бесконечномерных системах ... та же по структуре, что и в 2-D !

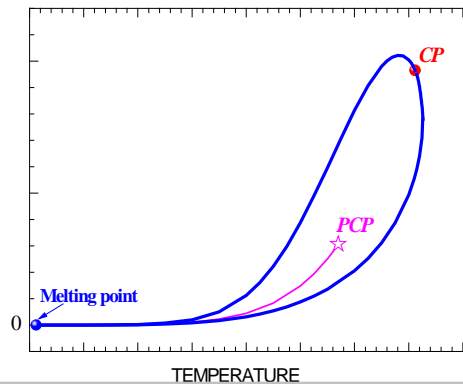


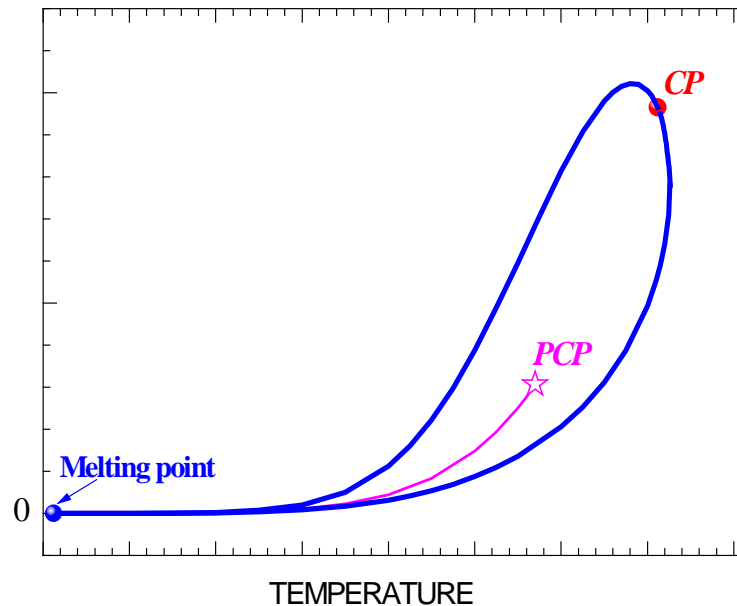
Диаграмма  $P-T$  – “Banana-like” structure  
Диаграмма  $V-T$ ,  $\rho-T$  – “Уширение” двухфазной зоны...  
Пересечение двухфазной зоны – как в U-O системе...  
Критическая точка в  $P-V-T$  – как в U-O системе...  
( T.e. – не ван дер Ваальсова! )

2

# Неконгруэнтный фазовый переход в системе уран – кислород

?

Правило *или* исключение



## Общее правило:

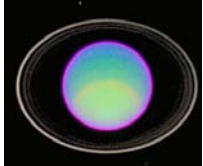
**Любой** фазовый переход в системе из **двух** и **более** химических элементов в общем случае **должен быть неконгруэнтным !**

## Исключение:

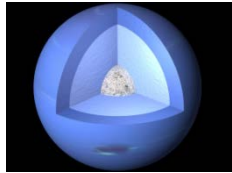
Фазовые переходы в химических соединениях, сохраняющих **моно-молекулярную структуру**, например, **H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ... etc**, при **“комнатных температурах” !**

## NB !!

Фазовые переходы в тех же компаундах в условиях, соответствующих **недрам планет**, **должны быть неконгруэнтными !**

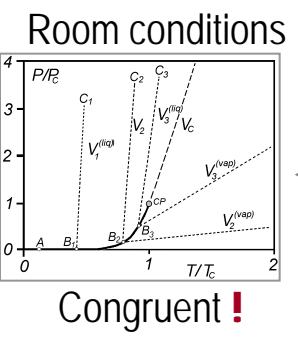
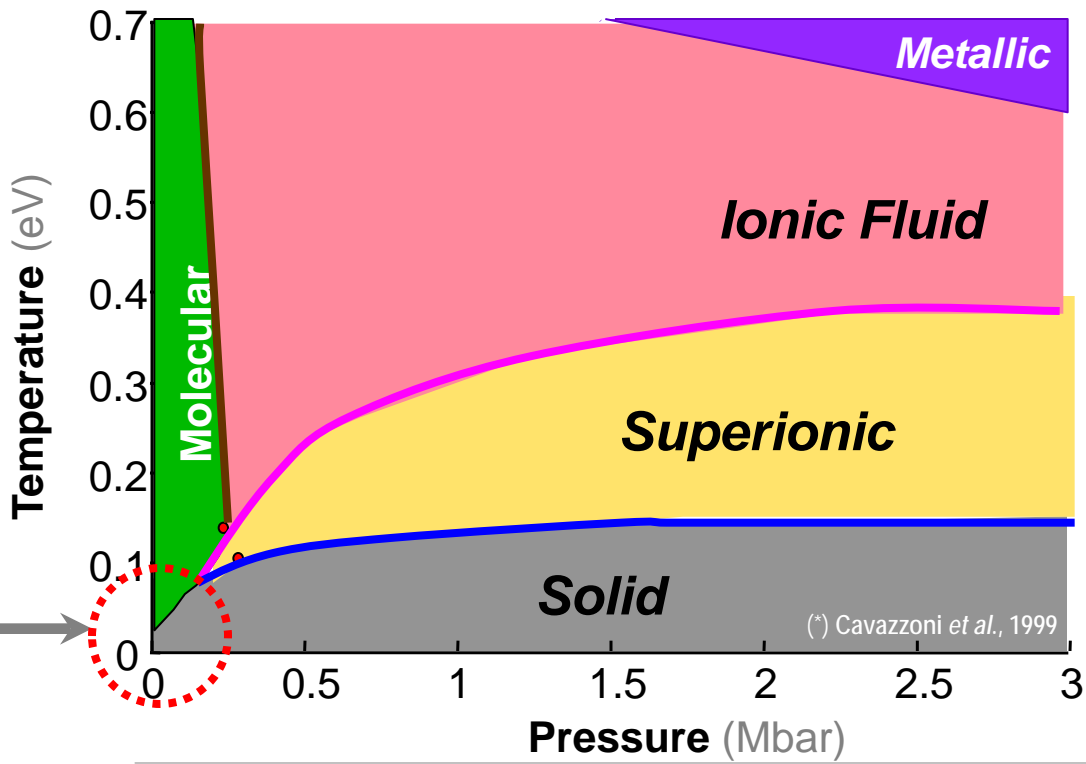


# Water phase diagram



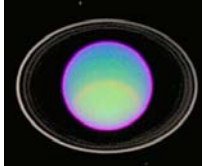
## Uranus, Neptune and “hot-water” extrasolar planets

1999

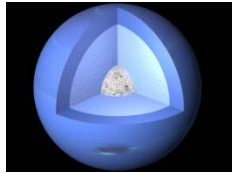


Ab initio calculations: - Cavazzoni, et. al. *Science* (1999)

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



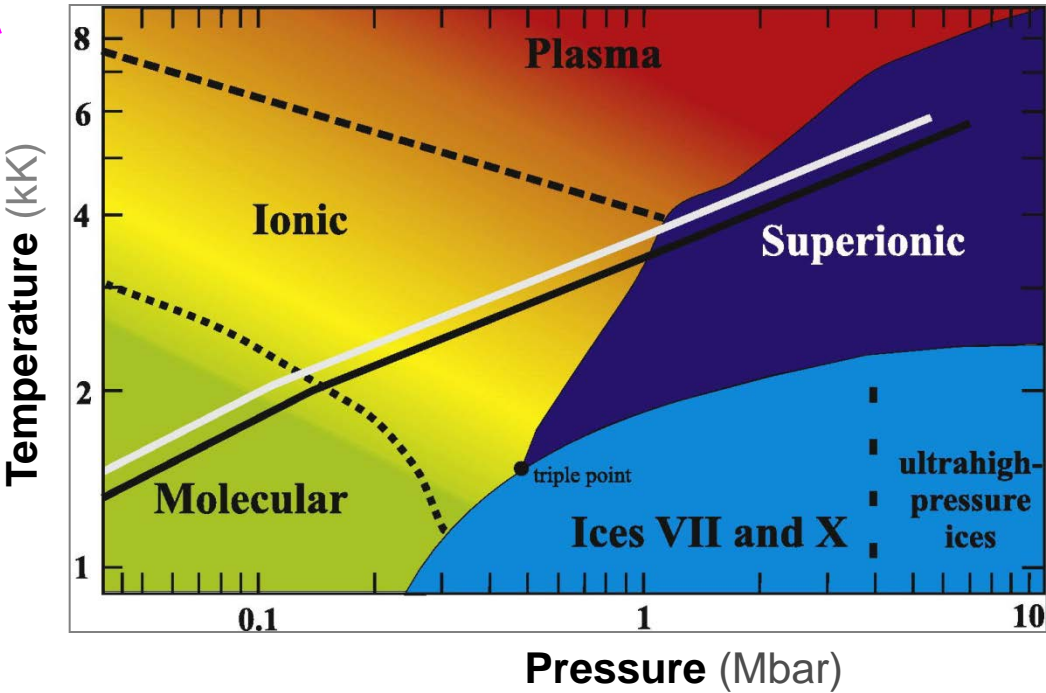
# Water phase diagram



## Neptune and “hot-water” extrasolar planets

**2011**

Water (phase diagram - 2011)



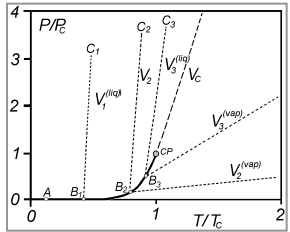
**NB !**

Structure of water phase diagram do not change in new calculations!

...

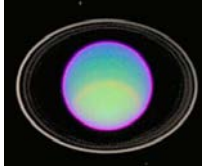
Its parameters could change !

...

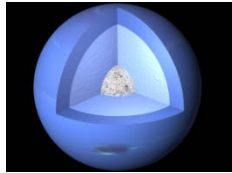


Ab initio calculations

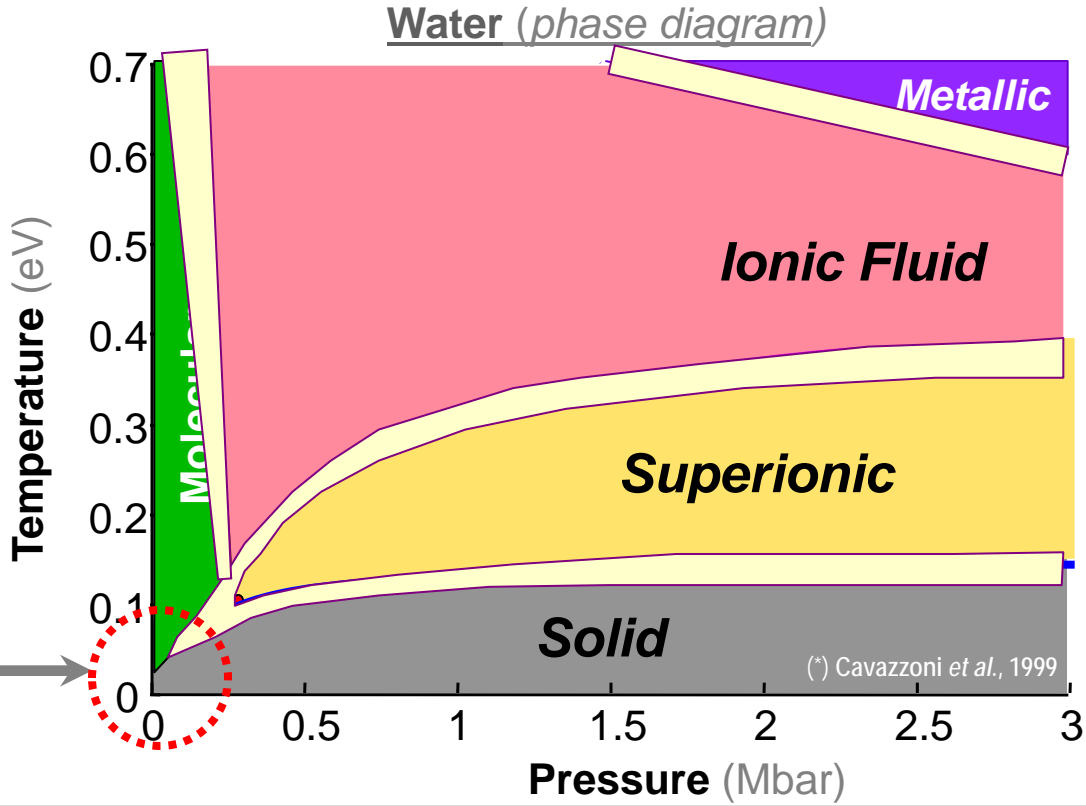
R.Redmer, T.Mattsson, N.Nettelman, M.French, *Icarus* (2011)



# Water phase diagram

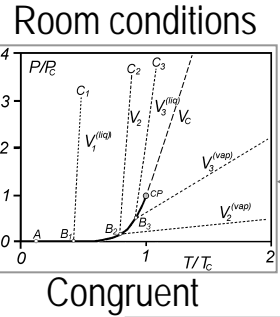


## Uranus, Neptune and “hot-water” extrasolar planets



**NB !**

We don't know yet parameters of non-congruency for all (2D!) phase boundaries (if any) in water for planetary conditions !



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) // Lorensen W., et al. PRB, 82 (2010)

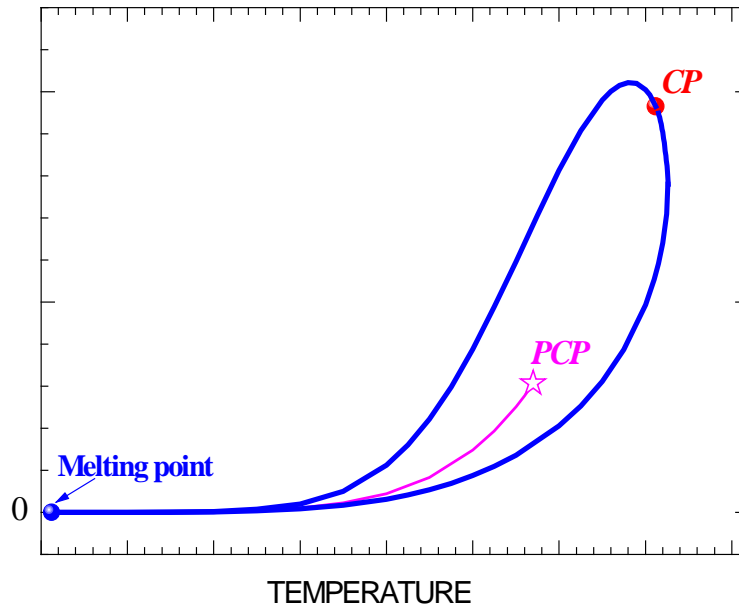
Any phase transition in *high-T\_high-P* water must be *non-congruent*



# Неконгруэнтные фазовые переходы



Это общее правило

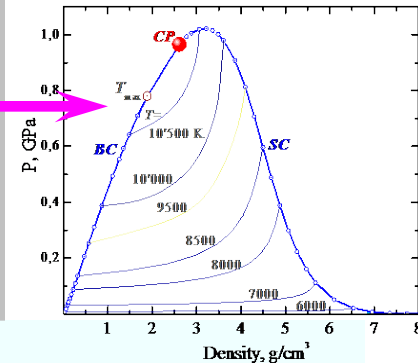
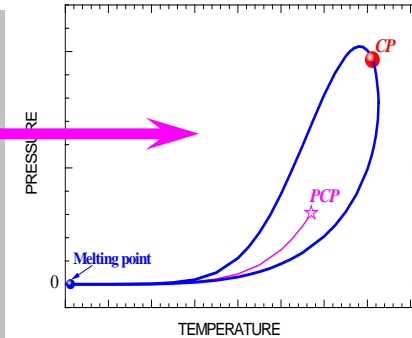


# Hypothetical non-congruent phase transitions

(**NB!** *Very many candidates*)

## Terrestrial applications:

- *Uranium- and Plutonium-bearing compounds (fuels):*
  - $UO_2$ ,  $PuO_2$ ,  $(Pu+U)O_2$ ,  $UC$ ,  $UN$ ,  $UF_6$ ... etc.,
- *Metallic alloys:* (K-Na,... Pb-Bi... Al-Li... etc.)
- *Oxides:* ( $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,...etc.)
- *Hydrides of metals* ( $LiH$  (DH)... etc.)
- *Ionic liquids and molten salts:*
  - *alkali halides* ( $NaCl$ ,...  $CsF$ ,... etc.)
- *"Dusty" and Colloid plasmas:*  
(Coulomb systems of macro-ions  $Z_1 + Z_2$ , and micro-ions:  $+1, -1$ )

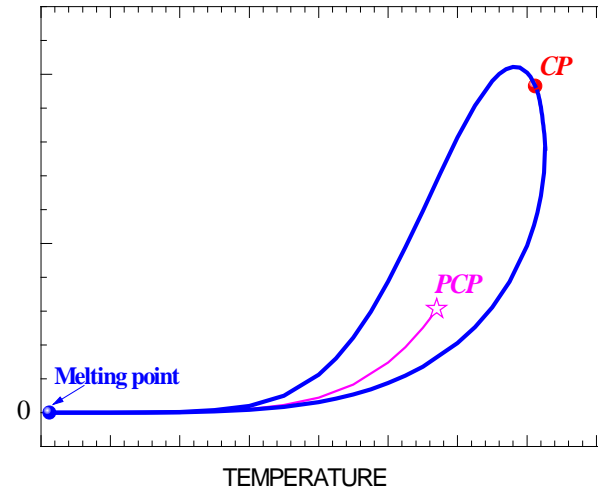


## Non-Congruence in Cosmic Matter:

- *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.)

# Неконгруэнтный фазовый переход

**общее правило!**



**Сплавы металлов**

( *K-Na, ... Pb-Bi, ... Al-Li, ... etc.* )

# Неконгруэнтное испарение в **модифицированной** модели “бинарной ионной смеси” { VIM(~) }

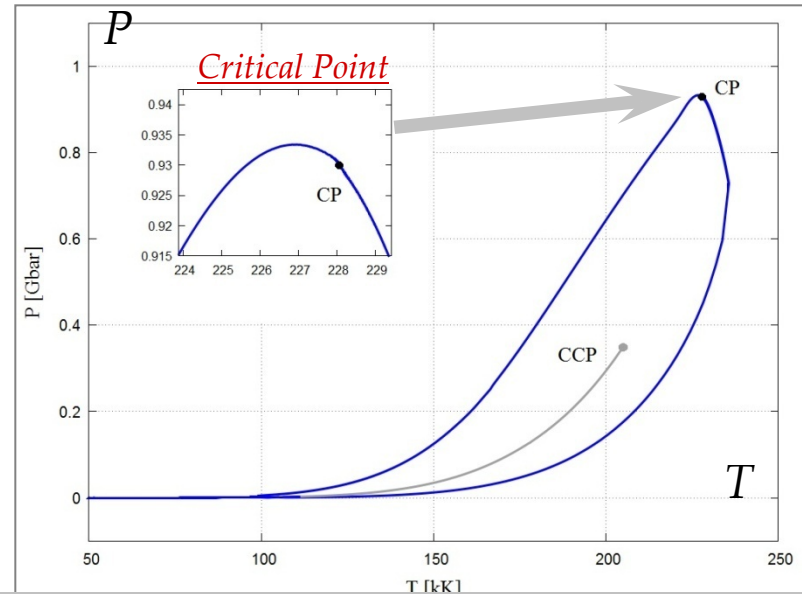
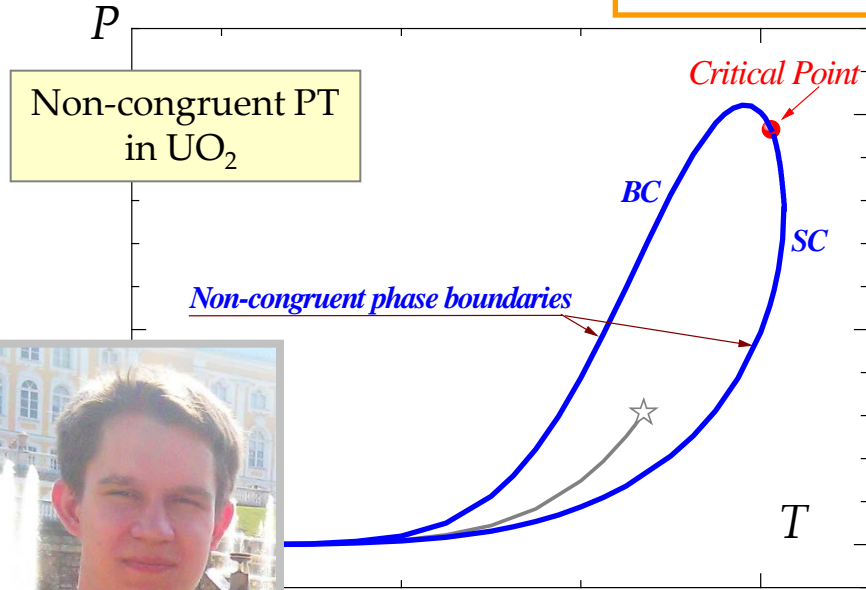
VIM(~) – Смесь классических ионов  $Z_1$  и  $Z_2$  на **однородно-сжимаемом** компенсирующем “фоне” ферми-газа электронов

$$F(N_1, N_2, N_e, V, T) = F_e^{(id)} + F_i^{(id)} + F_{ee}^{(ex)} + F_{ii}^{(ex)}$$

$$n_e = n_1 Z_1 + n_2 Z_2$$

Аппроксимации для  $F_{ii}, F_{ee}, F_{ei}$  согласно [A. Potekhin, J. Chabrier / PRE 58 (1998)]

“Linear Mixing Rule” – (LM)

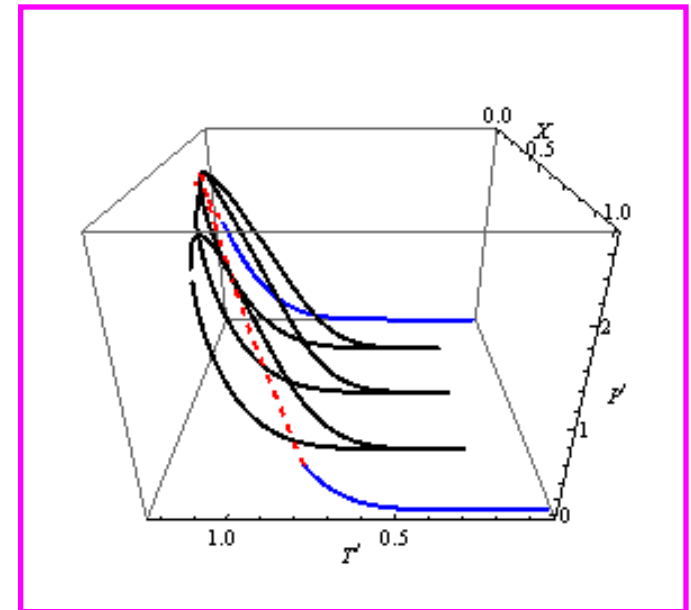
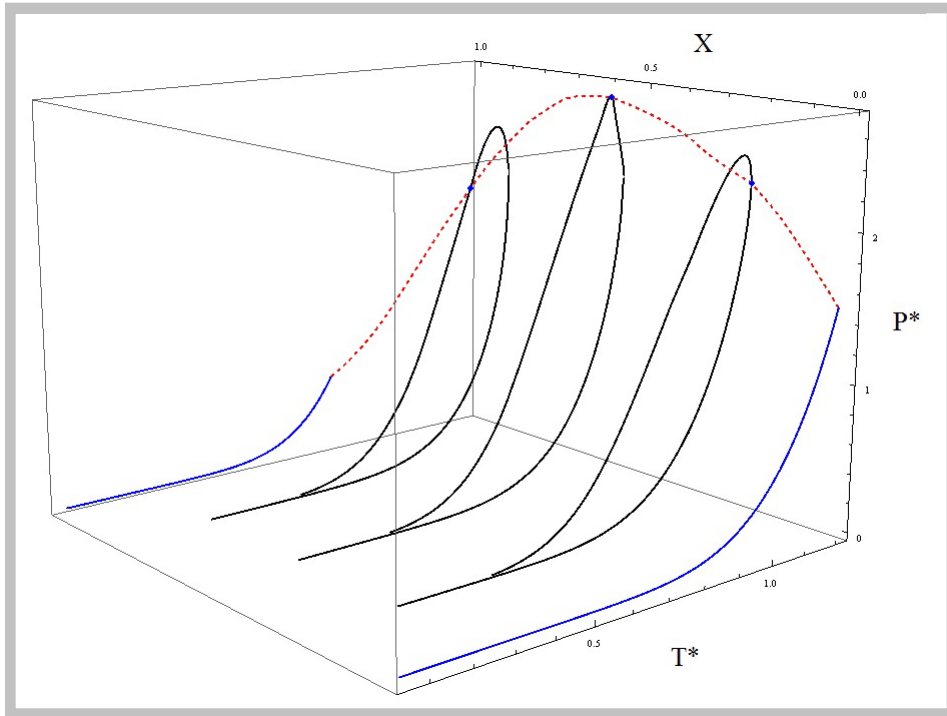


Stroev N., Iosilevskiy I., *Journal of Physics: Conf. Ser.*, **774**, (2016)



# The simplest example of non-congruent PT in modified model of binary ionic mixture

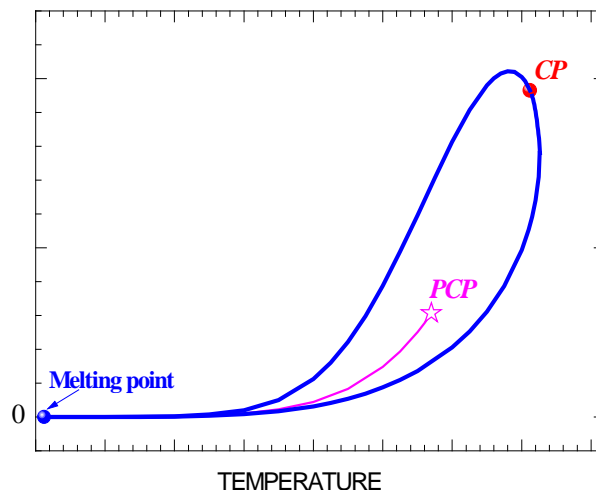
(“Инфузория” в мире неконгруэнтных ФП-с)



Никита Строев (+ ИЛИ) [PNP-2015](#) (Almaty):  
Stroev N., Iosilevskiy I., *Journal of Physics: Conf. Ser.*, **774**, (2016)

# Неконгруэнтные фазовые переходы

## общее правило!



## Галогениды металлов

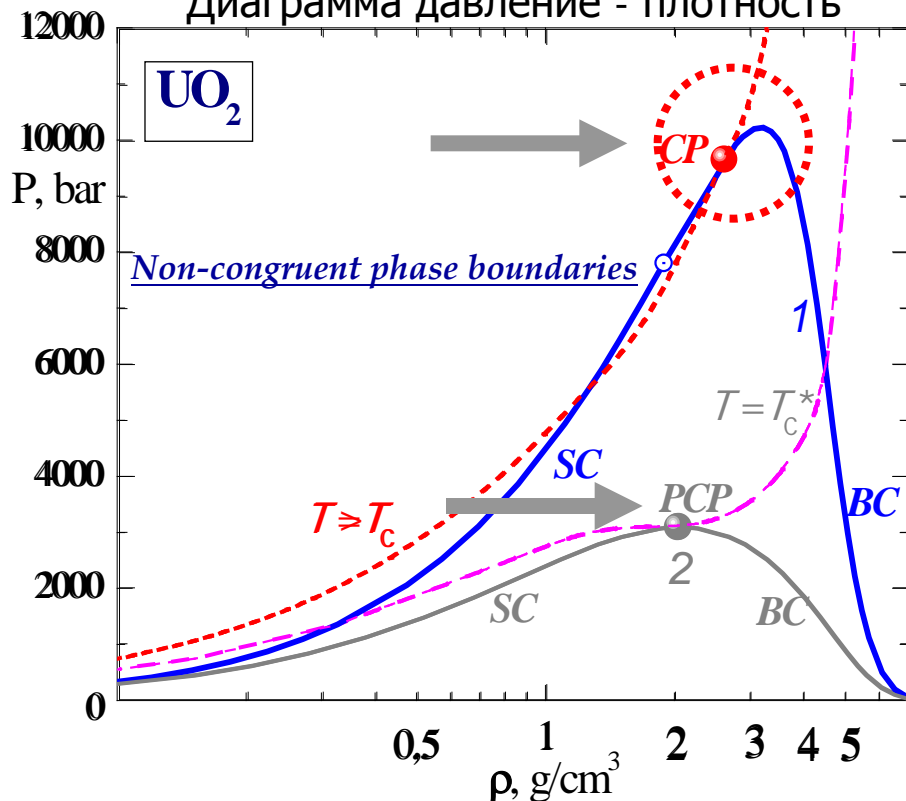
( *NaCl, ... KBr, ... CsF, ... etc.* )

Многолетнее противоречие между структурой фазовых диаграмм, получаемых в рамках прямого численного моделирования галогенидов металлов, как ионных систем, ... ..и предсказаниями "Химической Модели Плазмы", рассчитанными согласно условиям Гиббса - Гуггенхейма

# Неконгруэнтное испарение в U-O системе

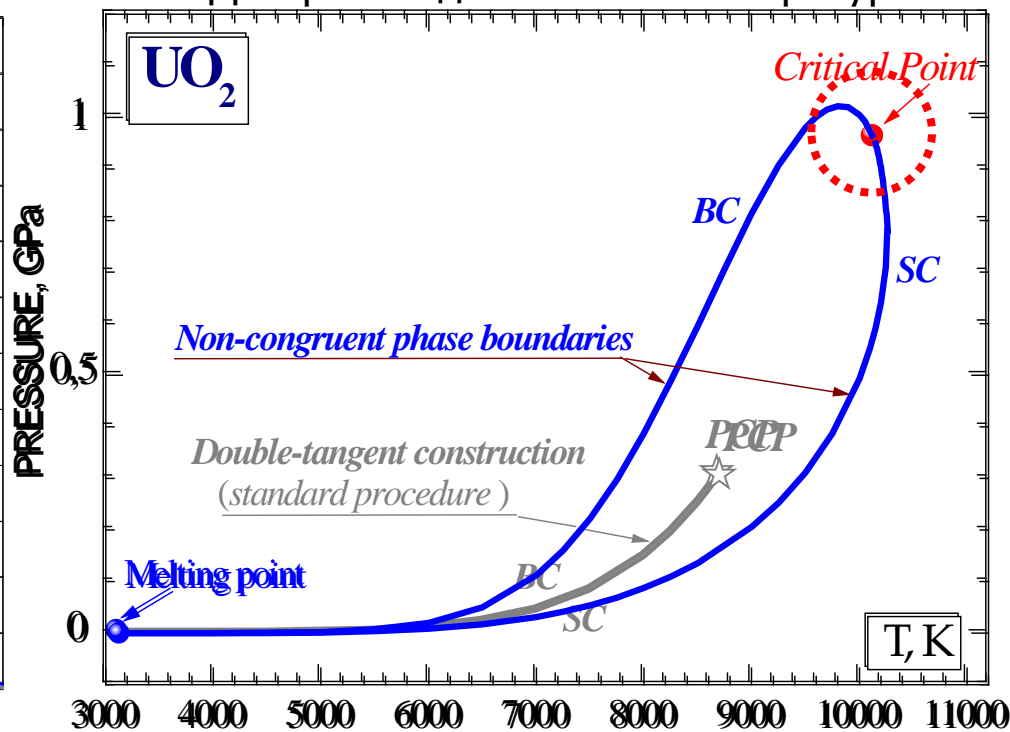
Химическая модель плазмы (код SAHA)

Диаграмма давление - плотность



- 1 – Неконгруэнтное (полное) равновесие  
 2 – Принудительно-конгруэнтное равновесие

Диаграмма давление - температура



- BC – Граница кипения жидкости  
 SC – Граница насыщения пара

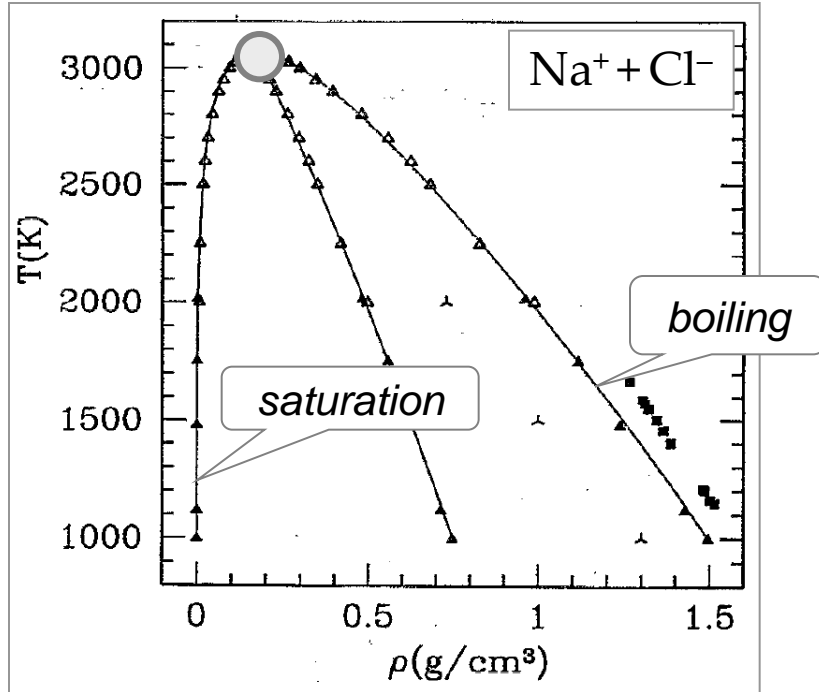
**NB!** 2-dimensional two-phase region instead of standard  $P$ - $T$  saturation curve

**NB!** High pressure level of non-congruent phase decomposition

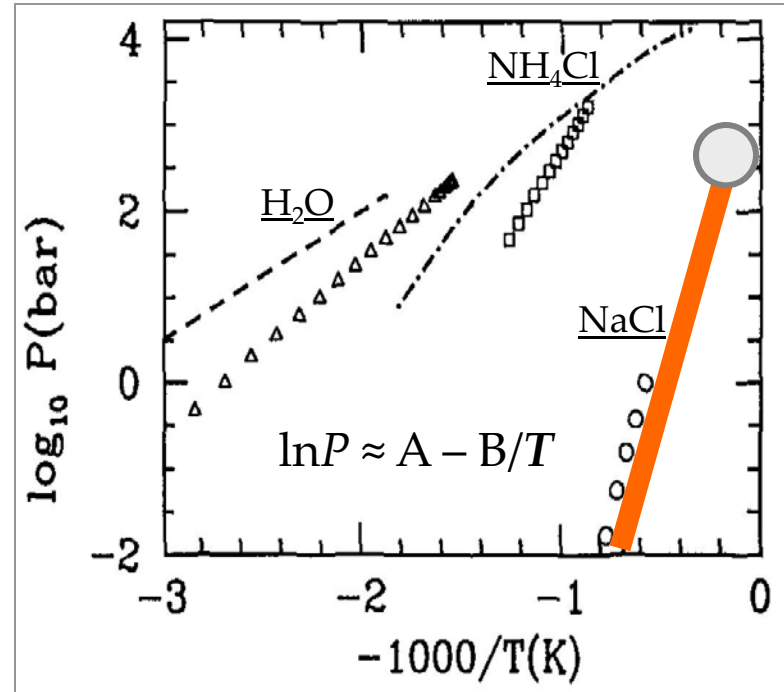
**NB!** Critical point should be of non-standard type:  $(\partial P / \partial V)_T \neq 0$   $(\partial^2 P / \partial V^2)_T \neq 0$   
 It should be instead:  $(\text{O/U})_{\text{liquid}} = (\text{O/U})_{\text{vapor}}$  and  $\{ \partial \mu_i / \partial n_k \}_T \big|_{\text{CP}} = \mathbf{0}$

# Numerical modeling of gas-liquid phase transitions in ionic liquids and molten salts

(Guilliot B., Guissani Y. *J.Ch.Ph.* (1994 / 1996))



The liquid-vapor coexistence curve of simulated NaCl.



Pressure-temperature diagram of ionic liquids

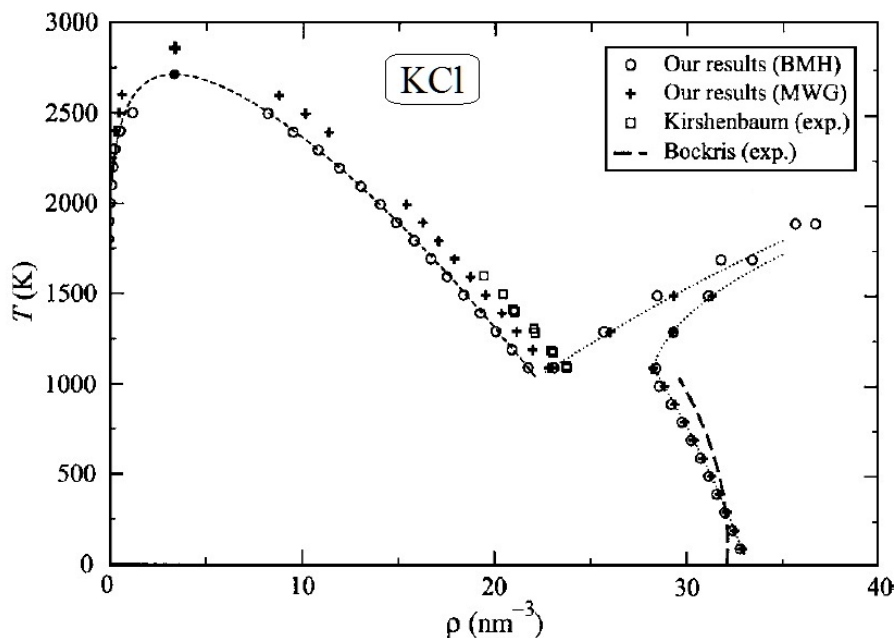
## Standard point of view (\*)

- Gas-Liquid phase transition is of ordinary type,
- Critical point of G-L phase transition is of ordinary type,
- Critical exponents ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) are of ordinary type (Ising  $\Leftrightarrow$  Van der Waals)

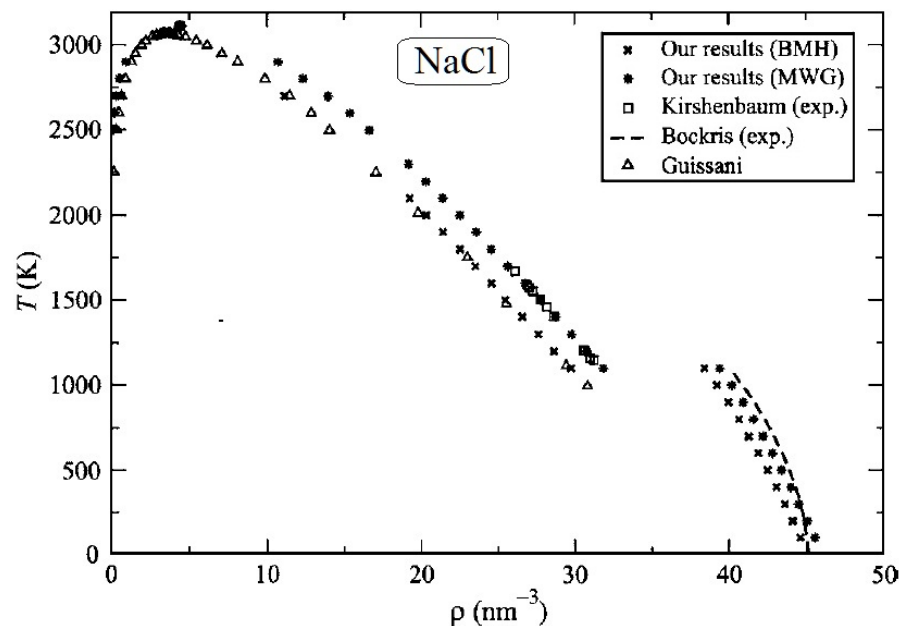


# Numerical modeling of gas-liquid phase transitions in ionic liquids and molten salts

(Rodrigues P., Silva-Fernandes M., *J.Chem.Phys.* (2007))



Comparison of the BMH and MWG models for KCl.



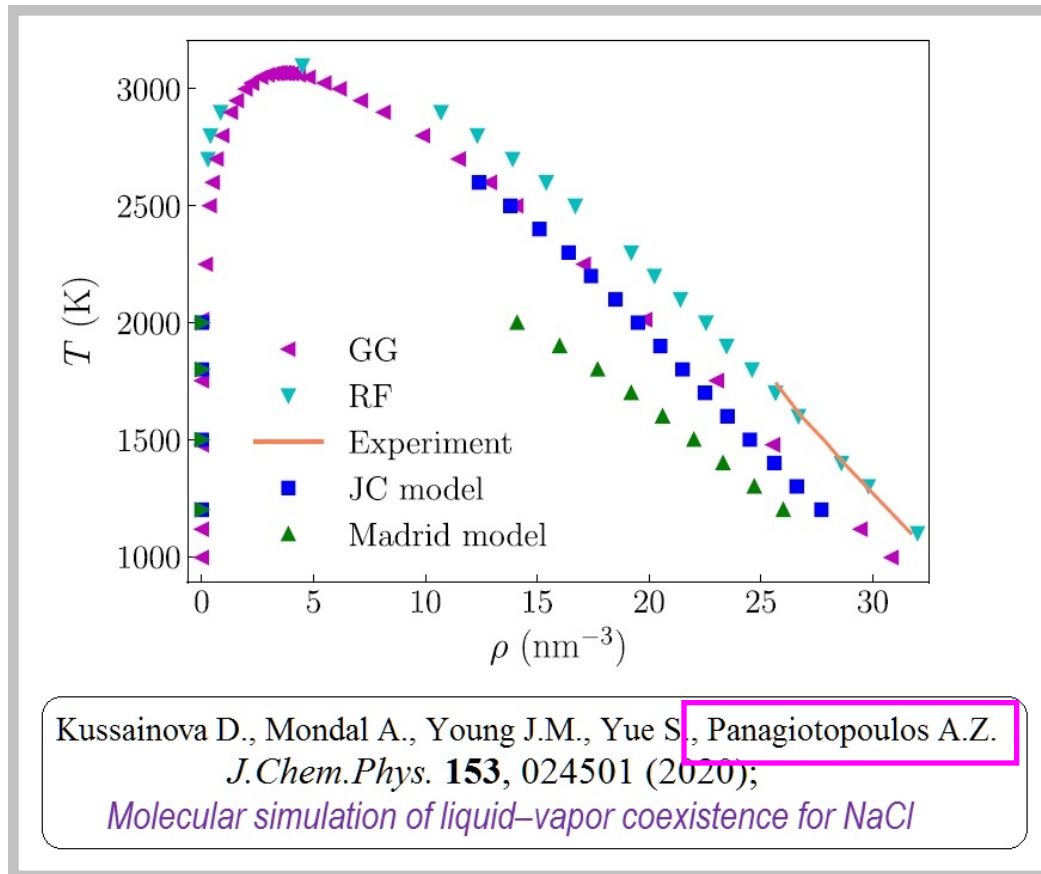
Predicted and experimental values for the NaCl phase diagram.

Rodrigues P.C.R., Silva-Fernandes M.S. *J.Chem.Phys.* **126**, (2007)

*Phase diagrams of alkali halides using two interaction models: A molecular dynamics and free energy study*

# Numerical modeling of gas-liquid phase transitions in ionic liquids and molten salts

Kussainova D., Panagiotopoulos A. *et al*, *J.Chem.Phys.* (2020)



GG – Guillot & Guissani – 1994  
RF – Rodrigues & Fernandes – 2007

# Проблема

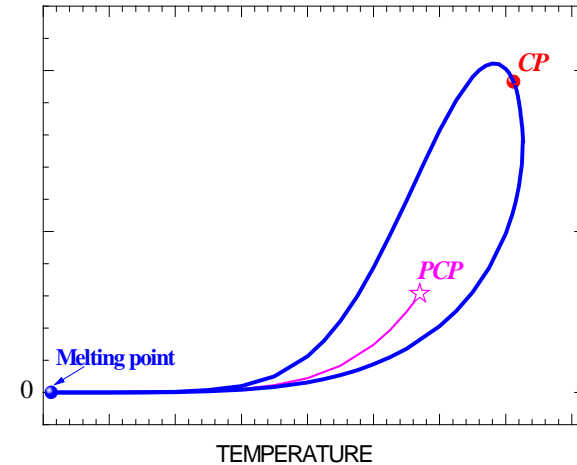
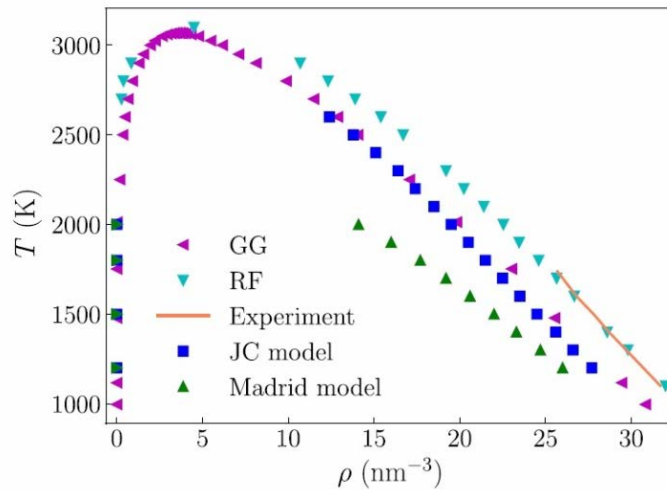
Противоречие в предсказаниях двух подходов

Прямое численное моделирование

Химическая модель плазмы

**Ионная модель**

Код SAHA-UO2



Обычная (Ван дер Ваальсова) структура фазовых диаграмм

Неконгруэнтная структура всех фазовых диаграмм

Кто прав ?!



Athanassios Z. Panagiotopoulos (Princeton)

Hirsh – 62, Citations – 14900 !!

“...We use the “Deep Potential” molecular dynamics (DPMD) approach of Car and coworkers [1] to develop Force Fields for fluids. The approach involves selecting a number of configurations for a system at thermodynamic state points representative of the conditions of interest...

...Kohn-Sham density functional theory is then used to obtain the “reference” energies of the corresponding configurations...”  
*[J.Chem.Phys. 153 (2020)]*

# Numerical modeling of gas-liquid phase transitions in ionic liquids and molten salts



... предсказания "Химической Модели Плазмы", основанные на расчетах ФП согласно условиям Гиббса - Гуггенхейма

# Возможные пути решения

## Эксперимент

### Что следует измерять

- (1) – Давление пара  $P(T)$
- (2) – Состав газовой фазы
- (3) – Район критической точки
- (4) – .....

**Кто возьмется ?**

## Первопринципный (QMD) расчет

### Что следует рассчитывать

- (1) – Непосредственное равновесие фаз (г-ж) в режиме кипения (Bubble point) и в режиме насыщения (Dew point)
- (2) – Хим.потенциал Na или Cl в жидкой фазе

**Кто возьмется ?**

## Химическая модель плазмы

Расчет неконгруэнтного равновесия газ – жидкость в NaCl  
( по методике хим.модели – код SAHA )

*In progress ...*

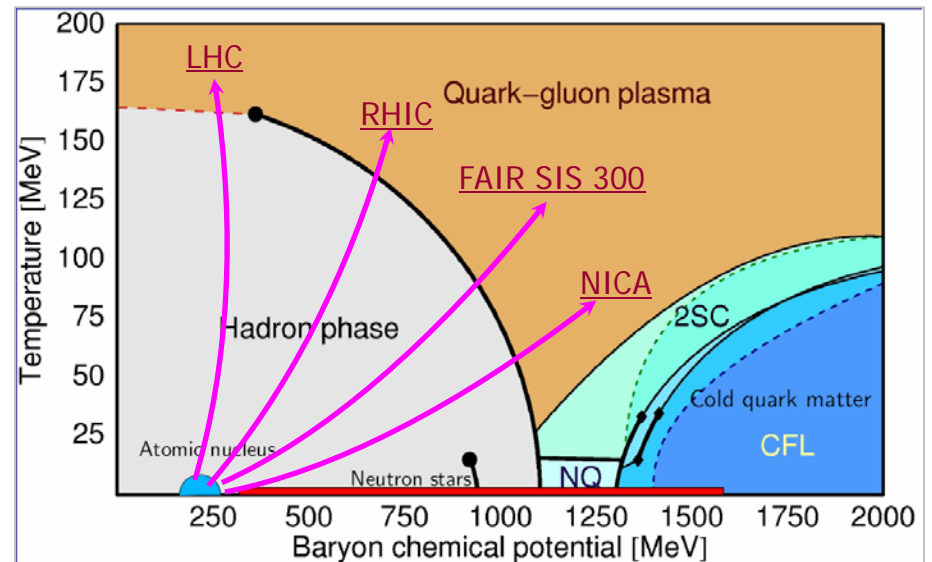
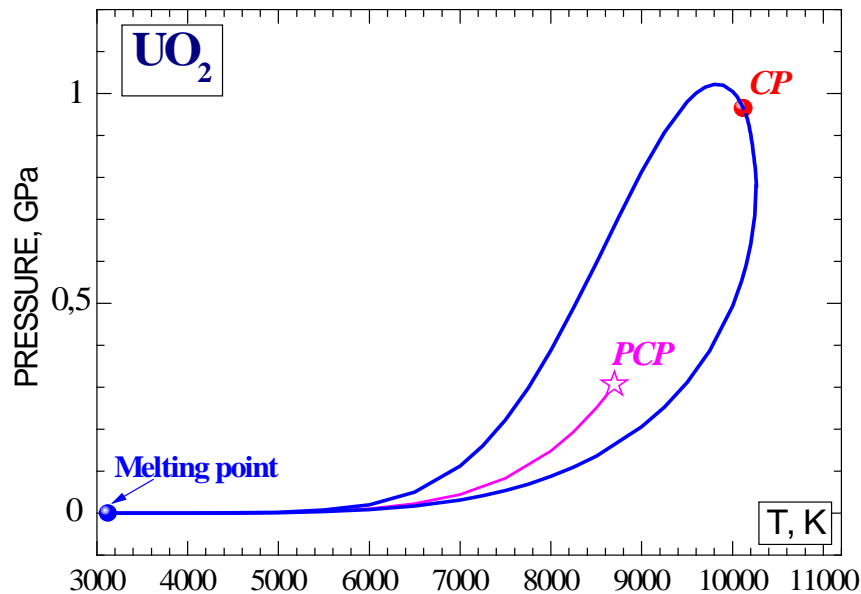
# Cassini-Huygens

MISSION TO SATURN & TITAN



## Non-Congruent Phase Transitions in Cosmic Matter and in Laboratory

# Спасибо!



**Support:** INTAS 93-66 // CRDF № MO-011-0 // ISTC 3755  
**RAS Scientific Programs:**  
**“Physics of Extreme States of Matter”**