

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**Компьютерное моделирование жидких металлов**

Д.К. Белащенко

*Приводится обзор методов и результатов компьютерного моделирования жидких металлов. Рассмотрены два основных метода моделирования: классическая молекулярная динамика с известными межчастичными потенциалами и метод *ab initio*. Основное внимание уделено результатам моделирования с применением модели погруженного атома (EAM). Рассмотрены термодинамические, структурные и диффузионные свойства моделей жидких металлов как при обычных давлениях, так и в экстремальных состояниях (в условиях ударного сжатия). Приведены результаты моделирования жидких металлов I–V групп Периодической системы и ряда переходных металлов, а также некоторых двойных систем (Fe–C, Fe–S). Обсуждаются возможности учёта при моделировании тепловых вкладов коллективизированных электронов в энергию и давление. Рассмотрены особенности затвердевания металлов при сильном переохлаждении.*

PACS numbers: 02.70.–с, 61.25.Mv

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201312b.1281

Содержание

1. Введение (1281).
 2. Методы моделирования (1282).
 - 2.1. Потенциалы межчастичного взаимодействия.
 - 2.2. Форма потенциала модели погруженного атома и подбор параметров.
 - 2.3. Первопринципные расчёты (метод *ab initio*).
 3. Моделирование металлов I группы Периодической системы (1287).
 - 3.1. Щелочные металлы.
 - 3.2. Благородные металлы.
 4. Металлы II группы Периодической системы (1302).
 - 4.1. Магний.
 - 4.2. Цинк.
 - 4.3. Ртуть.
 5. Металлы III группы Периодической системы (1305).
 - 5.1. Алюминий.
 - 5.2. Галлий.
 - 5.3. Таллий.
 6. Вещества IV группы Периодической системы (1307).
 - 6.1. Углерод.
 - 6.2. Германий.
 - 6.3. Олово.
 - 6.4. Свинец.
 7. Вещества V группы Периодической системы (1309).
 - 7.1. Фосфор.
 - 7.2. Мышьяк.
 - 7.3. Сурьма.
 - 7.4. Висмут.
 8. Вещества VI группы Периодической системы (1310).
 - 8.1. Селен.
 - 8.2. Теллур.
 9. Переходные металлы (1310).
 - 9.1. Железо.
 - 9.2. Растворы на основе железа. Ядро Земли.
 - 9.3. Никель.
 - 9.4. Другие металлы.
 10. Сравнение результатов расчётов с различными потенциалами (1317).
 11. Моделирование двойных систем (1317).
 12. Заключение (1317).
- Список литературы (1319).

Д.К. Белащенко. Национальный исследовательский технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация
E-mail: dkbel@mail.ru

Статья поступила 9 апреля 2013 г.,
после доработки 26 июня 2013 г.

1. Введение

Компьютерное моделирование на атомном уровне ведёт свою историю начиная с 1940-х годов — со времени появления первых компьютеров. Однако толчком к бурному развитию этого направления исследований в 1950-х годах явилось внедрение в моделирование метода Монте-Карло (Н. Метрополис, А. и М. Розенблют, А. и Э. Теллер [1], 1953 г.)¹ и изобретение метода молекулярной динамики (Б. Олдер и Т. Уэйнрайт [3], 1957 г.). При этом были использованы парные потенциалы межчастичного взаимодействия различного вида. Первые компьютерные модели были небольшими (например, 32 частицы в основном кубе с периодическими граничными условиями), а потенциалы — достаточно простыми (потенциал Леннарда-Джонса, жёстких сфер, степенной потенциал). С тех пор это направление компьютерного моделирования быстро развивается с ростом производительности компьютеров, и сейчас размеры моделей достигают многих миллионов частиц [4]. Основным методом моделирования стала классическая молекулярная динамика (МД) [5–8].

Значительно позднее возникло другое направление — построение модели вещества на основе квантово-механических расчётов. Объединение квантово-химических расчётов с методом МД (Р. Кар и М. Паринелло [9]) позволило строить атомные модели без использования заданных потенциалов, поскольку межчастичные силы рассчитываются из "первых принципов" (*ab initio*). Однако такие модели пока невелики, обычно они насчитывают несколько десятков атомов. Этот метод позволяет, в частности, аппроксимировать межчастичные силы

¹ Годом рождения метода Монте-Карло принято считать год опубликования (1949 г.) статьи С. Улама и Н. Метрополиса "Метод Монте-Карло" [2].

аналитическими выражениями посредством обработки данных для серии атомных моделей и найденные таким образом потенциалы использовать уже в рамках молекулярной динамики.

Существует специфика МД-моделирования кристаллических и жидких (аморфных) металлов. Для кристаллов важно определить широкий спектр свойств, связанных со структурой: энергии фазовых переходов, упругие свойства, энергии образования различных дефектов решётки, поверхностные свойства для граней с различной ориентацией и т.п. Обычно хорошее согласие расчётных свойств с экспериментальными данными получается при определённой температуре (например, при абсолютном нуле), однако при других температурах согласие может исчезнуть. При моделировании жидкого (изотропного) металла количество рассматриваемых свойств обычно меньше (плотность, энергия, модуль всестороннего сжатия, коэффициент самодиффузии), однако согласие с опытом желательно получить в широких интервалах температуры и давления.

Особенно высокое качество межчастичных потенциалов требуется при моделировании плавления и кристаллизации, когда потенциал должен хорошо описывать одновременно как твёрдую, так и жидкую фазы.

В настоящем обзоре рассмотрены вопросы компьютерного моделирования жидких металлов в равновесных состояниях. Однако встречаются ситуации, в которых при высоких скоростях изменения параметров система оказывается сильно неравновесной. Такие ситуации возникают при воздействии на вещество короткими (фемто- или пикосекундными) лазерными импульсами или при образовании треков радиационных повреждений вследствие прохождения быстрых частиц [10]. В этих случаях электронная подсистема выходит из равновесия с подсистемой ионов. Для таких состояний можно ввести две различные температуры — ионов и электронов, причём электронная температура может быть гораздо выше ионной. С течением времени эти температуры уравниваются. Особенностью такого процесса является то, что от электронной температуры зависят эффективный межатомный потенциал и, следовательно, свойства самого металла. В работах [11, 12] рассмотрены особенности МД-моделирования в такой неравновесной системе и предложены межчастичные потенциалы, рассчитанные по данным метода *ab initio*. В частности, обнаружена зависимость температуры плавления золота от электронной температуры, исследованы аблация золота под действием лазерных импульсов и торможение атома ксенона в уране.

2. Методы моделирования

2.1. Потенциалы межчастичного взаимодействия

Если межчастичное взаимодействие описано соответствующими аналитическими или табулированными потенциалами, то компьютерные вычисления методом молекулярной динамики или Монте-Карло (МК) идут довольно быстро. Обычный настольный компьютер позволяет без проблем работать с моделями размером до нескольких десятков тысяч частиц. Для работы с системами, содержащими более чем несколько сотен тысяч частиц, требуется техника параллельных вычислений. Однако такие большие модели необходимы лишь

для специфических задач, например для исследования механизма фазовых превращений, протяжённых объектов типа дислокаций в кристаллах, треков быстрых частиц в веществе и т.д. Ошибка расчёта свойств, связанная с наличием периодических граничных условий, имеет порядок $1/N$, где N — число частиц модели [13]. Поэтому для расчёта термодинамических, структурных и диффузионных свойств жидкого металла достаточно модели размером в несколько тысяч частиц в основной ячейке.

Исторически впервые для моделирования жидкостей начали применять парные потенциалы. Особенно популярен потенциал Леннарда-Джонса (*потенциал 6–12*), который успешно был применён для моделирования жидкого аргона. Однако для металлов этот и другие парные потенциалы имеют ограниченные возможности, хотя и могут генерировать модели со структурой, очень близкой к реальной. Структуру жидкости описывают с помощью корреляционных функций различного порядка, и дифракционные исследования позволяют получить парные корреляционные функции (ПКФ) реального металла. Согласно теории жидкостей, всегда существует парный потенциал, позволяющий построить модель жидкости с известной (реальной) ПКФ [14, 15]. Были предложены алгоритмы построения таких моделей [16–19]. В "обратном методе Монте-Карло" согласие между модельной и реальной ПКФ достигается посредством серии небольших смещений атомов статической модели, причём выбираются такие смещения, которые уменьшают разницу между двумя ПКФ. В алгоритмах Шоммерса [16, 17] и Реатто [18] варьируется по определённым правилам сам парный потенциал; в результате получается потенциал в виде таблицы, который генерирует заданную ПКФ с требуемой точностью.

Алгоритм Шоммерса заключается в следующем. Допустим, что из дифракционного опыта известна парная корреляционная функция $g_0(r)$ однокомпонентной жидкости с реальной плотностью n_0 . Требуется рассчитать такой парный потенциал $\varphi(r)$, который при моделировании методом МД генерировал бы заданную ПКФ $g_0(r)$. Пусть некоторый затравочный потенциал $\varphi_1(r)$ при построении методом МД модели жидкости с плотностью n_0 генерирует модель с ПКФ $g_1(r)$. Как правило, $g_1(r) \neq g_0(r)$. Поэтому следует ввести поправку $\Delta\varphi(r)$ к потенциальному, которая улучшила бы согласие между ПКФ модели и дифракционной ПКФ. Эту поправку можно выбрать в виде $\Delta\varphi_1(r) = \alpha k_B T \ln [g_1(r)/g_0(r)]$. Здесь $\alpha > 0$ — демпфирующий множитель, подбираемый опытным путём, k_B — постоянная Больцмана, T — температура жидкости. Действительно, на тех интервалах расстояний, где $g_1(r) > g_0(r)$, поправка будет положительной, потенциал увеличится и ПКФ должна уменьшиться (чем больше потенциал, тем меньше вероятность встретить соседа). Однако там, где $g_1(r) < g_0(r)$, добавка будет отрицательной, потенциал уменьшится и ПКФ должна увеличиться. Затем следует построить новую модель жидкости с парным потенциалом $\varphi_2(r) = \varphi_1(r) + \Delta\varphi_1(r)$. При этом будет получена новая ПКФ $g_2(r)$, более близкая к $g_0(r)$, чем $g_1(r)$. Следует рассчитать новую поправку к потенциальному $\Delta\varphi_2(r) = \alpha k_B T \ln [g_2(r)/g_0(r)]$ и т.д. При разумных плотностях модели эта итерационная процедура сходится к искомому парному потенциальному. Итерации проводят до тех пор, пока ПКФ модели не окажется достаточно близкой к $g_0(r)$.

Обычно требуется несколько десятков таких итераций для того, чтобы стандартное отклонение между ПКФ модели и дифракционной ПКФ стало менее 0,01. Такие две ПКФ визуально неразличимы. Стремиться получить меньшие отклонения не имеет смысла, так как ошибка расчёта дифракционных ПКФ путём фурье-переобразования структурного фактора больше, чем 0,01. Если плотности модели и реальной жидкости различаются, то получить хороший результат с помощью процедуры Шоммерса нельзя. Кроме того, эта процедура пригодна лишь при не слишком низких температурах для таких моделей жидкостей с реальной плотностью, у которых структура (т.е. ПКФ) определяется только отношением $\varphi(r)/k_B T$. При низких температурах, когда отношение $\varphi(r)/k_B T$ становится при некоторых расстояниях r не малым, система переходит в аморфное состояние и алгоритм Шоммерса становится непригодным, так как при $T \rightarrow 0$ структура перестаёт зависеть от $\varphi(r)/k_B T$ и определяется силовой функцией $\beta d\varphi(r)/dr$, где β — любое положительное число [20]. Условной границей между жидким и твёрдым (аморфным) состояниями является высота первого пика ПКФ около 3,5–4,0. При более высоких пиках ПКФ (т.е. при более высоких степенях упорядочения структуры) алгоритм Шоммерса перестаёт давать хорошие результаты и одновременно возникают трудности при решении уравнений статистической теории жидкостей (Борна–Грина–Боголюбова, Орнштейна–Цернике, Перкуса–Йевика), вплоть до появления нефизичных решений. В работах [20–23] предложены алгоритмы, которые позволяют строить модели аморфной фазы при $T \rightarrow 0$ по заданной ПКФ ("дельта-алгоритм" и "алгоритм сравнения координационных чисел"). Результаты восстановления силовых функций по этим алгоритмам также являются неоднозначными и зависят от выбора затравочного потенциала.

Важно отметить, что процедура Шоммерса неоднозначна, т.е. при разных затравочных потенциалах могут быть получены различные парные потенциалы, которые генерируют практически одинаковые ПКФ [20, 24]. Например, ПКФ жидкости не изменится, если к генерирующему её потенциальному добавить потенциал, который генерирует такую же ПКФ аморфной фазы при абсолютном нуле температуры.

Алгоритм Шоммерса очень прост и надёжен, так как при правильно заданной плотности он гарантирует получение подходящего парного потенциала. Различие между алгоритмами [16, 17] и [18] малосущественно ввиду отмеченной выше неоднозначности решения задачи о восстановлении парного потенциала по известной ПКФ. Поэтому нет смысла спорить о том, какой из этих алгоритмов лучше.

Парные потенциалы можно получить на основе псевдопотенциальных расчётов [25]. Это направление было популярно в 1950–1960-е годы. Эффективный парный потенциал ("псевдопотенциал") определяется формулой [25]

$$\varphi(r) = \frac{V}{\pi^2 N} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq. \quad (1)$$

Здесь N — число частиц в объёме V , $F(q)$ — характеристическая функция, которая зависит от фурье-образа псевдопотенциала ионов металла. В конкретных расчётах используются как первопринципные, так и модельные (параметризованные) псевдопотенциалы.

Парные потенциалы широко использовались при изучении статических и динамических свойств жидких металлов в рамках теории жидкостей [5, 13, 26–30]. В рамках парного взаимодействия можно получить хорошие результаты относительно статической и динамической структуры, диффузионных и вязкостных свойств жидкости. Эти свойства чувствительны к короткодействующей ветви потенциала.

В связи с ограниченным объёмом данного обзора невозможно подробно рассмотреть огромный материал по моделированию жидких металлов в рамках парного взаимодействия. Однако ясно следующее. Существенным недостатком парных потенциалов является то, что при правильной структуре термодинамические свойства моделей металла (давление, энергия) не согласуются с опытными данными. Поэтому возникла необходимость выйти за рамки парного потенциала и разработать разумные многочастичные потенциалы.

В настоящее время при моделировании металлов широко используется потенциал модели погруженного атома (Embedded Atom Model — EAM), изобретённый для описания кристаллических металлов при температурах, близких к абсолютному нулю [6, 31–37]. В модели EAM введено коллективное взаимодействие. Потенциальная энергия металла записывается в виде

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}). \quad (2)$$

Здесь $\Phi(\rho_i)$ — "потенциал погружения" i -го атома, зависящий от "эффективной электронной плотности" ρ в области нахождения центра атома, а вторая сумма содержит обычный парный потенциал $\varphi(r)$. Эффективная электронная плотность, которая в точке нахождения атома создаётся окружающими его атомами, определяется по формуле $\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij})$, где $\psi(r_{ij})$ — вклад в электронную плотность от соседа с номером j . В первых работах по применению потенциала EAM предполагалось, что эффективная электронная плотность является реальной плотностью электронов, которую можно рассчитать, например, с помощью таблиц волновых функций электронов свободных атомов. Однако в дальнейшем функциям $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ перестали приписывать такой буквальный смысл и перешли к рассмотрению потенциала EAM как разумной математической конструкции. Форма потенциала (2) удобна тем, что вклад от потенциала погружения в межчастичные силы, так же как и парный вклад, выглядит как сумма по парам атомов и вычисляется достаточно легко.

В итоге в расчётах используются три подгоночные функции: $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, что даёт широкие возможности согласования расчётных свойств с экспериментальными значениями. Выбор этих функций неоднозначен. Преобразования их по формулам

$$\rho^*(r) \rightarrow \alpha \rho(r), \quad \Phi(\rho) \rightarrow \Phi\left(\frac{\rho^*}{\alpha}\right)$$

$$\text{и/или } \Phi^*(\rho) \rightarrow \Phi(\rho) + \beta \rho, \quad \varphi^*(r) \rightarrow \varphi(r) - 2\beta \rho(r) \quad (3)$$

не изменяют величин сил, действующих на частицы. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удаётся правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д., а также полу-

чить правильную относительную устойчивость различных кристаллографических модификаций данного металла. При моделировании с потенциалом EAM можно использовать опубликованные программные пакеты (например, LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [38]). Были предложены модификации исходной схемы EAM [36, 39–43], учитывающие, в частности, направленность связей и позволяющие расширить круг металлов, адекватно описываемых схемой EAM. Недостатком потенциала EAM является большое число входящих в него параметров (обычно в пределах двух десятков).

Схема EAM допускает обобщение для случая двойных металлических систем. Потенциалы EAM считаются "трансферабельными", т.е. их применение можно распространить (по определённым правилам) на растворы или даже соединения. Требуется лишь определить дополнительно парные потенциалы для пар разных атомов.

Пока неясно, достаточно ли точен потенциал EAM для того, чтобы описывать свойства металла в широких интервалах температуры. В таблице 1 приведены свойства кристаллических Al, Cu и Fe, рассчитанные методом МД при реальной плотности с использованием потенциалов EAM, подобранных по свойствам металлов при $T = 0$. При температурах, близких к точке плавления T_m , расчётные давления имеют порядок 0,1–1,0 ГПа, хотя по атомной шкале реальные давления практически равны нулю. В случае совпадения модельной и фактической энергий при $T = 0$ фактическая энергия при $T > 0$ должна быть ниже модельной, поскольку реальная теплоёмкость при низких температурах стремится к нулю, а теплоёмкость модели близка к $3R$ (универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$). Однако данные табл. 1 в некоторых случаях ведут себя противоположным образом. Отклонения энергии моделей от фактических значений при обычных температурах могут составлять несколько кДж моль $^{-1}$.

Кроме того, потенциалы, предназначенные для описания кристаллических фаз, не всегда приводят к хорошим результатам при моделировании именно жидких металлов. В случае реальной плотности жидкого ме-

талла при температурах, близких к точке плавления, давление модели может существенно отличаться от нуля (составлять несколько ГПа). Соответственно, плотность жидкости при нулевом давлении может отличаться от реальной на несколько процентов, а расхождение для энергии моделей составит несколько кДж моль $^{-1}$.

Выбор формы потенциала EAM и подбор параметров может быть проведён с привлечением квантово-механических методов. Эти методы (реализованные, например, в программных пакетах Gaussian-9, VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms)) позволяют рассчитывать силы, действующие на каждую частицу модели жидкого или аморфного металла. Волновые функции коллективизированных электронов описываются, например, набором плоских волн, далее рассчитываются коэффициенты разложения по плоским волнам, а затем с помощью теоремы Гельмана–Фейнмана определяются суммарные силы, действующие на каждый атом. Если все межчастичные расстояния в модели и силы, действующие на каждый атом, известны, то можно подобрать функции, входящие в выражение для потенциала EAM (*force matching method*). Примером программы, реализующей такую возможность, является PotFit [47].

Предпринимались попытки подобрать потенциал таким образом, чтобы он хорошо описывал и кристаллический, и жидккий металл. В работах [46, 48] при подборе параметров потенциала EAM для железа использовались, наряду со свойствами кристалла, ПКФ жидкого железа при температурах, близких к точке плавления, и применялось уравнение Борна–Грина–Боголюбова. При моделировании жидкого железа ($T = 1820 \text{ К}$) с потенциалом EAM из [46] получается ПКФ, близкая к фактической, однако остаётся расхождение с опытными данными по энергии (см. табл. 1).

Используемые сейчас потенциалы EAM обычно не позволяют хорошо описывать сразу и кристаллическую, и жидкую фазы металла. Поэтому является актуальной задача разработки потенциалов EAM специально для описания жидких металлов.

Потенциал EAM в форме (2) не содержит явно углов между связями, и он пригоден для систем, в которых отсутствует или является очень малым вклад от направленных (валентных) связей. Поэтому указанный потенциал не подходит для описания систем, в которых преобладает валентное взаимодействие. Предложены модификации исходной схемы EAM [36, 39–43], учитывающие направленность связей. Для таких систем применялись многочастичные потенциалы, явно включающие в себя валентные углы, например, трёхчастичные потенциалы Стиллингера–Вебера [49] или Терсофа [50] для углерода, германия и кремния. Линейная комбинация потенциала EAM (2) и трёхчастичных потенциалов пригодна, например, для моделирования систем типа Au–Si и Au–Ge [42], причём параметры такого гибридного потенциала уточняются методом *ab initio*. В указанных системах вклад металлической связи ещё весьма существен.

Иное дело — системы типа C, Si, As, P с преимущественно валентной связью, в них вклад металлической связи при обычных плотностях отсутствует. Интерес к таким жидкостям связан, в частности, с тем, что в них обнаружены структурные переходы жидкость–жидкость, при которых в достаточно узком интервале плот-

Таблица 1. Свойства кристаллических металлов, рассчитанные с потенциалом EAM*

Металл	Структура**	$T, \text{ К}$	$d, \text{ г см}^{-3}$	$p, \text{ ГПа}$ (EAM)	$-U, \text{ кДж моль}^{-1}$		
					EAM	Опыт	Потенциал
Al	ГЦК	0	2,719	0,00	-324,2	-324,2	[44]
Al	ГЦК	298	2,700	0,23	-316,8	-323,8	[44]
Al	ГЦК	873	2,585	-0,26	-300,8	-307,1	[44]
Al	Жидкость	943	2,370	0,32	-288,8	-286,4	[44]
Cu	ГЦК	0	8,990	0,00	-341,6	-341,6	[45]
Cu	ГЦК	298	8,920	1,66	-334,1	-331,2	[45]
Cu	ГЦК	1073	8,518	1,11	-313,7	-310,3	[45]
Cu	Жидкость	1423	7,969	1,57	-292,0	-286,6	[45]
Fe	ОЦК	0	7,968	0	-397,7	-416,4	[46]
Fe	ОЦК	300	7,874	-1,66	-389,6	-411,5	[46]
Fe	ОЦК	1820	7,299	-0,99	-344,7	-353,0	[46]
Fe	Жидкость	1820	7,013	-0,38	-330,4	-339,2	[46]

* T — температура, d — модельная плотность, p — давление, U — внутренняя энергия.

** ГЦК — гранецентрированная кубическая, ОЦК — объёмноцентрированная кубическая.

ностей структура резко изменяется. Например, такой структурный переход в жидким фосфоре (с одновременным скачком плотности) наблюдался методом рентгеновского рассеяния при давлении, близком к 1 ГПа, и температурах 1323–1348 К [51]. МД-расчёты методом *ab initio* показали, что при этом переходе происходит полимеризация молекул, но связь остаётся ковалентной [52]. Вряд ли можно считать такое превращение переходом 1-го рода, и я в такое превращение не верю, по крайней мере до тех пор, пока кто-нибудь не получит в равновесии два слоя жидкого фосфора с разными плотностями. Для описания структуры таких систем потенциал ЕАМ вряд ли подходит.

2.2. Форма потенциала модели погруженного атома и подбор параметров

Форма потенциалов погружения ЕАМ бывает различной. Например, в работе [53] входящие в потенциал функции для шести металлов (Cu, Ag, Au, Nb, Ta, V) выбраны в простом виде: $\varphi(r) = A_1(r_{c1} - r) \exp(-c_1 r)$, $\psi(r) = A_2(r_{c2} - r) \exp(-c_2 r)$, $\Phi(\rho) = D\rho \ln \rho$, где $A_{1(2)}$, $r_{c1(2)}$, $c_{1(2)}$ и D — параметры. Здесь всего семь параметров, которые можно подобрать по известным свойствам кристалла при $T = 0$. Эти потенциалы неплохо описывают свойства металлов при $T \sim 0$, однако при повышении температуры некоторые из них перестают работать. Так, в модели ниобия ОЦК-решётка разрушается уже при $T = 500$ К, а у ванадия — при $T = 800$ –1000 К.

Наличие в потенциале ЕАМ потенциала погружения $\Phi(\rho)$ приводит к появлению дополнительного вклада в парную силу между атомами i и j :

$$F_{ij}^{\text{EAM}} = -\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \Big|_{\rho_i} + \frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \Big|_{\rho_j} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}}. \quad (4)$$

Производная $\partial\psi/\partial r$, по смыслу функции $\psi(r)$, отрицательна, так как эффективная электронная плотность, создаваемая атомом, должна убывать с увеличением расстояния. Производная $d\Phi/d\rho$ с возрастанием ρ обычно меняет знак с минуса на плюс. Если бы у всех атомов модели значение ρ было одинаковым, то дополнительная парная сила имела бы вид $F_{ij}^{\text{EAM}} = -2(d\Phi/d\rho)(d\psi/dr)$. Если при некотором значении ρ для всех атомов $d\Phi/d\rho = 0$, то эффективная сила F_{ij}^{EAM} исчезает и поведение системы определяется только парной силой $f_{ij} = -d\varphi(r)/dr$. Поэтому для жидкости удобно выбрать такую форму потенциала погружения, при которой производная $d\Phi/d\rho$ исчезала бы при температурах, близких к T_m . В работах автора настоящего обзора принята следующая форма потенциала погружения:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r), \quad (5)$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \quad \text{при } \rho_1 \leq \rho \leq \rho_8, \quad (6)$$

$$\Phi(\rho) = a_i + b_i(\rho - \rho_{i-1}) + c_i(\rho - \rho_{i-1})^2 \quad \text{при } \rho_i \leq \rho \leq \rho_{i-1}, \quad i = 2, 3, 4, 5, \quad (7)$$

$$\Phi(\rho) = [a_6 + b_6(\rho - \rho_5) + c_6(\rho - \rho_5)^2] \left[\frac{2\rho}{\rho_5} - \left(\frac{\rho}{\rho_5} \right)^2 \right] \quad \text{при } \rho \leq \rho_5, \quad (8)$$

$$\Phi(\rho) = a_9 + b_9(\rho - \rho_8) + c_9(\rho - \rho_8)^m \quad \text{при } \rho_8 \leq \rho \leq \rho_9, \quad (9)$$

$$\Phi(\rho) = a_{10} + b_{10}(\rho - \rho_9) + c_{10}(\rho - \rho_9)^n \quad \text{при } \rho > \rho_9, \quad (10)$$

причём $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ функции $\Phi(\rho)$ и $d\Phi/d\rho$ непрерывны. Значения ρ_i возрастают в следующем порядке: $\rho_5 < \rho_4 < \rho_3 < \rho_2 < \rho_1 < \rho_0 < \rho_8 < \rho_9$. Если у всех атомов $\rho = \rho_0$, то $d\Phi/d\rho = 0$ и структура зависит только от парного вклада в потенциал. Этот вклад можно рассчитать, например, с помощью алгоритма Шоммерса. Число делений оси ρ на отрезке $0 < \rho < \rho_0$ может быть и больше, и меньше пяти. В итоге потенциал погружения определяется параметрами $p_1, p_2, a_1, c_1 - c_{10}$, $\rho_1 - \rho_9$, m, n , которые в принципе позволяют подогнать к экспериментальным данным такие свойства, как плотность, потенциальная энергия (энергия атомизации) и модуль всестороннего сжатия. Параметры $a_2 - a_{10}$ и $b_2 - b_{10}$ определяются из условий непрерывности $\Phi(\rho)$ и $d\Phi/d\rho$. Выражения (6)–(8) используются при моделировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, а (9) и (10) — при моделировании состояний с повышенной плотностью (например, в условиях ударного сжатия).

Преимущество выбора потенциала погружения в виде (5)–(10) состоит в том, что энергию моделей можно изменять простым варьированием параметра a_1 , а модуль всестороннего сжатия — варьированием параметра c_2 . Остальные параметры подбираются по зависимости плотности жидкого металла от температуры, а также — при высоких давлениях — с учётом формы адиабаты Гюгонио. В итоге можно добиться хорошей точности описания свойств жидкого металла при температурах, близких к точке плавления T_m (табл. 2).

Критической проблемой в отношении потенциалов ЕАМ является вопрос возможности их применения при повышенных температурах, в том числе достаточно высоких (например, в условиях ударного сжатия). В опытах по ударному сжатию металлов ударная волна проходит через образец толщиной в несколько миллиметров со скоростью несколько километров в секунду. Время прохождения составляет $\sim 10^{-6}$ с. Такое время достаточно велико, чтобы считать состояния за фронтом волны практически равновесными и применять для их описания обычную термодинамику. Сам потенциал не содержит явно температуру, так что адекватность потенциала должна быть следствием его удачной формы. До сих пор этот вопрос остаётся открытым. Исследователи, моделирующие кристаллические фазы, обычно мало озабочены влиянием температуры, так что основные результаты по влиянию температуры на свойства относятся к случаю жидких металлов.

Пожалуй, наиболее подходящими с этой точки зрения являются щелочные металлы, хорошо изученные в связи с их применением в качестве теплоносителей. Температурный интервал жидкого состояния щелочных металлов составляет 1500–2000 К. Если параметры потенциала ЕАМ устанавливать по известной зависимости плотности металла от температуры вдоль линии равновесия кристалл–жидкость, то при температурах выше 1000 К наблюдается систематическое занижение энергии модели по отношению к энергии реального металла [54–56], и теплоёмкость модели оказывается меньше реальной теплоёмкости металла. Это может быть объяснено (по крайней мере, частично) вкладом, обусловленным электронной теплоёмкостью.

При учёте тепловой энергии коллективизированных электронов следует иметь в виду, что она входит в полную энергию металла, но не влияет на межчастичное

Таблица 2. Расчётные свойства жидких металлов вблизи T_m , полученные методом МД с потенциалом ЕАМ*

Металл	$T, \text{ К}$	$d, \text{ г см}^{-3}$	$p, \text{ ГПа}$ (ЕАМ)	R_g	$U, \text{ кДж моль}^{-1}$				$K_T, \text{ ГПа}$		$D \times 10^5, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	
					ЕАМ	$E_{\text{el}T}$	$E_{\text{AM}} + E_{\text{el}T}$	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт
Li	463	0,5139	0,014	0,033	-145,87	0,048	-145,4	-145,6	9,90	9,55	9,82	7,34
Na	378	0,9239	-0,019	0,017	-96,03	0,030	-96,00	-96,00	5,20	5,18	4,53	4,32
K	343	0,8278	0,005	0,028	-79,00	0,024	-78,76	-79,09	2,66	2,74	4,92	4,02
Rb	313	1,4785	-0,0045	0,018	-72,47	0,008	-72,46	-72,35	2,05	2,07	3,23	3,91, 2,69
Cs	323	1,8237	0,007	0,031	-65,89	0,017	-65,87	-65,97	1,87	1,40	2,39	2,41
Cu	1423	7,978	0,000	0,022	-287,7	0,524	-287,2	-287,8	75 ± 6	69,0	3,58	4,70, 4,63
Ag	1273	9,261	0,054	0,027	-239,77	0,535	-239,2	-239,7	53,8	53,8	3,45	2,80
Zn	723	6,546	-0,008	0,029	-103,80	0,171	-103,6	-103,6	41,5	41,8	3,39	2,43
Hg	293	13,55	0,009	0,033	-55,28	~ 0	-55,28	-55,32	25,3	24,9	1,02	1,42–1,72
Al	943	2,37	0,321	0,067	-288,80	0,388	-288,8	-286,4	33,4	41,7	3,56	—
Ga	293	6,10	~ 0	0,018	-265,24	~ 0	-265,2	-265,2	48,3	48,1	1,23	1,56
Sn	523	6,93	-0,010	0,041	-288,55	0,131	-288,42	-288,56	36,6	36,6	2,09	2,40–2,60
Pb	613	10,67	-0,008	0,032	-175,41	0,222	-175,19	-175,45	29,5	29,6	2,15	1,14–2,36
Bi	573	10,04	0,002	0,018	-182,04	0,220	-181,82	-182,06	23,2	22,8	3,73	2,03

* R_g — невязка между ПКФ модели и реального металла, U (ЕАМ) — внутренняя энергия модели, $E_{\text{el}T}$ — энергия электронов, рассчитанная по формуле (11), K_T — изотермический модуль всестороннего сжатия.

взаимодействие и не участвует в схеме ЕАМ, поскольку является кинетическим вкладом, как и энергия теплового движения атомов. При МД-моделировании эту энергию требуется вычесть из полной энергии металла [54–56].

Тепловую энергию электронов можно рассчитать с помощью двух уравнений статистической механики, определяющих число коллективизированных электронов N_{el} и их энергию E_{el} :

$$\begin{aligned} N_{\text{el}} &= C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{1 + \exp[(\epsilon - \mu)/k_B T]}, \\ E_{\text{el}} &= C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{1 + \exp[(\epsilon - \mu)/k_B T]}. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь μ — химический потенциал электронов. В модели свободных электронов коэффициент $C = 4\pi(2m)^{3/2}V/h^3$, где m — масса электрона, V — объём металла, h — постоянная Планка. Уравнения (11) обычно хорошо выполняются для простых жидких металлов с изотропной структурой. Задав N_{el} , V и T , из первого уравнения можно найти μ , а затем из второго уравнения — E_{el} .

Анализ результатов ударного сжатия проводят обычно методом, в котором теплоёмкость вещества принимается равной $3R$, а коэффициент Грюнайзена $\gamma = (V/C_V)(\partial p/\partial T)_V$ (C_V — теплоёмкость, p — давление) считается зависящим только от объёма [57]. Электронные вклады в энергию и давление при этом не учитываются. Далее будем называть такой метод расчёта "стандартным". При ударном сжатии нужно отсчитывать электронную энергию от исходной температуры сжатия (обычно ≈ 300 К). Поэтому изменение тепловой энергии электронов следует определить как $E_{\text{el}T}(T) = E_{\text{el}}(T) - E_{\text{el}}(300 \text{ К})$. Исключение тепловой энергии электронов из потенциальной энергии металла приводит, как правило, к заметному уменьшению расчётной температуры на адиабате Гюгонио. Выделяя из полной энергии металла тепловую энергию электронов (дающую вклад в кинетическую энергию), приходится по тем же соображениям отдельно выделить и тепловой вклад электронного газа в давление p_{el} , который также не должен участвовать в схеме ЕАМ. Величину p_{el} можно

рассчитать по формуле [58]

$$p_{\text{el}} V = \frac{2}{3} E_{\text{el}}. \quad (12)$$

Как и в случае электронной энергии, изменение теплового давления электронов можно определить как $p_{\text{el}T}(T) = p_{\text{el}}(T) - p_{\text{el}}(300 \text{ К})$. Этот вклад может быть довольно большим. Например, в случае лития при нормальном объёме $p_{\text{el}} = 13,97 \text{ ГПа}$ при температуре 300 К и $p_{\text{el}} = 17,72 \text{ ГПа}$ при температуре 15000 К, так что $p_{\text{el}T}(15000 \text{ К}) = 3,75 \text{ ГПа}$.

Параметры ρ_8 , ρ_9 , c_9 , c_{10} , m , n в формулах (9) и (10) подбираются так, чтобы выполнялись два условия: 1) близость расчётного давления модели к найденному на ударной адиабате; 2) справедливость соотношения с хорошей точностью для ударной волны [59]:

$$U_2 - U_1 = \frac{1}{2} (p_1 + p_2)(V_1 - V_2), \quad (13)$$

где V_i , p_i и U_i — мольный объём, давление и полная энергия вещества перед фронтом ($i = 1$) и за фронтом ($i = 2$) ударной волны соответственно. В этом методе расчёта температура является определяемой величиной [60]. При подборе параметров потенциала погружения используется формула (13) с учётом того, что $p_1 \approx 0$.

Возможность улучшить описание металлов в рамках потенциала ЕАМ при высоких температурах проверялась пока только для металлов I группы периодической системы. Для них эта методика даёт хорошие результаты, которые будут описаны в разделе 3 при обсуждении данных для конкретных металлов.

Расчёты, проведённые автором настоящего обзора, выполнялись преимущественно в NVT -ансамбле на моделях размером в несколько тысяч частиц в основном кубе. Основное внимание уделялось достижению достаточноной точности определения термодинамических свойств жидкого металла в различных условиях. При расчётах применялся алгоритм Л. Верле без каких-либо добавлений для реализации изотермических или изобарных условий. Изотермичность обеспечивалась минимальными коррекциями координат частиц на предыдущем шаге по времени, причём не непрерывно, а на каждом 10-м или 20-м шаге. Флуктуации температуры в

таком МД-прогоне обычно порядка 0,1–1,0 К. Например, в случае ртути при $T = 773$ К флуктуации температуры в NVT -прогоне составляли $\pm 0,32$ К, тогда как NVE -прогоне — $\pm 8,4$ К. Моделирование при постоянном давлении (NpT) обеспечивалось очень малыми периодическими коррекциями длины ребра основного куба (на каждом 10-м шаге) и проводилось обычно только при расчётах температур плавления. Например, в случае алюминия при $T = 943$ К и близком к нулю давлении длина ребра основного куба в МД-прогоне колебалась в пределах $33,920 \pm 0,024$ Å, а давление при этом изменялось в пределах $\pm 0,052$ ГПа.

2.3. Первопринципные расчёты (метод *ab initio*)

В методе *ab initio* используется возможность рассчитывать квантово-механические силы, действующие на каждый атом модели (теорема Гельмана–Фейнмана), и включать эти силы в схему молекулярной динамики. Впервые эта идея была реализована Каром и Парринелло [9] (метод CPMD — Car–Parrinello Molecular Dynamics). В первопринципном методе не требуется задания межчастичного потенциала, однако скорость счёта очень мала, и для его работы требуется очень мощная компьютерная техника. Размеры моделей соответственно невелики — обычно несколько десятков атомов в основной ячейке, максимум — немногим более ста. Теория метода представлена в ряде обзоров (см., например, [6, 61, 62]). Имеются коммерческие (VASP [63]) и бесплатные (SIESTA) пакеты программ, написанные специально для метода *ab initio*. Преимуществом метода *ab initio* является возможность рассчитывать электронные волновые функции и электронный спектр. Но из-за небольших размеров моделей точность определения термодинамических и структурных свойств невысока. Например, ПКФ удаётся рассчитать в лучшем случае до второго пика. Однако систематические исследования точности метода *ab initio* для жидких металлов пока не проводились.

Вариантом метода *ab initio* является так называемая молекулярная динамика Борна–Оппенгеймера (Born–Oppenheimer Molecular Dynamics — BOMD), основанная на приближении Борна–Оппенгеймера. В этом приближении принимается, что электронные волновые функции мгновенно подстраиваются к полю, создаваемому медленно движущимися ядрами (ионами). Метод BOMD также позволяет рассчитывать траектории частиц без задания межчастичных потенциалов ("неэмпирическая молекулярная динамика"). Метод BOMD реализован, например, в пакете программ Gaussian. Этот метод применялся, например, для расчёта динамики решётки и процесса плавления натрия [64–66].

3. Моделирование металлов I группы Периодической системы

3.1. Щелочные металлы

Первые десятилетия работ в области моделирования щелочных металлов были проведены с использованием парных потенциалов (см. обзоры в [5, 20]). Далее наступило время потенциала ЕАМ и поисков наилучшей его формы для лития [55, 56, 60, 67, 68], натрия [55, 56, 60, 69], калия [54–56, 60, 70], рубидия [55, 56, 60, 71–73] и цезия [55, 56, 60, 74–78]. Автор настоящего обзора

рассчитывал парный вклад в потенциал ЕАМ алгоритмом Шоммерса [16, 17] в виде таблицы и далее аналитически аппроксимировал полученную таблицу данных. В результате была принята форма потенциала ЕАМ (5)–(10) (с различным числом делений оси r при $r < r_0$ в разных случаях). При нормальной и пониженной плотности работают выражения (5)–(8), а при повышенной — выражения (9) и (10). Энергия металла определяется по отношению к энергии газа покоящихся атомов и рассчитывается по данным для энергии атомизации и по другим термодинамическим свойствам. Величина энергии позволяет установить параметр a_1 . Параметр c_1 определяется так, чтобы модуль всестороннего сжатия жидкости при температурах, близких к точке плавления, был близок к фактическому. Параметры выражений (5)–(8) находятся по зависимости плотности от температуры с учётом непрерывности потенциала погружения в точках деления оси r_i . Параметры в формулах (9) и (10) определяются по данным ударного сжатия.

3.1.1. Литий. В работе [79] были рассчитаны двумя способами: 1) псевдопотенциальным методом и 2) с использованием модели псевдоатома — два эффективных парных потенциала лития, которые значительно отличались друг от друга, но при МД-моделировании генерировали одинаковые ПКФ. Однако давление и энергия моделей сильно отклонялись от фактических. Например, при температуре 470 К и плотности 0,0445 атомов на 1 Å³ расчёт в случае 1 даёт давление 0,41 ГПа и энергию лития $-19,00$ кДж моль⁻¹ при фактической энергии $-145,6$ кДж моль⁻¹. Несмотря на эти расхождения, расчётные коэффициенты самодиффузии и вязкость хорошо согласовывались с опытными данными. Получено также неплохое согласие с опытными данными для динамических функций расплава: автокорреляционной функции скоростей, структурного фактора и т.д. Отсюда видно, что согласия по структуре жидкости достаточно для расчёта динамических характеристик, но недостаточно для того, чтобы считать модель адекватной в термодинамическом отношении.

Потенциал ЕАМ для жидкого лития рассчитан в работах [55, 56, 60, 80]. Исходные модели в [55, 56, 60] имели ОЦК-структуру и содержали по 2000 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Применили алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0,010–0,001)t_0$, где внутренняя единица времени $t_0 = 2,682 \times 10^{-14}$ с. Модели строили преимущественно в NVT -ансамбле. Плотность моделей задавали в соответствии с опытными данными [81]. Парный вклад в потенциал, который определялся алгоритмом Шоммерса, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \varphi(r) [\text{эВ}] = & -0,161539351212 \times 10^1 + \\ & + \frac{0,329193195820 \times 10^2}{r} - \frac{0,245830404172 \times 10^3}{r^2} + \\ & + \frac{0,840217873656 \times 10^3}{r^3} - \frac{0,136938125679 \times 10^4}{r^4} + \\ & + \frac{0,905623694715 \times 10^3}{r^5}, \quad 2,45 < r < 7,50 \text{ Å}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi(r) [\text{эВ}] = & 0,252868 + 0,15252(2,45 - r) + \\ & + 0,38\{\exp[1,96(2,45 - r)] - 1\}, \quad r \leq 2,45 \text{ Å}. \quad (14) \end{aligned}$$

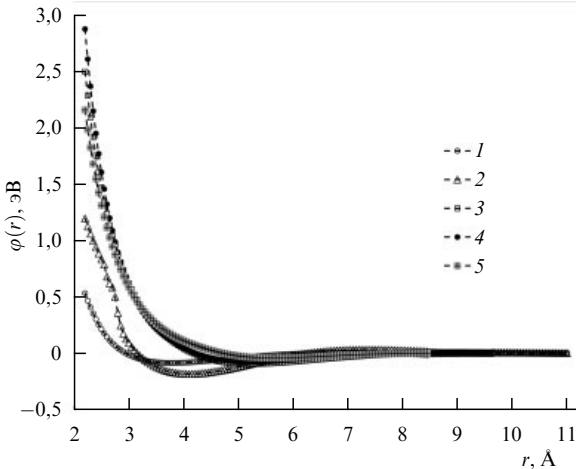


Рис. 1. Расчёты парные вклады в потенциалы EAM щелочных металлов. 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Rb, 5 — Cs.

При $r = 2,45 \text{ \AA}$ потенциал (14) и его производная непрерывны. Этот потенциал показан на рис. 1.

Параметры потенциала погружения $\Phi(\rho)$ (5)–(8), отвечающие за состояния лития при небольших давлениях (последний множитель в квадратных скобках в (8) опущен!), были определены по зависимости плотности жидкого лития от температуры: $p_1 = 3,0511$, $p_2 = 1,2200 \text{ \AA}^{-1}$, $p_0 = 1$, $\rho_1 = 0,900$, $\rho_2 = 0,840$, $\rho_3 = 0,700$, $\rho_4 = 0,550$, $\rho_5 = 0,350$, $a_1 = -0,8948$, $c_1 = 0,0326$, $c_2 = 1,700$, $c_3 = -1,020$, $c_4 = 1,750$, $c_5 = -1,000$, $c_6 = 11,0$. Остальные параметры определяются из условия непрерывности $\Phi(\rho)$ и $d\Phi/d\rho$ в точках $\rho = \rho_i$, а именно: $a_2 = -0,894474$, $b_2 = -0,006520$, $a_3 = -0,887963$, $b_3 = -0,210520$, $a_4 = -0,878482$, $b_4 = 0,075080$, $a_5 = -0,850369$, $b_5 = -0,449920$, $a_6 = -0,800385$, $b_6 = -0,049920$. Параметры p_1 и p_0 , ρ_1, \dots — безразмерные, все параметры a , b и c имеют размерность [эВ].

Параметры ρ_8 , ρ_9 , c_9 , c_{10} , m , n , отвечающие за сильно сжатые состояния, определены в [56, 60] с учётом данных по статическому [82] и ударному [83–87] сжатию. Данные ударного сжатия (адиабата Гюгонио), приведённые на рис. 2, обнаруживают разброс. Эти данные были аппроксимированы в [60] выражением

$$p [\text{ГПа}] = -8,633981 \times 10^2 Z^3 + 1,962050 \times 10^3 Z^2 - 1,516047 \times 10^3 Z + 4,028962 \times 10^2. \quad (15)$$

Здесь $Z = V/V_0$ (нормальный объём лития $V_0 = 12,998 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$). При подборе параметров потенциала критериями адекватности являлись упомянутые выше два условия: 1) близость расчётного давления модели к найденному на ударной адиабате; 2) хорошее выполнение соотношения для ударной волны $U_2 - U_1 = (1/2)(p_1 + p_2)(V_1 - V_2)$. Подбор параметров потенциала погружения, отвечающих за сжатые состояния, проводили следующим образом. Выбрав определённое состояние на адиабате, строили модель с заданной степенью сжатия и известными из опыта давлением и энергией. Расчётную энергию металла E_M за вычетом изменения тепловой энергии электронов определяли по формуле

$$E_M = U_0 + U_2 - U_1 - E_{eT}. \quad (16)$$

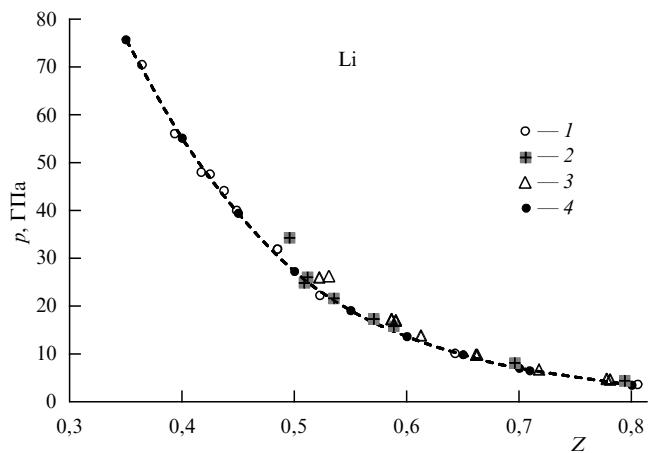


Рис. 2. Ударная адиабата лития: 1 — данные [84], 2 — данные [85], 3 — данные [86], 4 — молекулярно-динамические данные: $p_{\text{calc}} = p_M + p_{eT}$.

Здесь $U_0 = -156,8 \text{ кДж моль}^{-1}$ — энергия ОЦК-лития при $T = 300 \text{ К}$ [55, 56] по отношению к энергии покоящихся частиц, разведённых на бесконечно большое расстояние. Значения $\Delta U = U_2 - U_1$ рассчитывались по формуле (13). Тепловую энергию и давление электронов вычисляли по формулам (11), (12). Изменяя температуру модели, добивались того, чтобы фактическая энергия МД-модели E_{MD} стала равной E_M . Затем сравнивали полученные давления моделей с давлением на адиабате Гюгонио за вычетом изменения теплового давления электронов $p_{eT}(T)$. Если давления моделей не совпадали с опытными данными, то проводили варьирование параметров потенциала погружения, отвечающих за сжатые состояния, и каждый раз пересчитывали температуру моделей, тепловую энергию и тепловое давление электронов.

В итоге были получены следующие значения коэффициентов потенциала погружения: $\rho_8 = 1,10$, $\rho_9 = 3,305$, $c_9 = -0,036 \text{ эВ}$, $c_{10} = -0,0745 \text{ эВ}$, $m = 1,50$, $n = 2,00$. Остальные параметры определяются из условия непрерывности в точках $\rho = \rho_i$, а именно: $a_9 = -0,894474 \text{ эВ}$, $b_9 = 0,006520 \text{ эВ}$, $a_{10} = -0,997971 \text{ эВ}$, $b_{10} = -0,073666 \text{ эВ}$. Потенциал погружения лития показан на рис. 3.

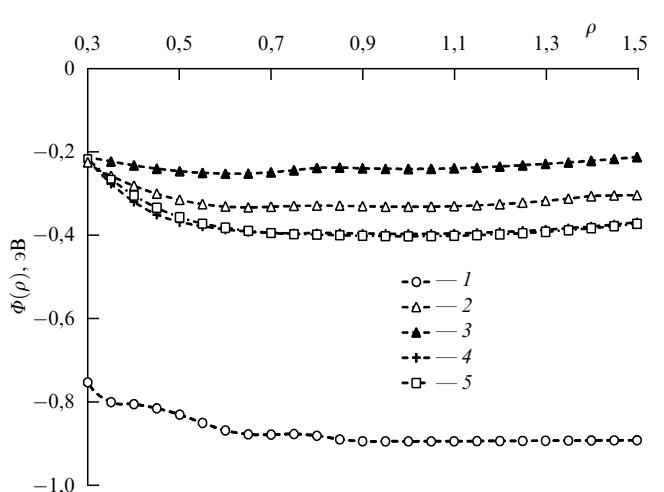


Рис. 3. Расчёты потенциалов погружения щелочных металлов: 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Rb, 5 — Cs.

Таблица 3. Свойства лития и натрия*, полученные методом МД с потенциалом EAM (5)–(8)

№	T, K	$d, \text{г см}^{-3}$	$p_{\text{EAM}}, \text{ГПа}$	$\langle \rho \rangle$	R_g	$U, \text{кДж моль}^{-1}$				
						U_{EAM}	E_{el}	E_{eT}	$U_{\text{EAM}} + E_{\text{eT}}$	Опыт [81]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Литий										
1**	298	0,5350	-0,5071	$1,038 \pm 0,044$	—	-154,73	0,113	0	-154,73	-156,8
2	463	0,5139	0,014	$1,000 \pm 0,063$	0,033	-145,87	0,175	0,048	-145,82	-145,6
3	523	0,5090	0,050	$0,991 \pm 0,069$	0,033	-144,14	0,223	0,072	-144,07	-143,8
4	868	0,4777	0,001	$0,922 \pm 0,081$	0,022	-134,63	0,614	0,268	-134,36	-133,7
5	1000	0,4639	-0,019	$0,894 \pm 0,095$	—	-130,99	0,815	0,375	-130,62	-129,9
7	2000	0,3679	-0,012	$0,693 \pm 0,130$	—	-104,64	3,26	1,88	-102,76	-100,4
9	3000	0,2698	0,025	$0,519 \pm 0,169$	—	-75,70	7,34	5,223	-70,48	-65,6
Натрий										
1**	298	0,9664	-0,107	$1,052 \pm 0,055$	—	-100,51	0,06	0	-100,51	-101,30
3	378	0,9239	-0,019	$1,000 \pm 0,073$	0,017	-96,03	0,10	0,030	-96,00	-96,00
4	473	0,9041	-0,003	$0,977 \pm 0,084$	0,028	-93,34	0,15	0,079	-93,26	-93,03
5	573	0,8807	-0,008	$0,946 \pm 0,090$	0,037	-90,58	0,23	0,198	-90,38	-89,00
6	723	0,8439	-0,004	$0,900 \pm 0,106$	0,062	-86,56	0,36	0,266	-86,29	-85,53
9	1500	0,6561	-0,014	$0,699 \pm 0,135$	—	-65,48	1,55	1,564	-63,92	-62,56
10	2000	0,5097	0,014	$0,604 \pm 0,172$	—	-49,98	2,76	3,327	-46,65	-44,83
11	2300	0,3793	0,020	$0,535 \pm 0,179$	—	-40,14	3,65	5,324	-34,82	-31,73

* $\langle \rho \rangle$ — среднее значение эффективной электронной плотности, $E_{\text{el}} = \gamma_0 T^2 / 2$ — энергия электронов, E_{eT} — энергия электронов, рассчитанная по формуле (11).

** Кристаллическое состояние.

Таблица 4. Свойства моделей лития и натрия при параметрах ударного сжатия (Z — степень сжатия) [60]

Z	$P, \text{ГПа}$	$U_2 - U_1, \text{кДж моль}^{-1}$, по (13)	T, K (модель)	T, K [88]	$\mu, \text{эВ}$	$E_{\text{eT}}, \text{кДж моль}^{-1}$, по (11)	$p_{\text{eT}}, \text{ГПа}$	$E_M, \text{кДж моль}^{-1}$, по (16)	$E_{\text{MD}}, \text{кДж моль}^{-1}$	$p_M, \text{ГПа}$, модель	$p_M + p_{\text{eT}}, \text{ГПа}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Литий											
1,00*	0	0	300	300	4,704	0,000	0	-156,80	-156,94	~ 0	~ 0
0,80*	3,71	4,823	300	424	5,458	0,000	0	-151,98	-151,13	3,41	3,41
0,70*	6,92	13,496	370	623	5,966	0,013	0	-143,32	-143,88	6,94	6,94
0,60	13,1	34,086	550	1170	6,612	0,057	0,01	-122,77	-123,49	13,55	13,56
0,50	27,5	89,232	1800	—	7,464	0,745	0,08	-68,31	-68,06	27,15	27,23
0,40	55,1	215,04	5490	—	8,643	6,103	0,78	52,14	53,18	54,08	54,86
0,30	101,4	461,1	13880	—	10,382	31,74	5,42	272,55	272,44	96,65	102,07
Натрий											
1,00*	0	0	298	300	3,147	0,000	0	-101,35	-100,56	-0,094	0
0,75*	2,57	7,64	300	531	3,812	0,000	0	-93,70	-93,67	3,47	3,47
0,70*	5,03	17,92	580	682	3,992	0,090	0,01	-83,53	-83,81	4,90	4,91
0,60*	9,57	45,47	1180	1392	4,422	0,557	0,03	-56,39	-56,87	9,52	9,55
0,50	22,3	132,5	2640	3768	4,996	2,430	0,13	28,72	28,26	23,71	23,84
0,45	38,4	250,9	6400	6670**	5,312	13,250	0,82	136,3	137,05	37,82	38,64
0,40	66,4	472,75	14250	—	5,565	56,815	3,99	314,58	315,13	62,28	66,27

* Кристаллическое состояние.

** Экстраполированное значение.

Свойства построенных моделей лития приведены в табл. 3, 4. Для ОЦК-лития предложенный потенциал EAM не вполне подходит, так как при температуре 298 K и нормальной плотности давление заметно отличается от нуля (см. 1-ю строку табл. 3). При нулевом давлении плотность модели ОЦК-лития завышена на 3,1 %. В случае жидкого лития (состояния 2–9) давление моделей довольно близко к нулю. В таблице 3 приведены также средние квадратичные расхождения R_g (невязки)

между ПКФ моделей и дифракционными ПКФ [89–91]. Они довольно малы, поскольку при $R_g = 0,01–0,03$ две ПКФ визуально неразличимы. Однако хорошее согласие по энергии между моделями и опытом сохраняется лишь при температурах менее ~ 1000 K. При дальнейшем повышении температуры энергия моделей возрастает медленнее фактической. Согласно [92], это расхождение в основном объясняется вкладом, обусловленным электронной теплоёмкостью.

Дополнительный способ наблюдать за структурой модели заключается в расчёте структурного фактора всей модели $S(\mathbf{K})$ для набора векторов рассеяния \mathbf{K} . Величину $S(\mathbf{K})$ можно рассчитать по формуле

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_j \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_j) \right|^2.$$

Здесь \mathbf{R}_j — радиус-вектор j -й частицы, сумма берётся по всем частицам модели. В случае идеального кристалла структурный фактор $S(\mathbf{K})$ равен числу частиц N в кристалле для векторов узлов обратной решётки и нулю для прочих векторов \mathbf{K} . Поскольку при моделировании используются периодические граничные условия, компоненты вектора \mathbf{K} должны быть равны $(2\pi/l)m$, где l — длина ребра основного куба, m — любое целое число или нуль. При сканировании обратного пространства необходимо перебрать несколько сотен тысяч комбинаций значений проекций вектора \mathbf{K} с достаточно малым шагом.

В таблице 3 приведены значения электронной тепловой энергии, рассчитанные в двух вариантах: при постоянном значении коэффициента γ_0 низкотемпературной электронной теплоёмкости ОЦК-лития, когда $E_{el} = -\gamma_0 T^2/2$ ($\gamma_0 = 1,63$ мДж моль⁻¹ К⁻² [93, 94] (8-я колонка)), и с учётом формул (11) (E_{eT} , 9-я колонка). Разница между E_{el} и E_{eT} довольно значительна. В 10-й колонке приведены суммы $U_{EAM} + E_{eT}$ для моделей лития (U_{EAM} — энергия модели по отношению к энергии покоящегося идеального газа лития). В 11-й колонке даны фактические значения энергии лития с тем же началом отсчёта. Учёт электронной тепловой энергии приводит к существенному улучшению согласия между энергиями модели и реального лития, однако полностью устранить расхождение с опытными данными при $T > 1000$ К не удается.

В [95] использован потенциал ЕАМ из работы [68] для моделирования двухфазной системы жидкость – пар. Модели лития содержали по 16000 атомов в основной ячейке при $T = 2000$ –5100 К. Жидкая фаза образовывала плоский слой. В газовой фазе отмечена кластеризация атомов. Стратификация переходного слоя не наблюдалась. По зависимости плотности фаз от температуры оценены критические температура (5649 К), плотность (0,1553 г см⁻³) и давление лития (1686 бар). Расчётная вязкость лития ниже фактической примерно на 20 %, а коэффициенты самодиффузии, соответственно, выше.

В таблице 4 приведены результаты МД-расчётов для лития в условиях ударного сжатия. Электронные вклады в энергию и давление рассчитывались по формулам (11) и (12). По данным расчёта структурного фактора, при степенях сжатия $Z < 0,7$ модели находились в жидком состоянии. Сравнивая значения в колонках 2 и 12, а также в 9 и 10, видим, что во всех случаях наблюдается хорошее согласие расчётных давлений и энергий моделей с достигнутыми в опытах по ударному сжатию (см. рис. 2). Стандартное расхождение по давлению составляет всего 0,43 ГПа, а по энергии — 0,57 кДж моль⁻¹. Таким образом, приведённый выше потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний лития.

Электронный вклад в энергию возрастает с повышением температуры и при $Z=0,30$ тепловая энергия электронов (31,74 кДж моль⁻¹) составляет ≈ 10 % от полной энергии лития (31,74+272,44=304,18 кДж моль⁻¹).

Расчёты свойств жидких металлов при высоких давлениях методом МД могут помочь выяснить, почему на фазовых диаграммах всех щелочных металлов наблюдаются максимумы на линиях равновесия кристалл–жидкость. На фазовой диаграмме лития имеется высокий максимум линии равновесия ОЦК-структура–жидкость при давлении ≈ 8 ГПа и температуре 530 К [96]. При дальнейшем возрастании давления линия равновесия быстро опускается до $T \approx 200$ К при давлении ≈ 42 ГПа. Наличие максимума означает, что в интервале давлений справа от максимума плотность жидкости больше плотности равновесной твёрдой фазы (аномалия по типу аномалий воды, висмута, сурьмы и др.). Опубликованы теоретические оценки фазовой диаграммы лития. В работе [97] температуру плавления лития находили, предварительно вычислив колебательный спектр методом линейного отклика в теории функционала плотности и применив затем критерий плавления Линденмана, согласно которому плавление наступает тогда, когда среднее колебательное смещение атомов достигает определённой доли (обычно 0,10–0,15) межатомного расстояния. Этот расчёт приводит к максимуму на линии равновесия твёрдый (ОЦК и ГЦК) литий–жидкий литий, что согласуется с опытом.

Метод МД также даёт возможность рассчитать температуры плавления T_m моделей и построить линию плавления. Наиболее обоснованы с термодинамической точки зрения следующие методы расчётного определения T_m : 1) по температуре точки пересечения графиков температурных зависимостей энергий Гиббса кристалла и жидкости; 2) по температуре обращения в нуль скорости движения границы кристалл–жидкость в двухфазной МД-модели с плоской границей между двумя фазами. Считается, что расхождение между модельной T_m и реальной T_m порядка нескольких десятков кельвинов является вполне приемлемым и свидетельствует в пользу достаточно высокого качества потенциала. Однако эти методы довольно трудоёмки.

В работе [68] определяли температуру плавления модели лития с потенциалом ЕАМ "методом отогрева" [98]. Метод основан на том факте, что МД-модели кристаллического металла с дефектами плавятся с очень небольшим перегревом (в пределах 5–10 К). Модель твёрдой фазы с дефектами можно создать либо изъятием из модели правильного кристалла одного или нескольких атомов (т.е. созданием в ней вакансий), либо охлаждением и кристаллизацией модели жидкой фазы. Температуру плавления моделей лития определяли посредством ступенчатого нагрева и длительных изотермических выдержек при каждой температуре. Факт плавления устанавливали по резкому падению максимальной величины структурного фактора. Температура плавления модели при нормальном давлении равна (428 ± 2) К, что немного ниже температуры плавления реального лития (453,69 К). Под давлением 10 ГПа плавление модели лития происходит при $T_m = 688$ К. Эксперимент [96, 99] при давлении 10 ГПа даёт температуру плавления около 530 К, т.е. заметно более низкую, чем модельная.

Расхождение с опытом по температуре плавления объясняется тем, что потенциал ЕАМ не вполне подходит для кристаллического лития. При температуре 300 К давление модели ОЦК-лития с потенциалом (5)–(10) и реальной плотностью 0,535 г см⁻³ равно $-0,507$ ГПа (см. табл. 3), а давление модели ГЦК-лития

Таблица 5. Плотность и к.ч. моделей жидкого лития

p , ГПа	0	10	20	30	40	50
Плотность, г см ⁻³	0,508	0,829	1,003	1,148	1,277	1,461
К.ч.	13,5	13,9	13,8	13,8	13,6	13,6

составляет $-0,270$ ГПа. Давление реального лития при температуре 300 К и плотности $0,535$ г см⁻³ в этих условиях близко к нулю. Интересно поведение моделей ГЦК-лития в области давлений, где ГЦК-решётка устойчива. На изобаре $p = 25$ ГПа, где устойчива ГЦК-фаза [96], при нагревании моделей ГЦК-лития с потенциалом ЕАМ от 100 до 700 К объём сначала уменьшается от $6,522$ см³ моль⁻¹ (при $T = 100$ К) до $6,447$ см³ моль⁻¹ (при $T = 400$ К) (т.е. $(\partial V / \partial T)_p < 0$, аномалия по типу аномалии воды) и лишь при дальнейшем нагревании начинает увеличиваться (до $6,471$ см³ моль⁻¹ при $T = 700$ К). Аналогичный случай твёрдого натрия подробно рассмотрен в разделе 3.1.2. Что касается моделей жидкого лития, построенных с потенциалом ЕАМ, то аномалий их структуры не обнаружено. Например, в случае серии моделей жидкого лития при температуре 550 К и давлениях от 0 до 50 ГПа поведение плотности и координационного числа (к.ч.) отражено в табл. 5.

Плотность моделей жидкого лития при изобарном нагревании ($p = 25,0$ ГПа) монотонно уменьшается от $1,074$ см³ моль⁻¹ при $T = 700$ К до $1,057$ см³ моль⁻¹ при $T = 1200$ К. Судя по этим критериям, с возрастанием плотности от $0,535$ до $1,46$ г см⁻³ структурных превращений в жидком литии не происходит. В то же время плотность модели ГЦК-лития при $T = 550$ К и $p = 20$ ГПа равна $1,008$ г см⁻³, т.е. всего на $0,5\%$ выше плотности модели жидкого лития при тех же условиях, так что плавление в этих условиях сопровождается очень незначительным увеличением объёма.

Методом *ab initio* построены модели жидкого лития с 64 атомами в основном кубе [100]. Публикации по моделированию жидкости методом *ab initio* обычно не содержат данных по энергии, в них приводятся преимущественно электронные свойства, структурные характеристики (ПКФ) и коэффициент самодиффузии (вязкость). При $T = 470$ К получено значение коэффициента самодиффузии 7×10^{-5} см² с⁻¹, согласующееся с опытным значением.

Потенциал из работы [80] использован в [101] для моделирования кавитации в жидком литии при отрицательных давлениях.

3.1.2. Натрий. Некоторые данные по моделированию жидкого натрия приведены в [5]. В работе [102] псевдопотенциальным методом рассчитан эффективный парный потенциал натрия, построены модели жидкого и аморфного натрия при давлениях 0 и 2 ГПа и определены структурные характеристики. Методом *ab initio* построены при температуре 378 К модели жидкого натрия размером 54 и 60 атомов [100].

Потенциал ЕАМ для жидкого натрия рассчитан в работах [55, 56, 60]. При $r > r_1 = 2,55$ Å парный вклад в потенциал описан кусочно-непрерывной функцией вида

$$\varphi(r) [\text{эВ}] = \sum_{i=1}^k \sum_{n=0}^L a_{in}(r - r_{i+1})^n H(r_i, r_{i+1}) \quad \text{при } r > r_1. \quad (17)$$

Здесь $k = 10$, $L = 6$, функция $H(r_i, r_{i+1})$ равна единице в интервале $r_i < r \leq r_{i+1}$ и нулю в остальных интервалах. Нулевой интервал находится при $r < r_1$. Формула (17) описывает парный вклад в потенциал для интервалов $1 - 10$. Коэффициенты a_{in} приведены в [55, 56]. Потенциал оборван при $r = 10,78$ Å. Величина r_1 определяется минимальным расстоянием между частицами при температуре, близкой к точке плавления. Алгоритм Шоммерса не даёт информации о потенциале при $r < r_1$. Поэтому при $r < r_1$ потенциал задавался формулой

$$\varphi(r) [\text{эВ}] = 0,786149 \exp[1,2(2,55 - r)],$$

где r выражено в ангстремах. Крутизна потенциала в этой области подобрана опытным путём. Полученный при этом парный вклад $\varphi(r)$ показан на рис. 1.

Потенциал погружения натрия в [55, 56] был выбран в форме (5)–(10), коэффициенты в (6)–(8) подбирались по плотности жидкого натрия, а коэффициенты в (9) и (10) — по форме адиабаты Гюгонио натрия. Потенциал погружения натрия показан на рис. 3.

Моделирование натрия проводили при температуре $298 - 2300$ К, как и в случае лития. Свойства модели натрия при температуре, близкой к точке плавления при нормальном давлении, приведены в табл. 2, а при температурах до 2300 К — в табл. 3. Давление моделей близко к нулю, так что потенциал ЕАМ хорошо описывает зависимость плотности от температуры. Невязки R_g между модельной и дифракционной ПКФ [89, 90] невелики, так что структура моделей близка к реальной. Видно хорошее согласие с опытными данными для энергии, а также для модуля всестороннего сжатия K_T и коэффициента самодиффузии D . При определении электронного вклада E_{el} приняли коэффициент электронной теплопроводности $\gamma_0 = 1,38$ мДж К⁻² [93, 94], а E_{eT} рассчитывали по формулам (11). Учёт электронной энергии улучшает согласие с опытом по энергии при высоких температурах.

В [95] для моделирования двухфазной системы жидкость – пар при температуре $400 - 2000$ К использовался потенциал ЕАМ из работы [69]. Модели натрия содержали по 8000 атомов в основной ячейке. Жидкая фаза образовывала плоский слой. В газовой фазе отмечена агрегация атомов. Стратификация переходного слоя не наблюдалась. По зависимости плотности фаз от температуры оценены критическая температура (2462 К), плотность ($0,3493$ г см⁻³) и давление (113 бар) натрия. Расчётные значения коэффициентов самодиффузии и вязкости натрия хорошо согласуются с опытными значениями.

Для расчёта параметров потенциала погружения сильно сжатого натрия использовались результаты ударных испытаний [83–87]. На рисунке 4 показана ударная адиабата натрия. Эти данные можно аппроксимировать полиномом

$$p [\text{ГПа}] = 6024,30Z^4 - 17101,3Z^3 + 18119,7Z^2 - 8539,23Z + 1523,15. \quad (18)$$

С учётом (18) были рассчитаны параметры потенциала погружения (5)–(10) (см. рис. 3). Свойства построенных моделей натрия приведены в табл. 4. При $Z > 0,55$ модели имели кристаллическую структуру. На рисунке 4 показано расчётное давление $p_{calc} = p_M + p_{eT}$.

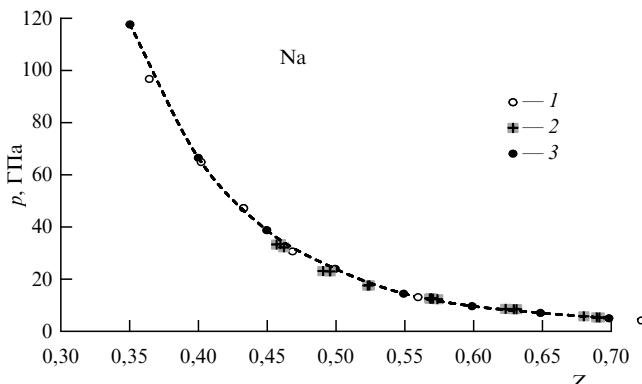


Рис. 4. Ударная адиабата натрия: 1 — данные [84], 2 — данные [86], 3 — молекулярно-динамические данные $p_{\text{calc}} = p_M + p_{\text{et}}$.

Данные расчёта хорошо согласуются с опытными значениями, и среднее отклонение составляет 0,41 ГПа. Также хорошо согласуются расчётные энергии и МД-энергии (среднее отклонение 0,39 кДж моль⁻¹).

Таким образом, приведённый в этом разделе потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний натрия.

Электронный вклад в энергию возрастает с увеличением температуры, и при $Z = 0,35$ тепловая энергия электронов составляет 22 % от полной энергии. Исключение тепловой энергии электронов из потенциальной энергии металла приводит также к уменьшению температуры по сравнению с таковой, полученной в расчётах [88] по стандартному методу.

Фазовая диаграмма натрия построена в [103] при давлениях до 140 ГПа. На фазовой диаграмме имеется высокий максимум при давлении ≈ 32 ГПа и температуре 1000 К. При дальнейшем возрастании давления линия равновесия быстро опускается до температуры 300 К при давлении ≈ 120 ГПа. В работах [64, 65, 97] проведены теоретические расчёты фазовой диаграммы натрия двумя методами квантовой МД (теория функционала плотности + критерий Линдемана и BOMD). Первый метод привёл к хорошему согласию с опытом по форме линии равновесия при давлениях до 100 ГПа. Результаты метода BOMD выглядят хуже.

В [69] моделировали плавление ОЦК-натрия методом отогрева. Температура плавления моделей равнялась 358 К при нормальном давлении (фактическое значение 371 К), а при давлении 10 ГПа расчётная T_m при использовании потенциала ЕАМ из [55, 56] была близка к 1200 К и оказалась завышенной по отношению к оценке для реального натрия (~ 750 К [96, 99]). Молекулярно-динамические расчёты с потенциалом ЕАМ дали примерно такие же результаты в интервале давлений от 35 до 50 ГПа [69]. Причина расхождений также связана, видимо, с недостаточной адекватностью потенциала ЕАМ для кристаллического натрия. При температуре 298 К давление модели ОЦК-натрия при реальной плотности 0,966 г см⁻³ равняется $-0,107$ ГПа, заметно отличаясь от нуля, хотя и в меньшей степени, чем в случае лития.

В таблице 6 приведены структурные характеристики моделей натрия: координата точки обращения ПКФ в нуль r_{00} , координата первого пика ПКФ r_1 , высота этого пика $g(r_1)$, координационное число и топологический параметр $\rho_t = r_1(N/V)^{1/3}$, являющийся мерой рыхлости структуры. Для плотных некристаллических структур $\rho_t = 1,08 \pm 0,02$ [20], для рыхлой структуры стеклообразного кремнезёма $\rho_t = 0,930$. Координационное число рассчитывалось до координаты первого минимума ПКФ в тех случаях, когда этот минимум был чётко выражен. Параметры структуры натрия вдоль изобары $p \approx 0$, в общем, плавно зависят от температуры. При температурах выше 573 К структура жидкости является немного рыхлой и в ней имеются пустоты (поры). Ошибка определения к.ч. в состояниях 4–8 (см. табл. 6) велика вследствие очень неглубокого минимума ПКФ справа от первого пика или из-за его отсутствия при $T > 2000$ К.

В случае жидкого натрия МД-расчёты показали, что при плотностях, превышающих нормальную в 2,00–2,75 раза, имеются области состояний, в которых производная $(\partial p / \partial T)_V$ отрицательна (аномалия по типу аномалии воды) [69]. Теплоёмкость C_V в этом интервале давлений (25–65 ГПа) аномально велика (до 56 Дж моль⁻¹ К⁻¹), что указывает на эндотермические эффекты перестройки структуры жидкого натрия. Визуальный анализ расположения атомов в моделях показывает, что при $T = 300$ К правильная кристаллическая ОЦК-структура сохраняется при значениях степени

Таблица 6. Структурные характеристики моделей натрия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ (r_{00} — координата точки обращения ПКФ в нуль)

Состояние	$T, \text{ К}$	$d, \text{ г см}^{-3}$	$r_{00}, \text{ \AA}$	Первый пик ПКФ		Координационное число	ρ_t
				$r_1, \text{ \AA}$	$g(r_1)$		
1	378	0,9239	2,84	3,69	2,50	$13,5 \pm 1,1$	1,083
2	473	0,9041	2,80	3,69	2,28	$13,3 \pm 1,2$	1,046
3	573	0,8688	2,80	3,73	2,10	$13,0 \pm 1,3$	1,061
4	823	0,8196	2,75	3,70	1,86	?	1,043
5	1200	0,7309	2,65	3,91	1,66	?	1,004
6	1500	0,6561	2,35	3,80	2,31	?	0,997
7	2000	0,5097	2,30	3,95	1,68	?	0,844
8	2300	0,3793	1,90	3,75	2,07	?	0,762
9	400	2,148	1,85	2,25; 2,91*	0,035; 8,55	$0,48 \pm 0,6^{**}$	1,042
10	700	2,148	1,75	2,25; 2,90*	0,521; 5,37	$0,82 \pm 0,7^{**}$	—
11	1000	2,148	1,55	2,15; 2,86*	0,737; 3,34	$1,34 \pm 0,8^{**}$	—
12	1300	2,148	1,55	2,15; 2,90*	0,779; 2,72	$1,60 \pm 0,8^{**}$	—

* Предпик и главный пик.

** Координационное число предпика.

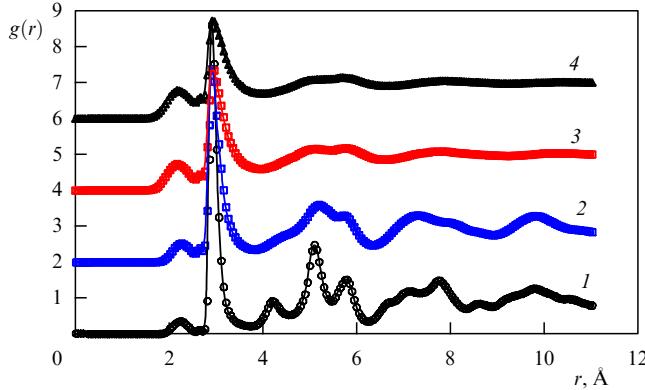


Рис. 5. Парные корреляционные функции сильно сжатого натрия при $Z = 0,45$: 1 — $T = 400$ K; 2 — $T = 700$ K; 3 — $T = 1000$ K, 4 — $= 1300$ K.

сжатия до $Z = 0,6$ ($Z = V/V_0$, где V — объём, $V_0 = 23,79 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ — нормальный объём натрия). В случае дальнейшего сжатия атомные ряды начинают изгибаться, структурный фактор убывает, в результате при $Z = 0,45$ решётка теряет устойчивость и модель аморфизуется. В области аномалии свойств структура натрия существенно изменяется.

На рисунке 5 показаны ПКФ моделей натрия при $Z = 0,45$ и температурах 400, 700, 1000 и 1300 K [69]. При $T = 400$ K модель сохраняет кристаллическую структуру с максимальной величиной структурного фактора $S_{\max}(\mathbf{K}) = 1072$ (K — вектор рассеяния; для идеального кристалла при абсолютном нуле $S_{\max}(\mathbf{K}) = N = 2000$), однако на ПКФ появляется небольшой предпик на расстоянии 2,25 Å. При температуре 700 K структурный фактор $S_{\max}(\mathbf{K}) = 1026$, т.е. степень кристалличности модели ещё велика. В случае $T = 1000$ и 1300 K величина $S_{\max}(\mathbf{K})$ резко убывает до 17–18 — модели переходят в жидкое состояние. При изохорном нагревании высота предпика ПКФ возрастает. В таблице 6 приведены координаты и высоты предпика и главного пика, а также координационные числа атомов предпика. Видно, что предпик отображает группировки близко расположенных атомов с низкими к.ч., преимущественно 1–3, однако при $T = 1300$ K в модели находится уже 19 атомов с к.ч.=4. Эффективный диаметр "атомов предпика" можно оценить по значению координаты r_1 (см. табл. 6) — он составляет $\approx 0,57$ от диаметра "нормального" атома.

Было проанализировано пространственное расположение атомов, дающих вклад в предпик ПКФ (атомов предпика). С этой целью провели поиск связанных групп (клластеров), образованных атомами предпика. Кластер определяется условием, что у каждого члена группы должен быть хотя бы один сосед из этой же группы на расстоянии не более 2,55 Å. Интенсивное увеличение числа атомов предпика и их кластеризация происходят в интервале $Z = 0,45–0,40$. Повышение температуры стимулирует образование атомов предпика. Например, в случае $Z = 0,450$ их общее число увеличивается от 835 при $T = 400$ K до 1838 при $T = 1300$ K. Поскольку этот процесс сопровождается сближением атомов, он приводит к аномальной зависимости плотности от температуры, отрицательности производных $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial p/\partial T)_V$ в температурном интервале 500–1300 K и повышенным значениям теплоёмкости. При $Z = 0,363$ почти все атомы

модели переходят в состояние атомов предпика и объединяются в один большой кластер.

Увеличение концентрации атомов предпика при сжатии вызывает уменьшение среднего размера атомов. Это приводит к повышению диффузионной подвижности, которое накладывается на обычное убывание подвижности при сжатии. В итоге на зависимостях коэффициента самодиффузии от температуры и плотности при $0,4 < Z < 0,6$ появляются промежуточные максимумы [69].

Возможность перехода от высокосимметричной кристаллической структуры к менее симметричной при высоких давлениях теоретически обсуждалась в [66].

3.1.3. Калий. В [104] использовали псевдопотенциальный парный потенциал для расчёта структурных характеристик жидкого калия на основе интегральных уравнений теории жидкостей (модифицированное гиперцепное и среднесферическое уравнения). Расчётные структурные факторы калия при $T = 338–973$ K очень хорошо согласуются с дифракционными. Некоторые данные по моделированию жидкого калия приведены в [5]. МД-моделирование жидкого калия и растворов калий–кислород с использованием парных потенциалов провели в [105].

В [54, 70] предложен потенциал EAM и проведено моделирование жидкого калия вдоль изобары $p \sim 0$ при температуре до 2200 K. Парный вклад в потенциал получен с помощью алгоритма Шоммерса в виде таблицы данных. В работах [55, 56] эту таблицу аппроксимировали при $r > 3,60$ Å рядом по степеням межчастичного расстояния. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9,57 Å. Соответственно, при $r \leq 3,60$ Å потенциал описывался экспонентой, аналогично потенциалу в случаях лития и натрия. Парный вклад в потенциал калия показан на рис. 1. По зависимости плотности жидкого калия от температуры в [55, 56, 60] определены параметры потенциала погружения (5)–(8) жидкого калия для состояний с небольшим давлением. Потенциал погружения калия показан на рис. 3.

Моделирование калия проводили в [55, 56] при $T = 200–2200$ K, как и в случаях Li и Na. Результаты МД-расчётов представлены в табл. 2, 7. Получено хорошее согласие с опытом для давления, энергии, модуля всестороннего сжатия и заметное расхождение для коэффициента самодиффузии. Дифракционные ПКФ, необходимые для сравнения с модельными, были взяты из работ [89, 90]. В случае калия невязка между дифракционной и модельной ПКФ очень мала при $T = 343$ K, но заметно увеличивается при нагревании до $T = 723$ K.

При определении электронного вклада E_{el} приняли коэффициент электронной теплоёмкости $\gamma_0 = 2,08 \text{ мДж K}^{-2}$ [93, 94], а E_{el} рассчитывали по формулам (11). Учёт электронного вклада позволяет получить хорошее согласие давления и расчётной энергии моделей (10-я колонка табл. 7) с опытными данными (11-я колонка) при всех температурах до 2200 K.

В работах [82, 106] проводили статическое сжатие калия при давлениях до 4,5 ГПа, а в [107] — до 52,9 ГПа. В [54] подобран потенциал EAM, позволивший неплохо описать данные по статическому сжатию кристаллического калия ("потенциал A"). В [60] мы использовали результаты ударных испытаний калия [84–87], в которых давление достигало 50 ГПа. На рисунке 6 показана ударная адиабата калия. Эти данные можно аппрокси-

Таблица 7. Расчётные свойства калия, рубидия и цезия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ

№	T, K	$d, \text{ г см}^{-1}$	$p_{\text{EAM}}, \text{ ГПа}$	$\langle \rho \rangle$	R_g	$U, \text{ кДж моль}^{-1}$				
						EAM	E_{el}	E_{eT}	$E_{\text{AM}} + E_{\text{eT}}$	Опыт [81]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Калий										
1	343	0,8278	0,005	$0,994 \pm 0,069$	0,028	-79,00	0,12	0,024	-78,76	-79,09
2	473	0,7986	-0,029	$0,954 \pm 0,090$	0,040	-75,32	0,23	0,121	-75,21	-75,01
3	723	0,7401	-0,008	$0,873 \pm 0,117$	0,072	-68,13	0,54	0,412	-67,72	-67,44
4	1000	0,6735	-0,002	$0,779 \pm 0,131$	—	-60,93	1,04	0,920	-60,01	-59,11
5	1500	0,5455	-0,031	$0,616 \pm 0,130$	—	-44,94	2,34	2,495	-42,44	-42,13
6	2200	0,2712	0,031	$0,366 \pm 0,189$	—	-14,94	5,03	8,195	-6,74	-7,69
Рубидий										
1*	250	1,532	0,003	$1,035 \pm 0,058$	—	-76,60	0,11	-0,028	-76,63	-74,70
2	313	1,4785	-0,0045	$1,000 \pm 0,078$	0,018	-72,47	0,12	0,008	-72,46	-72,35
3	500	1,4065	-0,0004	$0,949 \pm 0,101$	0,018	-66,75	0,30	0,168	-66,58	-66,55
4	1000	1,1826	-0,0004	$0,794 \pm 0,135$	—	-52,48	1,20	1,068	-51,41	-51,2
6	1600	0,8702	-0,0150	$0,632 \pm 0,172$	0,068	-34,56	3,08	3,500	-31,06	-30,2
7	2000	0,5220	0,0124	$0,557 \pm 0,216$	—	-21,45	4,82	7,379	-14,07	-10,9
Цезий										
1*	298	1,8790	0,086	$1,022 \pm 0,055$	—	-68,89	0,16	0	-68,89	-70,31
2	323	1,8237	0,007	$1,001 \pm 0,087$	0,031	-65,89	0,17	0,017	-65,87	-65,97
3	573	1,6783	-0,016	$0,924 \pm 0,117$	0,029	-57,93	0,52	0,298	-57,63	-58,05
4	773	1,5684	-0,008	$0,869 \pm 0,132$	0,022	-52,10	0,96	0,664	-51,44	-52,16
5	1173	1,3286	-0,011	$0,745 \pm 0,154$	0,018	-40,85	2,20	1,865	-38,98	-40,17
6	1673	0,9550	0,007	$0,653 \pm 0,235$	0,099	-26,32	4,48	4,760	-21,56	-20,94
7	1923	0,5894	0,011	$0,520 \pm 0,251$	0,270	-14,51	5,92	8,153	-6,36	-7,62

* Кристаллическое состояние.

Таблица 8. Свойства моделей калия, рубидия и цезия при параметрах ударного сжатия [60]

Z	$p, \text{ ГПа},$ опыт	$U_2 - U_1,$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (13)	T, K, модель	T, K [88]	$\mu, \text{ эВ}$	$E_{\text{eT}},$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (11)	$p_{\text{eT}},$ ГПа	$E_{\text{M}},$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (16)	$E_{\text{MD}},$ кДж моль^{-1}	$p_{\text{M}}, \text{ ГПа},$ модель	$p_{\text{M}} + p_{\text{eT}},$ ГПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Калий											
1,00*	0	0	298	300	2,041	0,080	0	-82,88	-82,01	0,134	0
0,70*	1,72	11,71	300	640	2,589	0,000	0,00	-71,17	-71,10	2,02	2,02
0,60	5,15	46,85	1090	1220	2,867	0,675	0,02	-36,70	-36,51	4,78	4,80
0,50	9,66	109,84	2560	3048	3,228	3,501	0,11	23,46	23,44	9,73	9,84
0,40	23,87	325,63	9340	9715	3,606	37,580	1,38	205,17	205,75	22,30	23,68
0,35	39,41	582,37	17800	—	3,546	106,40	4,45	393,09	392,81	35,00	39,45
0,30	74,02	1177,8	38250	—	2,063	313,7	15,33	781,22	780,7	60,60	75,93
Рубидий											
1,00*	0	0	300	300	1,779	0,000	0,00	-74,67	—	0,00	—
0,60*	1,71	19,17	300	1202	2,501	0,000	0,00	-55,50	-54,77	2,84	2,84
0,50	8,08	112,89	3340	2980	2,800	6,809	0,17	31,41	31,53	7,74	7,91
0,40	19,36	324,42	10170	10185	3,060	48,62	1,45	201,13	201,60	18,85	20,30
0,37	32,19	566,52	18600	—	2,695	125,60	4,05	366,25	366,50	28,37	32,42
0,35**	48,39	878,54	29520	—	1,695	240,70	8,21	563,18	564,10	39,40	47,61
Цезий											
1,00*	0	0	300	—	1,517	0,000	0	-70,40	-69,83	0,05	0,05
0,45	5,87	115,1	3300	—	2,557	7,244	0,16	37,46	37,22	5,88	6,04
0,40	12,9	275,0	9240	—	2,581	46,20	1,09	158,4	158,3	12,18	12,27
0,36	27,1	616,3	21400	—	1,815	164,8	4,30	381,0	380,23	22,64	26,94
0,32**	49,1	1184	40280	—	-0,516	374,05	10,99	739,55	709,42	38,15	49,14

* Кристаллические состояния. ** Экстраполировано.

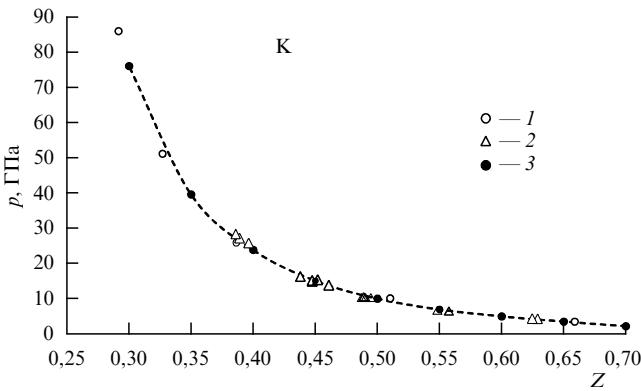


Рис. 6. Ударная адиабата калия: 1 — данные [84], 2 — данные [86], 3 — молекулярно-динамические данные $p_{\text{calc}} = p_{\text{M}} + p_{\text{el}}$.

мировать полиномом

$$\begin{aligned} p [\text{ГПа}] = & -0,633756 \times 10^3 + \frac{0,145929 \times 10^4}{Z} - \\ & - \frac{0,131948 \times 10^4}{Z^2} + \frac{0,585789 \times 10^3}{Z^3} - \frac{0,127078 \times 10^3}{Z^4} + \\ & + \frac{0,109280 \times 10^2}{Z^5} \end{aligned} \quad (19)$$

($Z = V/V_0$, где $V_0 = 45,46 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$). Потенциал погружения задавался выражениями (5)–(10). Значения параметров потенциала, отвечающих за сжатые состояния, рассчитывались аналогично таковым в случаях лития и натрия. Потенциал погружения калия показан на рис. 3.

Результаты расчётов приведены в табл. 8. На рисунке 6 показано расчётное давление калия $p_{\text{calc}} = p_{\text{M}} + p_{\text{el}}$. Согласие фактического и модельного давлений (с учётом теплового давления электронов) является хорошим (колонки 2 и 12), среднее расхождение между ними 0,22 ГПа. Также неплохо согласуются (с учётом тепловой энергии электронов) фактическая энергия и энергия моделей (колонки 9 и 10) (среднее расхождение 0,26 кДж моль $^{-1}$). Таким образом, приведённый в [60] потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний калия.

Электронный вклад в энергию возрастает с повышением температуры, и при $Z = 0,30$ тепловая энергия электронов проводимости ($313,7 \text{ кДж моль}^{-1}$) составляет 29 % от полной энергии (полная энергия $313,7 + 781,2 = 1094,9 \text{ кДж моль}^{-1}$). Температура на адиабате ниже, чем при расчётах по стандартному методу [88].

Для оценки температуры плавления применялся метод отогрева. Температура плавления моделей калия при нормальном давлении составляла $(319 \pm 1) \text{ К}$ (фактическая $T_m = 336,4 \text{ К}$) и монотонно возрастала с увеличением давления (табл. 9). Согласие с опытом [99] наблюдается при давлениях до 5 ГПа, а при более высоких давлениях расчётная кривая идёт несколько выше фактической.

Таблица 9. Температура плавления моделей калия

$p, \text{ ГПа}$	0,0	2,35	4,60	8,60	17,5	30,0	41,2
$T_m, \text{ К}$	319	466	581	681	794	994	1231

3.1.4. Рубидий. В [108] рассчитывали эффективный парный потенциал при температурах 350–2000 К по данным для структурного фактора рубидия методом Реатто [18] с включением уравнения Орнштейна–Цернике. При уменьшении плотности отталкивательная ветвь потенциала становится менее крутой, а область притяжения — более дальнодействующей. Модель почти свободных электронов перестаёт работать при температуре около 2000 К. Парный потенциал хорошо описывает динамику частиц в температурном интервале от тройной точки до окрестности критической температуры [109].

В работах автора настоящего обзора [55, 56, 71, 73] проведено моделирование кристаллического и жидкого рубидия МД-методом с использованием потенциала ЕАМ. Парный вклад в потенциал получен с помощью алгоритма Шоммерса. В [71] проведено моделирование жидкого рубидия вдоль изобары $p = 0$ при температурах до 2000 К. В работе [73] проведена корректировка потенциала для описания сильно сжатых состояний. Затем в работах [55, 56, 60] парный вклад в потенциал аппроксимировали рядом по степеням межчастичного расстояния при $r > 3,70 \text{ \AA}$. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 14,35 \AA. Соответственно, при $r \leq 3,70 \text{ \AA}$ потенциал описывался экспонентой. Парный вклад в потенциал ЕАМ рубидия показан на рис. 1. Потенциал погружения задавался выражениями (5)–(8).

Результаты моделирования при температурах, близких к точке плавления, приведены в табл. 2, а при температурах до 2000 К — в табл. 7. Для сравнения структур использовали дифракционные ПКФ из [89, 90, 110]. Невязки R_g сравнительно невелики даже при $T = 1600 \text{ К}$. Для коэффициента электронной теплоёмкости было принято значение $\gamma_0 = 2,41 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ К}^{-2}$ [93, 94]. Расчёты по формулам (11) дают значения тепловой энергии E_{el} , довольно близкие к E_{el} при температурах до 1400 К. Учёт электронного вклада существенно улучшает согласие расчётных (10-я колонка табл. 7) и фактических (11-я колонка табл. 7) данных для энергии рубидия при температурах вплоть до 1600 К.

Для рубидия известны зависимости давления от объёма как в статических условиях при давлениях до 4,5 ГПа [82, 106] и 48 ГПа [107], так и при ударном сжатии — до 39 ГПа [83, 86, 87]. Ударная адиабата для рубидия, показанная на рис. 7, аппроксимируется формулой

$$p [\text{ГПа}] = \frac{13,429}{Z^4} - \frac{67,088}{Z^3} + \frac{75,031}{Z^2} + \frac{88,590}{Z} - 147,38. \quad (20)$$

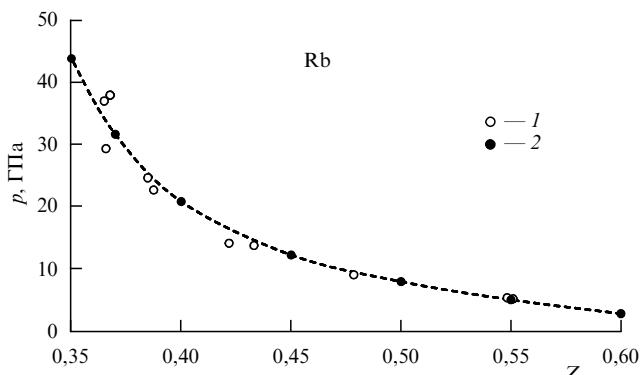


Рис. 7. Ударная адиабата рубидия: 1 — данные [86], 2 — молекулярно-динамические данные $p_{\text{calc}} = p_{\text{M}} + p_{\text{el}}$.

С учётом этих данных рассчитан потенциал погружения рубидия (см. рис. 3). На рисунке 7 приведено расчётное давление $p_{\text{calc}} = p_M + p_{eT}$. Согласие фактического и модельного давлений — хорошее (см. табл. 8, колонки 2 и 12), среднее отклонение между ними 0,46 ГПа. Также неплохо согласуются (с учётом тепловой энергии электронов) фактическая энергия и энергия моделей (колонки 9 и 10); среднее отклонение между ними 0,43 кДж моль⁻¹. Таким образом, предложенный в [55, 56, 60] потенциал EAM является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний рубидия. Температуры моделей довольно близки к рассчитанным на основе стандартного метода [88]. Электронный вклад в энергию возрастает с повышением температуры, и при $Z = 0,37$ изменение тепловой энергии электронов проводимости (125,60 кДж моль⁻¹) составляет 26 % от полной энергии 125,60 + 366,50 = 491,10 кДж моль⁻¹.

Фазовая диаграмма рубидия построена в [111] при давлениях до 15 ГПа. Линия равновесия кристалл–жидкость проходит через максимум при $p = 5$ ГПа ($T = 553$ К). Температуру плавления при различных степенях сжатия в [73] определяли методом отогрева. При близком к нулю давлении температура модели $T_m \approx 328$ К является близкой к фактической для рубидия (312,46 К), затем с возрастанием давления проходит через пологий максимум (≈ 480 К) в окрестности $p = 2$ ГПа, немного убывает и далее снова увеличивается до (841 ± 2) К при $p = 9$ ГПа. Эти результаты хорошо согласуются с опытными данными [99, 111] при $p < 2$ ГПа. При давлениях выше 10 ГПа определить температуру плавления методом МД не удается из-за аморфизации моделей уже при невысоких температурах.

В [72, 112] исследован механизм кристаллизации жидкого рубидия с парным потенциалом из работы [113] (скорректированным на расстояниях менее 3,75 Å). Равновесная температура кристаллизации T_m моделей, определённая методом отогрева, составила (313 ± 1) К (фактическая $T_m \approx 312,46$ К). О структуре судили по количеству атомов с многогранниками Вороного (МВ) типов 0608 и 0446 и по образованию связных групп (кластеров) из таких атомов. При сильном переохлаждении, до температур 70,0–182,5 К (но не выше!), наблюдается затвердевание жидкости с образованием преимущественно ОЦК-структур. Атомы жидкости, обладающие МВ типов 0608 и 0446, являются своеобразным "локомотивом" процесса кристаллизации рубидия. Возникающие в переохлаждённом состоянии атомы с такой координацией имеют энергетическое преимущество перед другими атомами. Вначале расположение атомов, обладающих энергетическим преимуществом, в жидкости (или аморфной фазе) хаотично, однако постепенно происходит их агрегация в кластеры, также сопровождающаяся небольшим выигрышем в энергии. На начальном этапе связные группы имеют очень рыхлую структуру и включают в себя значительное число атомов с иными типами МВ, причём линейный размер максимальной группы быстро приближается к размеру основного куба. Рост 0608-кластеров происходит посредством присоединения более мелких кластеров к более крупным, подобно тому как это происходит при коагуляции примеси из пересыщенного раствора [114–116]. При этом часть атомов модели переходит в разряд 0608-атомов. Дальнейший рост кластера происходит благодаря выстраиванию "посторонних" атомов, находящихся внутри

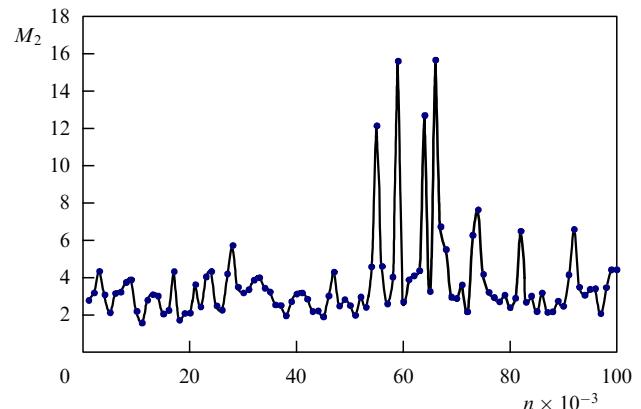


Рис. 8. Поведение во времени среднего размера 0608-кластеров в модели рубидия. Число атомов модели $N = 1968$, $T = 185$ К, n — число шагов по времени.

кластера и рядом с ним, в нужную координацию с превращением типа их МВ в тип 0608 или 0446. Зависимость вероятности образования связной группы данного размера от размера модели не обнаружена.

Длина МД-прогонов до начала кристаллизации обычно составляет несколько десятков тысяч шагов по времени, однако в различных экспериментах при одной и той же температуре она может различаться. Важную роль в образовании 0608-кластера порогового ("критического") размера играют флуктуации размеров кластеров, особенно сильные в температурном интервале 180–185 К (рис. 8). О начале затвердевания можно судить по появлению крупной связной группы с пороговым размером N_c , которая при дальнейшем моделировании уже не уменьшается, а может только увеличиваться, и по превышению структурным фактором некоторого порогового значения S_c в каком-то из направлений. Пороговые значения размера 0608-кластера (зародыша) составляют 120–150 атомов и не зависят определённым образом от температуры системы. Также примерно одинаковы максимальные значения структурных факторов в пороговом состоянии (104–130). Этот результат не соответствует классической теории нуклеации, в которой критический размер зародыша убывает с увеличением переохлаждения.

Итак, механизм затвердевания рубидия при сильном переохлаждении отличается от принятого в классической теории нуклеации и заключается в лавинообразном нарастании числа атомов с МВ типов 0608 и 0446, образовании кластеров из таких атомов и росте этих кластеров. Этот механизм, названный в [72] "кластерным", характерен для сильно переохлаждённых жидкостей. Он наблюдался также при охлаждении в МД-моделях серебра и никеля (см. разделы 3.2.2 и 9.3). В случае рубидия этот механизм реализуется при температуре ниже 183 К, которая является, таким образом, нижней границей переохлаждения (T_b). Затвердевание по кластерному механизму заканчивается кристаллизацией, если достаточно велико время нахождения системы в интервале температур ниже T_b с диффузионной подвижностью атомов, необходимой для перестройки структуры. Если это время недостаточно велико, то при быстром охлаждении получается аморфная фаза.

Метод *ab initio* применили для рубидия в [117] при температуре 350–1400 К (54 атома в основном кубе с

длиной ребра от 17,38 до 19,92 Å). Получено удовлетворительное согласие ПКФ с дифракционными данными. Удалось оценить коэффициенты самодиффузии и получить профили электронной плотности. При $T = 350$ К электроны размазаны по всему объёму, за исключением областей вблизи ионов. При $T = 1400$ К видна тенденция к локализации электронов из-за сильно развитых флуктуаций атомной плотности. Электроны скапливаются в тех областях, где атомы сближаются до малых расстояний. Плотность состояний очень близка к таковой в модели свободных электронов. При увеличении давления до 6,1 ГПа при температуре 520–570 К сильно возрастает доля d-состояний в общей электронной плотности.

В работе [118] моделировали рубидий методом *ab initio* в температурном интервале 350–2000 К при различных плотностях. Размер моделей — 54 или 250 атомов в ячейке. Рассчитаны статические структурные факторы и ПКФ рубидия. Координационное число убывает при нагревании от 8,0 (плотность 1,45 г см⁻³) до 2,5 (плотность 0,61 г см⁻³). Обнаружены сближенные атомные пары, являющиеся предшественниками димеров. Концентрация электронов между этими атомами повышена.

В работе [119] моделировали рубидий с помощью метода *ab initio* и метода LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) при температурах до 2200 К. Получено согласие коэффициентов самодиффузии с оценкой по вязкости на основе формулы Стокса – Эйнштейна, а также согласие с опытом по электропроводности.

3.1.5. Цезий. В работах [78, 120] парный вклад в потенциал ЕАМ цезия рассчитан алгоритмом Шоммерса в виде таблицы. В [55, 56, 60] этот парный вклад был представлен в аналитическом виде. Радиус обрыва взаимодействия равен 13,15 Å. Парный вклад в потенциал ЕАМ цезия показан на рис. 1. Параметры потенциала погружения цезия были подобраны по зависимости плотности металла от температуры.

Модели цезия были построены при температуре 298–1923 К [55, 56]. Результаты расчётов методом молекулярной динамики вблизи T_m приведены в табл. 2. Для цезия удалось при всех температурах до 1600 К получить достаточно низкие давления и невязки R_g между дифракционными [121] и модельными ПКФ (см. табл. 7). Учёт электронного вклада значительно улучшает согласие с опытом по энергии.

Свойства жидкого цезия при высоких давлениях исследованы методами статического (до 9,8 ГПа в [122] и до 5 ГПа в [123]) и ударного (до 40–43 ГПа [83, 87]) сжатия. В [78] потенциал ЕАМ применён для моделирования сильно сжатого цезия. Зависимость давления от объёма вдоль аддитивы Гюгонио, представленная на рис. 9, хорошо аппроксимируется выражением

$$p [\text{ГПа}] = -4,579855 \times 10^2 Z^3 + 2,923059 \times 10^3 Z^2 - 2,377560 \times 10^3 Z + 5,255829 \times 10^2. \quad (21)$$

В работе [60] потенциал погружения жидкого цезия выбран в виде (5)–(10) (см. рис. 3).

Результаты расчётов приведены в табл. 8. На рисунке 9 показано также расчётное давление $p_{\text{calc}} = p_M + p_{eT}$. Удалось почти всюду получить неплохое согласие между фактическим и модельным давлением (2-я и 12-я колонки, среднее отклонение 0,32 ГПа), а также между соответствующими энергиями (9-я и 10-я колонки, сред-

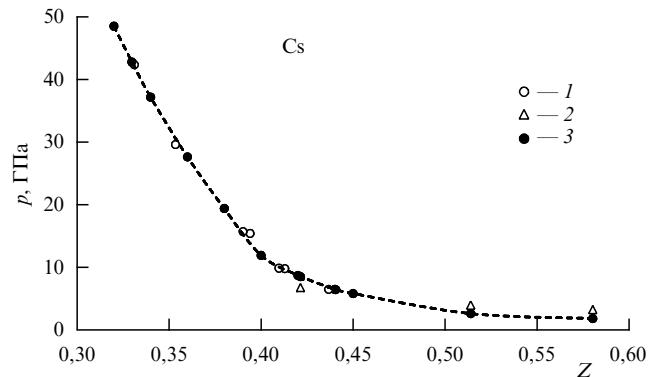


Рис. 9. Ударная аддитива цезия: 1 — данные [83], 2 — статистические данные [122], 3 — молекулярно-динамические данные $p_{\text{calc}} = p_M + p_{eT}$.

нее отклонение 0,78 кДж моль⁻¹). Тепловая энергия электронов при $Z = 0,33$ равна 322,2 кДж моль⁻¹, что составляет 33 % от полной энергии цезия ($627,0 + 322,2 = 949,2$ кДж моль⁻¹).

Температуру плавления моделей цезия можно определить методом отогрева. Как видно из табл. 10, в которой приведены значения, полученные при использовании потенциала ЕАМ [78], температура плавления проходит через минимум при давлении около 1 ГПа. Фактическая температура плавления при нормальном давлении равна 301,8 К, проходит через два максимума (473 и 471 К) при давлениях 2 и 3 ГПа, а затем через минимум (360 К) при $p = 4,1$ ГПа и снова возрастает до 498 К при $p = 5,5$ ГПа [99]. Расчёты с потенциалом ЕАМ существенно занижают T_m при давлениях свыше 0,5 ГПа, хотя и воспроизводят наличие минимума.

Метод *ab initio* применён для цезия в работах [124, 125]. В работе [124] проведено моделирование цезия при $T = 323$ –1673 К и плотностях от 1,83 до 0,96 г см⁻³ (125 атомов в ячейке) и рассчитаны структурные и диффузионные характеристики цезия. Получено неплохое согласие с опытом по структурным факторам, а координационное число убывает с увеличением температуры почти линейно от 6,6–7,5 до 3,1–4,0. В [125] модели содержали 54 атома в ячейке (итого 378 электронов). Результаты в общем хорошо согласуются с данными классического моделирования с парным потенциалом, полученным по алгоритму Шоммерса, и потенциалом ЕАМ. Однако имеются расхождения по величине коэффициента самодиффузии D . В [125] коэффициент D возрастает при увеличении температуры почти линейно и равняется 40×10^{-5} см² с⁻¹ при температуре 1600 К, а моделирование с потенциалом ЕАМ даёт величину $D \sim 70 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹ [78]. По этим данным можно проверить степень выполнимости соотношения Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}, \quad (22)$$

Таблица 10. Температура плавления моделей цезия

$Z = V/V_0$	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,35
Давление, ГПа	0	0,32	0,68	1,07	1,63	2,78	7,22	14,00
T_m , К	363	338	165	96	143	160	250	473

где r_i — эффективный радиус иона, η — динамическая вязкость. Обычно соотношение (22) неплохо выполняется, если в качестве r_i выбрать радиус однозарядного иона (1,65 Å для цезия). Значения D , рассчитанные в [78] по данным вязкости из [81], очень хорошо согласуются с найденными МД-методом с потенциалом EAM. Расчёт *ab initio* занижает величину D при $T = 1600$ К примерно в 1,8 раз, а эффективный радиус иона из (22) увеличивается с возрастанием температуры.

3.1.6. Основные результаты для жидких щелочных металлов. Как видно из табл. 1, потенциал EAM, подобранный по свойствам твёрдой фазы, может быть недостаточно хорош для жидкости. Наоборот, потенциал EAM, подобранный с учётом только свойств жидкой фазы, может давать неверные результаты при расчёте свойств твёрдой фазы, температуры плавления T_m и других характеристик двухфазного равновесия. В таблице 11 приведены расчётные значения T_m^{EAM} щелочных металлов (потенциал EAM) в сравнении с экспериментальными значениями T_m^{exp} . Значения T_m^{EAM} отличаются от T_m^{exp} в среднем на 15–25 К как в большую, так и в меньшую сторону. При переходе к высоким давлениям это расхождение сильно возрастает для всех металлов, кроме калия (см. раздел 3.1.3). Расхождения по температуре плавления неизбежны, если потенциал приводит к неточным значениям теплоты плавления ΔH и изменениям объёма при плавлении ΔV . Например, в случае натрия с потенциалом EAM [55, 56] при нулевом давлении разность энергий модели жидкого состояния и ОЦК-модели при $T \approx 375$ К равна 2,35 кДж моль⁻¹ (фактическое значение теплоты плавления $\Delta H = \Delta U = 2,70$ кДж моль⁻¹), плотности ОЦК-фазы и жидкой фазы равны соответственно 0,9663 и 0,9266 г см⁻³, так что изменение объёма при плавлении составляет 1,019 см³ моль⁻¹ (фактическое значение 0,64 см³ моль⁻¹). Отсюда по уравнению Клапейрона–Клаузиуса получаем $dT_m/dp = -T\Delta V/\Delta H = 164$ К ГПа⁻¹. Фактическое значение $dT_m/dp = 85$ К ГПа⁻¹ [99], так что каждое добавочное приращение давления на 1 ГПа увеличивает расхождение с опытом по температуре плавления примерно на 85 К.

В случае натрия обнаружена аномалия в поведении моделей с ОЦК-решёткой, аналогичная аномалии поведения воды при высоких давлениях. В интервале $Z = 0,45–0,50$ происходит структурное превращение, при котором в модели появляются группы близко расположенных атомов, имеющих пониженный эффективный диаметр. Число таких атомов плавно возрастает при нагревании и сжатии. При $T = 300$ К правильная ОЦК-структура сохраняется при значениях Z до $Z = 0,6$. При дальнейшем сжатии атомные ряды начинают изгибаться, структурный фактор модели убывает, в результате при $Z = 0,45$ решётка теряет устойчивость и модель аморфизуется. Увеличение температуры стимулирует

Таблица 11. Расчётные T_m моделей щелочных металлов с потенциалом EAM

Металл	T_m^{EAM}	T_m^{exp}
Li	428	453,7
Na	358	371,0
K	319	336,0
Rb	328	312,5
Cs	363	301,8

образование атомов предпика, что сопровождается сближением атомов, приводящим к аномальной зависимости плотности от температуры, отрицательности производных $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial p/\partial T)_V$ при $T = 500–1300$ К и повышенным значениям теплопёмкости. При $Z = 0,363$ почти все атомы модели переходят в состояние атомов предпика и объединяются в один большой кластер.

При моделировании с потенциалом EAM не наблюдался обнаруженный в [122] эффект сильного уменьшения координационного числа жидкого цезия при $T = 623$ К и высоких давлениях. Такой эффект сам по себе довольно необычен, и он объяснялся в [122, 123, 126] 6s–5d-гибридизацией и появлением направленных связей типа dsp^3 .

Коэффициенты самодиффузии в жидких металлах определяются обычно по наклону зависимости среднего квадрата смещения атомов $\langle(\Delta r)^2\rangle$ от времени t по формуле $\langle(\Delta r)^2\rangle = 6Dt$. Расчётные коэффициенты самодиффузии щелочных металлов при нормальном давлении (потенциал EAM) следующие:

- $D = 2,688 \times 10^{-9} T^{1,7182}$ [см² с⁻¹] для лития при $T < 3400$ К;
- $D = 2,861 \times 10^{-9} T^{1,6546}$ [см² с⁻¹] для натрия при $T < 2300$ К;
- $D = 3,233 \times 10^{-5} \exp(0,001941T)$ [см² с⁻¹] для калия при $T < 2200$ К;
- $D = 9,605 \times 10^{-10} T^{1,81035}$ [см² с⁻¹] для рубидия при $T < 2000$ К;
- $D = 1,4896 \times 10^{-10} T^{2,0820}$ [см² с⁻¹] для цезия при $T < 1923$ К.

Механизм диффузии в жидком металле является дрейфовым [127]. Ошибка предсказания коэффициента D обычно невелика. Например, для моделей с потенциалом EAM отношение расчётных значений к экспериментальным $D_{\text{MP}}/D_{\text{exp}}$ при $T \approx T_m$ равно 1,34, 1,05, 1,22 и 0,83 для Li, Na, K и Rb соответственно. Эти отклонения невелики, если принять во внимание обычную экспериментальную ошибку 10–15 %. Как правило, связь диффузии с вязкостью хорошо описывается соотношением Стокса–Эйнштейна (22).

Возможность рассчитать методом МД критическую температуру металла представляется довольно сомнительной, так как вблизи критической точки вещество теряет металлические свойства и потенциал может измениться. Однако такая проверка проводилась. В случае рубидия удалось получить оценку критической температуры T_c [71]. С этой целью была построена серия моделей при температурах 1900–2150 К и постоянной плотности 0,3631 г см⁻³, близкой к критической плотности рубидия. Среднеквадратичная ширина распределения объёмов многогранников Вороного σ_V (табл. 12) проходит через максимум при температуре около $T = 2000$ К. Точнее определить критическую температуру непросто из-за сильных флуктуаций структуры и больших отклонений распределения объёмов от гауссова.

Для оценки критической температуры цезия была также построена серия моделей при $T = 773–2500$ К с

Таблица 12. Среднеквадратичная ширина распределения объёмов многогранников Вороного σ_V

$T, \text{К}$	1900	1950	1975	2000	2025	2050	2100	2150
$\sigma_V, \text{А}^3$	338	341	356	394	351	357	344	317

Таблица 13. Холодное давление щелочных металлов (ОЦК-решётки)

Металл	Данные*	Степень сжатия Z							
		0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,45	0,4	0,35
Li	[88]	0,99	3,09	6,60	12,78	22,84**	—	—	—
Li	[84]	0,89	3,34	6,80	11,9	20,9	28,0	37,7	50,6
Li	EAM	1,39	2,44	6,03	11,30	23,42	29,27	37,79	61,24
Na	[88]	0,46	1,80	3,74	7,67	14,95	20,28	26,97**	—
Na	[84]	0,55	1,72	4,12	7,45	14,45	20,85	30,31	43,88
Na	EAM	0,66	2,52	3,87	5,22	18,67	37,97	50,64	71,69
K	[88]	0,28	0,97	1,86	3,52	6,91	9,56	13,01	17,38**
K	[84]	0,20	0,61	2,08	3,62	6,40	9,11	13,36	19,80
K	EAM	0,49	1,10	1,81	3,14	6,31	10,59	15,73	19,24
Rb	[88]	—	0,65	1,33	2,39	4,78	6,85	9,68	13,42
Rb	EAM	0,23	0,67	1,61	2,65	5,23	6,78	9,21	14,00
Cs	EAM	0,31	0,69	1,15	1,72	2,68	3,80	5,92	11,53

* Данные [88] интерполированы. Данные EAM рассчитаны при $T = 10$ К с использованием потенциалов EAM работ [55, 56, 60].

** Экстраполированное значение.

постоянной плотностью $0,431 \text{ г см}^{-3}$, близкой к критической плотности цезия [78]. Температурная зависимость σ_V имеет вид двух прямолинейных отрезков, пересекающихся при температуре около 2000 К. Эта точка пересечения находится вблизи T_c цезия (2043 К). Точнее определить T_c не удаётся.

Наши потенциалы EAM хорошо описывают поведение жидких щелочных металлов в условиях ударного сжатия. Выбирая эти потенциалы, можно построить модели кристаллических металлов при температурах, близких к абсолютному нулю, и рассчитать "холодное давление" для сравнения с результатами "стандартных" расчётов. Результаты приведены в табл. 13. Хорошего согласия ожидать было нельзя, поскольку потенциалы EAM подобраны по свойствам жидких фаз и они могут быть недостаточно хороши для кристаллических фаз. Однако в большинстве случаев согласие между результатами прямого моделирования и стандартных расчётов — неплохое, особенно для лития, калия и рубидия. Учёт электронных вкладов должен увеличивать холодное давление, и этот эффект действительно наблюдается при больших степенях сжатия для натрия и в меньшей мере — для лития.

Метод *ab initio* позволяет рассчитать электронные свойства (спектры, плотность состояний, проводимость и т.п.), что невозможно в рамках классического метода МД. В отношении структурных свойств (ПКФ, структурные факторы) этот метод даёт результаты, близкие к полученным с парными потенциалами или EAM-потенциалами. Однако для публикаций по методу *ab initio* характерен недостаток данных о термодинамических свойствах моделей. Поэтому наилучшей стратегией является здесь комбинация методов обоих типов. В особенности это относится к построению потенциалов EAM, которые достаточно хорошо описывали бы и кристаллическую, и жидкую фазы.

3.2. Благородные металлы

В работе [128] рассчитаны структурные факторы и термодинамические свойства жидких Cu, Ag, Au, Ni при температуре, близкой к точке плавления, с использованием потенциалов EAM и получено неплохое согласие с дифракционными данными. В [129] аналогичные расчёты проведены для жидких Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt и получено

согласие с опытом для структурного фактора, а также для энергии и энтропии жидкостей при температуре, близкой к точке плавления.

3.2.1. Медь. В литературе приводится несколько потенциалов EAM для меди. Эти потенциалы предложены преимущественно для описания кристаллической фазы (например, в [130]), но в работах [35, 131–136] потенциал EAM применён для описания жидкого металла. В [35] получено хорошее согласие с опытом по структуре. В [136] удалось модифицировать известные потенциалы EAM так, чтобы улучшить согласие с опытом для ПКФ жидкой меди при $T = 1373$ К.

В работах [135, 137] рассчитаны потенциалы EAM для жидкой меди, построенные с использованием дифракционных данных о структуре металла вблизи точки плавления. В [137] получено хорошее согласие с опытом по форме ПКФ при температурах 1573–1873 К. Предложенный потенциал хорошо описывал свойства жидкой меди как при небольших давлениях, так и в условиях сильного сжатия. В работе [131] парный вклад в потенциал из [135] аппроксимирован функцией (17) при $k = 4$ и $L = 6$ (рис. 10). Радиус обрыва взаимодействия при моделировании составлял 8,10 Å. На расстояниях, меньших 2,10 Å, парный вклад описан экспоненциальной

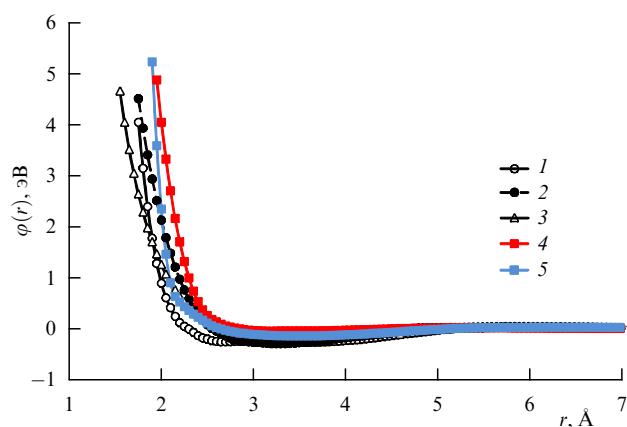


Рис. 10. Парные вклады $\phi(r)$ в потенциалы EAM: 1 — Cu [131], 2 — Ag [138], 3 — Zn [139], 4 — Hg [140], 5 — Ga [141].

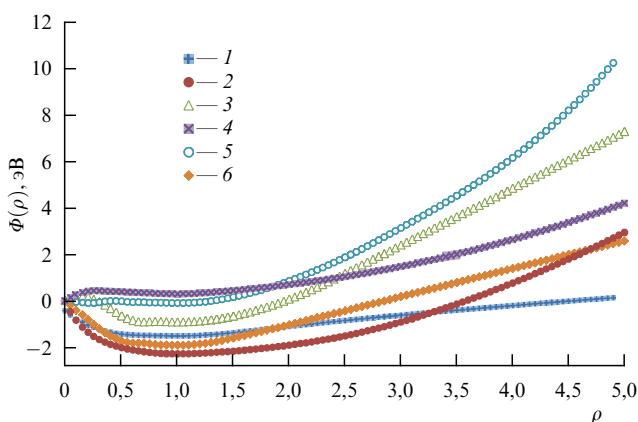


Рис. 11. Потенциалы погружения $\Phi(\rho)$: 1 — Cu [131], 2 — Cu [138], 3 — Ag [138], 4 — Zn [139], 5 — Hg [140], 6 — Ga [141].

формулой. Потенциал погружения для меди при небольших давлениях был также взят из [135] (рис. 11). Исходные модели меди имели ГЦК-структуру и содержали по 2048 частиц. Построены модели при температурах 298–4500 К. Применили алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0,010–0,002)t_0$ при внутренней единице времени $t_0 = 8,116 \times 10^{-14}$ с.

Результаты МД-моделирования жидкой меди вблизи T_m приведены в табл. 2. ПКФ моделей при температуре 1423–1773 К хорошо согласуются с дифракционными [89, 90] (табл. 14). В качестве примера на рис. 12 приведены модельная и дифракционная ПКФ меди при $T = 1423$ К. Значения плотности моделей при близком к нулю давлении также согласуются с опытными данными при всех температурах вплоть до $T = 4500$ К, но при высоких температурах плотность моделей всюду немного ниже измеренной методом импульсного нагрева [142, 143].

При температурах до 1873 К энергия моделей жидкой меди в [131] согласуется с опытными значениями

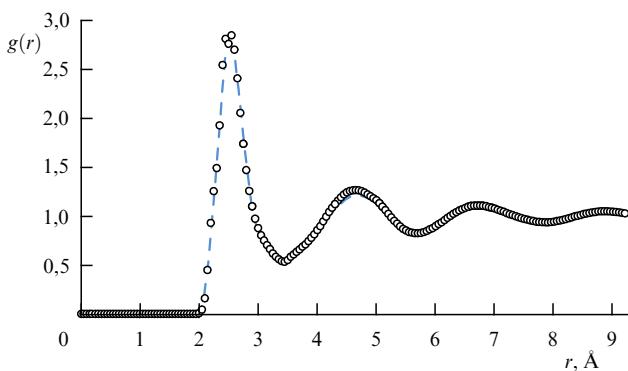


Рис. 12. Парная корреляционная функция $g(r)$ жидкой меди при $T = 1423$ К. Штриховая кривая — дифракционные данные [89, 90], кружки — модель с потенциалом ЕАМ.

[142, 143] (см. табл. 14), а при более высоких температурах наблюдается систематическое занижение энергии моделей, которое достигает $\approx 5,1$ кДж моль $^{-1}$ при $T = 4000$ К. Это расхождение практически устраняется при $T < 4500$ К посредством учёта вклада тепловой энергии электронов. В таблице 14 представлены также данные по модулю всестороннего сжатия K_T и коэффициенту самодиффузии D .

Модели ГЦК-меди в [131] содержали по 2048 атомов в основном кубе. Близкое к нулю расчётное давление получается при плотности, которая ниже фактической на 1,8 %. Энергия модели кристаллической меди при $T = 298$ К ниже фактической на $\approx 8,7$ кДж моль $^{-1}$. Таким образом, потенциал ЕАМ, подобранный по свойствам жидкой меди, недостаточно точен для описания кристаллической меди (см. табл. 14).

Данные по ударному сжатию меди получены при давлениях до нескольких тысяч ГПа. На рисунке 13 изображена адиабата Гюгонио для меди по данным [85, 86, 150–152]. Эти данные хорошо аппроксимируются

Таблица 14. Расчётные свойства меди и серебра*, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ [131]

№	T , К	d , г см $^{-3}$		p , ГПа, опыт	$\langle \rho \rangle$	R_g	U , кДж моль $^{-1}$			K_T , ГПа		$D \times 10^5$, см 2 с $^{-1}$	
		Модель	Опыт				EAM	E_{eT}	$EAM + E_{eT}$	Опыт	EAM	Опыт	EAM
Медь													
1	298	8,758	8,920	~0	1,10	—	-339,96	0	-339,96	-331,2	—	—	—
2	1423	7,978	7,978	~0	1,00	0,0215	-287,70	0,517	-287,2	-287,8	75 ± 6	69,0	3,58
3	1773	7,686	7,681	~0	0,96	0,0328	-275,81	0,837	-275,0	-274,9	—	—	—
4	1873	7,611	7,618	~0	0,95	0,0671	-272,67	0,943	-271,7	-271,3	65 ± 3	—	7,16
5	3500	6,404	6,437	~0,3	0,77	—	-223,64	3,752	-219,9	-218,4	37 ± 8	—	26,1
6	4500	5,719	5,854	~0,3	0,67	—	-194,03	6,679	-187,4	-191,3	$9,3 \pm 0,1$	—	42,4
Серебро													
1	298	10,026	10,49	~0	1,09	—	-271,08	0	-271,1	-278,70	—	100	—
2	1273	9,261	9,261	~0	1,00	0,0269	-239,77	0,535	-239,2	-239,69	53,8	53,8	3,45
3	1423	9,155	9,118	~0	0,99	0,0434	-235,53	0,680	-234,8	-233,41	48,54	50,5**	4,68
4	1673	8,980	8,885	~0	0,96	0,0594	-228,56	0,965	-227,6	-225,92	35,91	45,3**	6,47
5	2000	8,683	8,651	$\sim 10^{-5}$	0,93	—	-218,51	1,423	-217,1	-216,87	23,91	—	8,16
6	2400	8,279	8,289	$\sim 10^{-4}$	0,87	—	-207,0	2,128	-204,9	-204,31	17,49	—	11,56

* Данные по плотности и энергии [135, 142–144], по диффузии [145–148]. При импульсном нагреве меди данные [142, 143] получены при давлении $\sim 0,3$ ГПа. При моделировании меди поддерживалось давление, близкое к окружающему.

** Рассчитано по данным [149] в предположении, что $C_p/C_V = \text{const}$. Ширина распределения $\langle \rho \rangle$ возрастает в направлении сверху вниз по столбцу таблицы от $\pm 0,03$ до $\pm 0,10$.

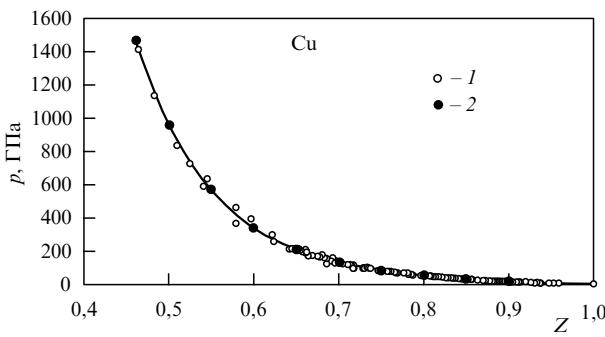


Рис. 13. Ударная адиабата меди: 1 — эксперимент [86, 150], 2 — расчёт [138].

уравнением

$$\begin{aligned} p [\text{ГПа}] = & -148420,8915Z^5 + 610577,1637Z^4 - \\ & - 1006240,4673Z^3 + 832344,6559Z^2 - \\ & - 346818,4603Z + 58547,3376. \end{aligned}$$

Здесь $Z = V/V_0$, где V — мольный объём в сжатой области, V_0 — объём при нормальных условиях, $V_0 = 7,115 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$.

В случае меди плавление металла в модели при ударном сжатии происходило лишь при степени сжатия $Z < 0,65$, когда температура достигала 6000–7000 К. Поэтому при моделировании сжатых состояний удобно было использовать потенциал, рассчитанный для кристаллической меди. В работе [138] для описания ударного сжатия меди применили потенциал EAM работы [45]. Парный вклад в потенциал похож на функцию из [131] (см. рис. 10). Этот потенциал EAM даёт хорошие результаты при степенях сжатия Z от 1,0 до 0,7, но при

$Z = 0,65$ и $0,60$ завышает давление на адиабате Гюгонио на несколько ГПа, а при $Z < 0,60$ занижает давление на несколько десятков ГПа. Поэтому потенциал погружения из [45] был скорректирован в [138] для использования в области высоких давлений. Поправка к потенциальному погружению работы [45] имеет вид

$$\Delta\Phi(\rho) = 0,215(\rho - 2,35)^2 H(\rho - 2,35) [\text{эВ}], \quad (23)$$

причём функция $H(x) = 0$ при $x < 0$ и $H(x) = 1$ при $x \geq 0$. Эта коррекция влияет на свойства только тех моделей, в которых встречаются значения $\rho > 2,35$ (т.е. при $Z < 0,60$). Потенциал погружения меди с поправкой (23) показан на рис. 11.

Результаты МД-расчётов свойств меди с этим потенциалом при параметрах ударного сжатия приведены в табл. 15. При температуре 300 К (когда поправка (23) не играет сколько-нибудь существенной роли) согласие с опытом является недостаточно хорошим; при реальной плотности меди давление равно 1,82 ГПа вместо нуля, а энергия немного отличается от реального значения $-331,2 \text{ кДж моль}^{-1}$. Однако, в целом, потенциал работы [45] с учётом поправки (23) приводит к хорошему согласию расчётных энергий и давления моделей с опытными данными, если учитывать тепловые вклады электронов.

В таблице 15 приведены также результаты расчётов с применением потенциала работы [45] без поправки (23). В этом случае при $Z = 0,50$ и $0,46$ модельные давления получаются заниженными по сравнению с опытными примерно на 20 ГПа (при хорошем согласии с опытом по энергии).

3.2.2. Серебро. Потенциалы EAM для серебра, предложенные в [35, 53], применены для расчёта структуры жидкости в [35]. В [138] парный вклад в потенциал EAM

Таблица 15. Свойства моделей меди и серебра при параметрах ударного сжатия [138]

Z	Плотность, г см^{-3}	p , ГПа, опыт	$U_2 - U_1$, кДж моль^{-1}	T , К, модель	$\langle\rho\rangle$	μ , эВ	E_{cT} , кДж моль^{-1}	p_{cT} , ГПа	E_M , кДж моль^{-1} , по (16)	E_{MD} , кДж моль^{-1}	p_M , ГПа, модель	$p_M + p_{cT}$, ГПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Медь												
1,00*	8,929	0	0	300	1,00	7,029	0	0	-331,20	-334,10	1,82	1,82
0,90*	9,922	19,22	6,837	300	1,18	7,541	0,00	0	-327,26	-328,4	20,20	20,2
0,80*	11,161	55,88	39,76	600	1,41	8,157	0,058	0,01	-294,40	-297,37	56,49	56,5
0,70*	12,756	137,29	146,53	2590	1,72	8,912	1,31	0,18	-188,88	-189,05	137,3	137,5
0,65*	13,738	212,87	265,05	3920	1,92	8,912	2,880	0,41	-71,93	-72,39	217,3	217,7
0,60	14,883	341,99	486,65	8720	2,15	9,834	13,46	2,11	139,1	138,1	344,8	346,9
0,50	17,86	967,13	1720,3	40800	2,78	10,098	218,87	41,02	1167,3	1167,2	922,7	963,7
0,46	19,413	1472,9	2829,6	71100	3,11	8,519	505,68	103,01	1989,8	1989,4	1379	1482
0,46**	19,413	1472,9	2829,6	71400	3,12	8,490	508,80	103,64	1986,7	1984,5	1345	1449
Серебро												
1,00*	10,490	0	0	300	1,00	5,499	0,000	0	-271,08	-271,24	3,42	3,42
0,90*	11,656	17,9	9,22	330	1,36	5,899	0,006	0	-261,87	-262,32	18,03	18,0
0,80*	13,112	44,2	45,49	640	1,62	6,381	0,088	0,01	-225,68	-225,78	44,5	44,5
0,70*	14,986	121,2	186,97	3420	1,79	6,965	2,932	0,27	-87,04	-86,70	120,35	120,7
0,60	17,483	315,8	649,48	11060	2,48	7,632	27,25	2,94	351,15	351,98	308,64	311,5
0,55	19,073	478,1	1106,2	19670	2,82	7,880	76,95	9,07	758,17	758,84	468,9	478,0

* Кристаллические состояния.

** Расчёт без поправки (23) к потенциальному из работы [45].

рассчитан алгоритмом Шоммерса по дифракционным данным и аппроксимирован формулой (17) при $k = 4$, $L = 6$. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 8,40 Å. Этот потенциал показан на рис. 10. Потенциал погружения вида (5)–(10) рассчитан в [131] с учётом данных по свойствам жидкого серебра при температурах до 3000 К (см. рис. 11).

Модели серебра размером 2048 частиц были построены при температуре 298–3000 К. Применили алгоритм Л. Верле. Результаты показаны в табл. 2 и 8. Хорошее согласие с опытом по структуре жидкости получается даже при $T = 1673$ К ($R_g = 0,0594$). Во всём интервале температур расхождение между расчётными и полученными из опыта энергиями не превосходило 2 кДж моль⁻¹, если учесть поправки на тепловую энергию электронов. Как и в случае меди, расчётная энергия ГЦК-серебра при $T = 298$ К значительно превышает фактическую.

Расчётный коэффициент самодиффузии выше измеренного в работе [148] примерно на 15–20 %. Изотермический модуль всестороннего сжатия K_T хорошо согласуется с фактическим при $T = 1273$ К, но убывает при нагревании быстрее, чем реальный.

Адиабата Гюгонио серебра, рассчитанная по итогам многочисленных ударных испытаний при давлениях до 441 ГПа [86, 150], показана на рис. 14. Представленные данные хорошо описываются формулой

$$p [\text{ГПа}] = -11156,739Z^3 + 29309,836Z^2 - 25879,621Z + 7701,890,$$

где $Z = V/V_0$, $V_0 = 10,283 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$. При расчёте потенциала ЕАМ использовалась методика, аналогичная той, что в случае меди, и учитывался тепловой вклад коллективизированных электронов в энергию и давление. Потенциал погружения серебра показан на рис. 11.

Результаты расчётов сжатых состояний серебра приведены в табл. 15. Во всех случаях получено хорошее согласие с опытом по давлению и энергии на адиабате Гюгонио. Среднее отклонение расчётных МД-значений энергии от опытных составляет 0,18 %, а для давления — 0,38 %.

В работе [153] методом МД исследован процесс гомогенной кристаллизации (при нулевом давлении) в моделях серебра, содержащих по 2048 атомов в основном кубе. Применили потенциал ЕАМ работы [53]. Структуру моделей анализировали, наблюдая за локальным параметром порядка, структурным фактором, числом "твердоподобных" частиц (имеющих локальное

окружение соседями по типу ГЦК-решётки) и энергией. При изотермических МД-прогонах при температурах ниже 802 К происходило затвердевание по кластерному механизму, аналогично рассмотренному в разделе 3.1.4 для рубидия. При этом наблюдалось постепенное увеличение числа твердоподобных атомов, образование и рост из них кластеров. На начальной стадии процесса кластеры имели очень рыхлую структуру, и линейный размер кластеров быстро достигал размеров основного куба. В конце изотермического прогона образовывалась ГЦК-фаза. Ведущую роль в процессе затвердевания играют твердоподобные атомы. Установлена нижняя граница переохлаждения серебра (около 803 К), при превышении которой кластерный механизм не работает.

3.2.3. Золото. В [35, 128, 129] рассчитаны структурные факторы и некоторые термодинамические свойства жидкого золота вблизи точки плавления с использованием потенциалов ЕАМ и получено неплохое согласие с дифракционными данными.

4. Металлы II группы Периодической системы

При определении параметров потенциалов ЕАМ для металлов II группы тепловые вклады электронов в давление и энергию до сих пор не учитывались из-за неясности того, какова в этих случаях точность формул (11) и (12).

4.1. Магний

В [154] построены модели жидкого магния вблизи точки плавления методом *ab initio*. Структурный фактор хорошо согласуется с опытными данными, включая асимметрию 2-го пика. Проанализирована динамика движения частиц и рассчитаны коэффициенты переноса.

4.2. Цинк

В работах [155–159] предложены различные варианты потенциала ЕАМ для цинка. В [139] предложен потенциал ЕАМ, позволяющий рассчитывать методом МД свойства жидкого цинка как при обычном давлении, так и в сильно сжатых состояниях. При расчёте потенциала использованы данные по плотности, энергии и сжимаемости жидкого цинка, а также по ударному сжатию. Парный вклад в потенциал представлен в виде

$$\varphi(r) [\text{эВ}] = g_0 + \frac{g_1}{r} + \frac{g_2}{r^2} + \frac{g_3}{r^3} + \frac{g_4}{r^4},$$

где расстояние r выражено в ангстремах. Коэффициенты имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} g_0 &= 0,72001055937877 \times 10^1, \\ g_1 &= -0,80150841136324 \times 10^2, \\ g_2 &= 0,31892147780205 \times 10^3, \\ g_3 &= -0,57541465681597 \times 10^3, \\ g_4 &= 0,42163547603305 \times 10^3 \quad \text{при } 2,15 \leq r < 4,50; \\ g_0 &= 0,12841892080241 \times 10^2, \\ g_1 &= -0,30964955609560 \times 10^3, \\ g_2 &= 0,2736980719079 \times 10^4, \\ g_3 &= -0,10473860807972 \times 10^5, \\ g_4 &= 0,14598307517979 \times 10^5 \quad \text{при } 4,50 < r < 7,62. \end{aligned}$$

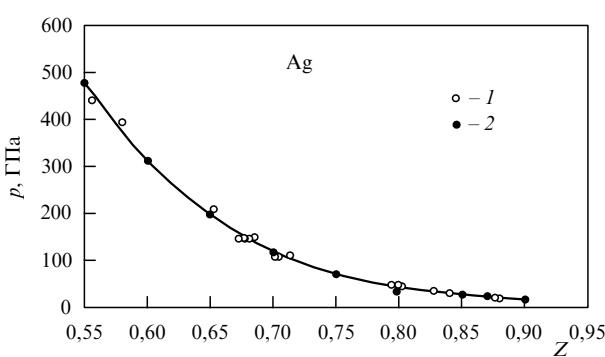


Рис. 14. Ударная адиабата серебра: 1 — эксперимент [86, 150], 2 — расчёт [138].

При $r < 2,15$

$$\varphi(r) [\text{эВ}] = 0,748224 + 0,63277(2,15 - r) + \\ + 0,72 \{ \exp [2,96(2,15 - r)] - 1 \}.$$

Эта функция $\varphi(r)$ и её первая производная непрерывны в точках сопряжения. Радиус обрыва парного потенциала 7,62 Å. Парный потенциал цинка показан на рис. 10. Потенциал погружения в виде (5)–(10) рассчитан по зависимости плотности жидкого цинка от температуры (см. рис. 11). С этим потенциалом были рассчитаны свойства жидкого цинка при температурах до 1500 К (табл. 16). Значения свойств при $T \approx T_m$ приведены в табл. 2. При $T < 1000$ К модуль всестороннего сжатия и коэффициенты самодиффузии, а также ПКФ хорошо согласуются с опытными данными. Электронный вклад в энергию при этих температурах невелик ($0,914 \text{ кДж моль}^{-1}$ при $T = 1500$ К, если принять заряд иона цинка равным 2). С учётом этого вклада получено хорошее согласие с опытом для энергии при всех температурах до 1500 К.

В работах [85, 86, 150, 167–172] методом ударного сжатия построены адиабаты Гюгонио цинка. При максимальной степени сжатия, полученной в работе [170], величина $Z = V/V_0 = 0,4474$ и давление равно 794 ГПа. Опытные данные при степенях сжатия до $Z = 0,6$ и давлении до ≈ 170 ГПа, показанные на рис. 15, аппроксимировались формулой

$$p [\text{ГПа}] = 4,521984 \times 10^4 Z^4 - 1,387623 \times 10^5 Z^3 + \\ + 1,612700 \times 10^5 Z^2 - 8,448182 \times 10^4 Z + 1,692306 \times 10^4 \quad (24)$$

при $V_0 = 9,158 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$. На рисунке 11 показана зависимость расчётного Φ от ρ .

Свойства цинка в сильно сжатых состояниях приведены в табл. 17 [139]. При ударном сжатии плавление в

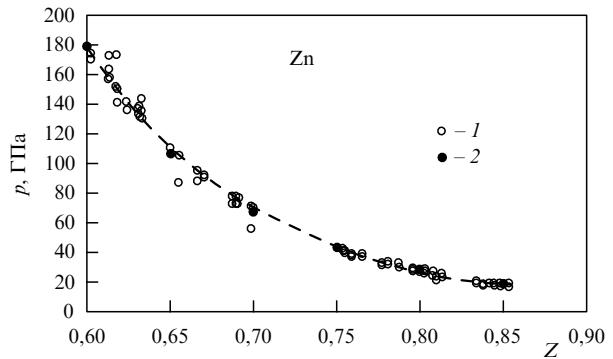


Рис. 15. Ударная адиабата цинка: 1 — эксперимент [85, 86, 150, 167–172], 2 — метод МД [139].

моделях цинка происходит при степенях сжатия $Z < 0,7$ и температурах выше 1900 К. Для сравнения в табл. 16 приведены также тепловая энергия и тепловое давление электронов, рассчитанные по формулам (11) и (12). При степенях сжатия $Z \geq 0,65$ расчётные свойства хорошо согласуются с опытными данными без учёта электронных вкладов. Однако при меньших Z учёт электронных вкладов уже необходим.

4.3. Ртуть

Расчёты межчастичных потенциалов в жидкой ртути ранее проводились различными методами. В [173] потенциал был рассчитан по уравнению Орнштейна – Цернике с использованием дифракционных данных о структуре, а также псевдопотенциальным методом. В этих двух методах расчёта получены разные по характеру парные потенциалы. В [174, 175] показано, что при теоретическом описании ртути требуются явное рассмотрение d-электронов и учёт релятивистских эффектов. Авторы [174] провели молекулярно-динамическое моделирование ртути с полученным ими потенциалом.

Таблица 16. Расчётные свойства цинка и ртути, полученные методом МД с потенциалом EAM [139, 140]. Данные по плотности [160–162], по энергии [160, 163], по сжимаемости [160, 164], по диффузии [165]

$T, \text{ К}$	$d, \text{ г см}^{-3}$		$p, \text{ ГПа}$	$\langle \rho \rangle$	R_g	$-U, \text{ кДж моль}^{-1}$		$K_T, \text{ ГПа}$		$D \times 10^5, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	
	Модель	Опыт				EAM	Опыт	EAM	Опыт	EAM	Опыт
Цинк											
300*	7,140	7,14	-2,69	1,080	—	122,52	124,2	—	70	—	—
723	6,546	6,546	-0,008	1,001	0,029	103,80	103,6	41,5	—	3,39	2,43
933	6,340	6,340	-0,076	0,965	0,042	97,43	97,0	—	—	6,42	—
933	6,362	6,340	0,004	0,975	0,043	97,60	—	35,4	—	6,60	5,84
1200	6,156	—	-0,004	0,935	—	90,35	88,6**	—	—	10,6	11,4
1500	5,949	—	0,008	0,900	—	82,56	79,2**	—	—	14,9	18,3
Ртуть											
293	13,55	13,55	1,00	0,009	0,0334	55,28	55,32	25,3	24,9	1,02	1,42–1,72
523	13,04	12,87	0,96	0,010	0,0825	49,17	49,02	19,7	19,0	2,81	—
773	12,38	12,37	0,90	0,021	0,0800	42,52	42,17*	11,13	13,9	4,58	—
1073	11,42	11,42	0,82	-0,026	0,105	34,22	32,79**	6,98	9,34**	7,64	—
1273	10,81	10,82	0,77	0,028	0,0859	28,61	26,9***	5,22	5,51**	10,1	—
1473	10,12	10,13	0,72	0,038	0,0974	22,69	19,8***	—	—	12,3	—
1673	8,63	89,63	0,62	0,159	0,118	14,46	9,4***	—	—	17,7	—
1773	8,26	8,26	0,60	0,285	0,121	12,29	—	—	—	—	—

* При давлении 10 бар.

** При давлении 500 бар.

*** При использовании данных [166] по теплоёмкости.

Таблица 17. Свойства моделей цинка и ртути при параметрах ударного сжатия [139, 140]

Z	p , ГПа, опыт	$U_2 - U_1$, кДж моль $^{-1}$, по (13)	T , К, модель	T , К [57]	μ , эВ	E_{cT} , кДж моль $^{-1}$, по (11)	p_{cT} , ГПа	E_M , кДж моль $^{-1}$, по (16)	E_{MD} , кДж моль $^{-1}$	p_m , ГПа, модель
Цинк										
1,00*	0	0	300	300	9,43	0,000	0,00	-123,14	-123,14	—
0,80*	28,4	26,02	595	730	10,94	0,086	0,01	-97,12	-96,88	28,4
0,70*	67,1	92,13	1855	2260	11,96	0,990	0,10	-31,01	-30,80	67,1
0,65	106,8	171,26	2520	4590	12,56	1,760	0,20	48,12	47,68	107,0
0,60	179,0	327,86	7050	9840	13,233	13,19	1,60	204,72	205,3	176,7
0,55	293,6	604,88	16020	—	13,93	63,58	8,41	481,74	481,3	293,6
0,50	480,4	1100,3	31300	—	14,55	217,00	31,58	977,16	905,9	480,7
0,45	773,0	1946,8	52560	—	14,95	488,38	79,01	1823,66	1497	773,1
Ртуть										
1,00*	0	0	298	298	6,85	0	0	-55,28	-55,28	0
0,886	13,4	11,3	725	—	7,42	0,207	0,01	-43,96	-43,51	7,63
0,794	20,62	31,49	1030	—	7,98	0,430	0,03	-23,79	-23,80	20,6
0,779	22,66	37,11	1106	—	8,09	0,495	0,03	-18,17	-18,37	23,5
0,751	32,01	58,98	1702	—	8,28	1,20	0,07	3,70	3,67	31,8
0,721	46,40	95,88	2816	—	8,51	3,25	0,20	40,60	40,69	44,8
0,714	46,45	98,49	2780	—	8,56	3,15	0,20	43,21	43,25	46,6

* Кристаллическое состояние.

В [176] рассчитали эффективный парный потенциал по структурным данным с помощью уравнения Орнштейна–Цернике при температурах до 1823 К, затем провели МД-исследование статической и динамической структуры ртути и получили хорошее согласие с опытом для скорости звука. Форма полученных потенциалов существенно зависит от температуры. В [177, 178] для построения МД моделей ртути применялся потенциал, найденный методом молекулярных орбиталей для димерных молекул Hg_2 . Удалось достичь удовлетворительного согласия с дифракционными данными по структуре только при температурах до 1273 К, а при дальнейшем повышении температуры расхождение с опытом существенно увеличивалось. В [179] применили простой парный потенциал в виде суммы экспоненты и гауссовой потенциальной ямы, подобрав его параметры с учётом данных [176]. В работе [179] удалось получить правильную зависимость плотности жидкой фазы от температуры.

В [180] методом *ab initio* провели МД-моделирование жидкой ртути вдоль кривой сосуществования жидкость – пар вплоть до критической точки и проанализировали механизм перехода металл – неметалл. Модели жидкой ртути содержали по 50 частиц в основном кубе. При таком числе частиц удаётся рассчитать ПКФ жидкости лишь в области первых двух пиков.

Парный вклад в потенциал ЕАМ для ртути был рассчитан в [181] алгоритмом Шоммерса по известным ПКФ. Далее в [163] для ртути был рассчитан потенциал погружения и были построены модели ртути с реальной плотностью при температуре 293–1803 К. При $T > 1000$ К расчётная структура моделей заметно отличается от фактической. Однако при всех температурах до 1673 К расчётная энергия и коэффициент самодиффузии хорошо согласуются с их опытными значениями.

В работе [140] потенциал ЕАМ ртути уточнён и представлен в аналитическом виде. Парный вклад выбрали в виде (17) при $k = 5$, $L = 8$ (см. рис. 10). Потенциал погружения $\Phi(\rho)$, являющийся кусочно-непрерывной функцией от ρ , был взят в виде (5)–(10) с добавкой ещё

одного деления оси ρ при $\rho = \rho_7$. Коэффициенты подбирались таким образом, чтобы получить близкие к фактическим давления при всех температурах от 293 до 1673 К и реальных плотностях ртути (либо в равновесии с её паром, либо при заданном давлении). Потенциал погружения показан на рис. 11. Результаты расчётов приведены в табл. 2 и 14. Получено неплохое согласие с опытными данными по плотности (при температурах до 1773 К) и по модулю всестороннего сжатия (при температурах до 1273 К). Невязка ПКФ довольно велика ($\approx 0,08$) при всех температурах выше 293 К из-за расходления высот первого пика на 10–20 %. Энергия моделей неплохо согласуется с опытными данными при температурах до 1273 К (расхождение $\leq 1,7$ кДж моль $^{-1}$), но при более высоких температурах наблюдается заметное превышение реальной энергии над модельной. Оценки по формулам (11) позволяют объяснить примерно половину расхождений между энергиями модели и реальной ртути как обусловленную электронным вкладом. Основной причиной расхождений является, видимо, переход металл – неметалл при понижении плотности на 25 % и более.

Следует отметить, что связь между отклонениями от данных опыта для энергии и модуля всестороннего сжатия K_T должна существовать вследствие термодинамического соотношения $C_p = C_V + VT\alpha^2 K_T$, где C_p и C_V — теплоёмкости, α — коэффициент объёмного расширения. Обычно теплоёмкость C_V моделей при постоянном объёме близка к фактической. Поскольку коэффициент расширения моделей близок к реальному, при снижении теплоёмкости C_p должно наблюдаться также снижение модуля K_T . Это и наблюдается в случае ртути (см. табл. 16).

Коэффициент самодиффузии ртути при температурах до 1673 К описывается формулой $D = 8,73 \times 10^{-10} T^{1,63963}$ [см 2 с $^{-1}$].

В работах [85–87] приведены данные о зависимости давления от объёма ртути вдоль адиабаты Гюгонио, полученные методом ударного сжатия. При максималь-

ной степени сжатия величина $Z = V/V_0 = 0,7138$ (где $V_0 = 14,815 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ — исходный объём) и давление ртути равно 46,4 ГПа. По описанной выше методике в [140] рассчитан потенциал погружения (см. рис. 11). Результаты расчётов для сильно сжатой ртути приведены в табл. 17. Для интервала $0,7138 < Z < 0,7943$ расходжение с опытными данными по энергии не превышает 0,2 кДж моль $^{-1}$, а по давлению — 0,8 ГПа. Расчётные температуры на адиабате Гюгони возрастают с уменьшением Z , но не превышают 2900 К. Такие температуры не настолько велики, чтобы существенную роль играла электронная теплоёмкость.

5. Металлы III группы Периодической системы

При определении параметров потенциалов ЕАМ для металлов III группы тепловые вклады электронов в давление и энергию не учитывались, поскольку неясно, какова в этих случаях точность формул (11) и (12).

5.1. Алюминий

В литературе предложено несколько потенциалов ЕАМ для алюминия. Парный потенциал, рассчитанный псевдопотенциальным методом в [182], привёл к завышению высоты первого пика ПКФ вблизи точки плавления по сравнению с высотой пика дифракционной ПКФ, а также к завышению температуры плавления до 1530 К. Авторы [183] разработали потенциал ЕАМ для алюминия, подбирая его по параметру решётки, энергии связи, упругим константам и энергии образования вакансии. В [31] получены потенциалы для Ni₃Al. Позднее в [184] был разработан короткодействующий потенциал ЕАМ для алюминия, а в [130] — дальнодействующий. Далее автор [185] предложил новый набор потенциалов алюминия (для тройных сплавов Al—Cu—Ag), которые дают правильные значения упругих констант и энергии дефекта упаковки, но недостаточно точны для расчёта поверхностных свойств. В [186] предложен потенциал ЕАМ, позволяющий описывать различные кристаллические

фазы алюминия. Этот потенциал использован в [187] для моделирования кристаллизации переохлаждённого алюминия.

В работе [188] рассмотрена роль температуры при разных потенциалах и найдено, что эти потенциалы плохо описывают тепловое расширение и температуру плавления. В [136] удалось модифицировать известные потенциалы ЕАМ так, чтобы улучшить согласие модельных и дифракционных ПКФ для жидкого алюминия при $T = 973$ К. Некоторые данные по моделированию жидкого алюминия приведены в [5].

В работе [44] предложен потенциал ЕАМ для ГЦК-алюминия, подобранный на основе данных для межчастичных сил метода *ab initio* и различных экспериментальных данных (энергии связи, постоянной решётки, энергии дефекта упаковки, упругих постоянных и др.). В общей сложности потенциал параметризуется 43 параметрами. Радиус обрыва всех вкладов в потенциал равняется 6,063 Å. Данный потенциал позволяет получить при абсолютном нуле неплохое согласие с опытными данными для свойств алюминия. При $T = 298$ К потенциал [44] даёт ошибку по энергии $\approx 2\%$ (7,0 кДж моль $^{-1}$) (см. табл. 1). Для жидкого алюминия согласие расчётов с опытом заметно хуже (табл. 18). Электронные тепловые вклады здесь невелики. Расчёт по (11) с зарядом иона 3 даёт при температуре 3000 К и нулевом давлении модели величину электронного давления всего 0,25 ГПа и тепловую энергию электронов 4,92 кДж моль $^{-1}$ (2,1 % от полной энергии).

Данные по ударному сжатию алюминия, опубликованные в ряде работ [85–87, 151, 192–195], показаны на рис. 16. Сглаженная зависимость давления от степени сжатия вдоль ударной адиабаты при $0,526 < Z < 1$ имеет вид

$$p [\text{ГПа}] = -\frac{133,1269}{Z^4} + \frac{902,4080}{Z^3} - \frac{1893,434}{Z^2} + \frac{1702,105}{Z} - 578,1931, \quad (25)$$

Таблица 18. Расчётные свойства алюминия и галлия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ

$T, \text{ К}$	Плотность, г см^{-3}		$\langle \rho \rangle$	$p, \text{ ГПа}$	R_g	$-U, \text{ кДж моль}^{-1}$		$K_T, \text{ ГПа}$		$D \times 10^5, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	
	EAM	Опыт [143, 189]				EAM	Опыт [143, 190]	EAM	Опыт	EAM	Опыт [191]
Алюминий											
943	2,370	2,370	—	0,44	0,065	-288,63	-297,14	—	—	—	—
1023	2,348	2,348	—	0,48	0,083	-286,09	-294,71	—	—	—	—
1323	2,271	2,328	—	0,48	0,101	-277,15	-285,60	—	—	—	—
2500	2,084	2,077	—	-0,03	—	-246,66	-248,80	—	—	—	—
Галлий											
293	6,103	6,1015	1,000	0,000	0,0176	265,24	265,2	48,3	48,1	1,23	1,56
473	5,976	5,974	0,978	0,000	0,0719	260,31	260,5*	40,3	—	3,10	—
823	5,727	5,720	0,932	0,003	0,0444	251,02	251,4*	28,4	—	7,11	—
1073	5,591	5,604	0,906	-0,001	0,0335	244,85	244,9*	27,8	—	10,7	—
1273	5,491	5,500	0,893	0,001	0,0240	239,97	239,6*	25,0	—	12,9	—
1500	5,387	5,378	0,874	0,000	—	234,64	233,7*	22,7	—	16,8	—
2000	5,094	5,068**	0,818	-0,005	—	222,08	220,7*	16,8	—	22,5	—
3000	4,417	4,448**	0,715	0,006	—	196,70	194,6*	6,70	—	40,4	—

* Рассчитано в приближении постоянной теплоёмкости галлия 26,07 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$.

** Результат экстраполяции.

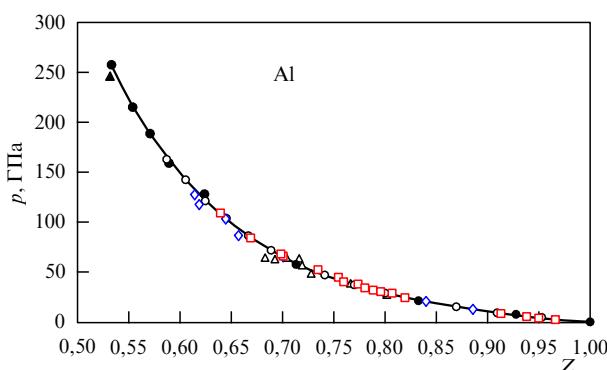


Рис. 16. Ударная адиабата алюминия. Светлыми символами показаны экспериментальные данные [85–87, 151, 192–195], тёмными — результаты метода МД [196].

где $Z = V/V_0$, $V_0 = 9,9926 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ — нормальный объём при 300 К.

В [196] потенциал работы [44] применили для расчётов свойств алюминия при высоких давлениях. Потенциал погружения $\Phi(\rho)$ в [44] является гладкой функцией эффективной электронной плотности ρ и становится равным $-2,6358$ при $\rho = 1,20$, после чего не изменяется, т.е. $\Phi(\rho) = -2,6358$ при $\rho \geq 1,20$. Поскольку при больших степенях сжатия расчётные давления моделей заметно превышали опытные, авторы [196] ввели в потенциал [44] поправку в виде добавки при $\rho \geq 1,20$: $\Phi(\rho) = -2,6358 + a(\rho - 1,2)^b$, где $a = -1,301$ эВ и $b = 2,500$. В этих расчётах электронные вклады в энергию и давление не учитывались.

Модели алюминия в [196] содержали 2048 частиц в основном кубе. Радиус обрыва всех вкладов в потенциал равнялся 6,063 Å. В таблице 19 приведены значения давлений вдоль ударной адиабаты, рассчитанные с применением скорректированного потенциала ЕАМ. Электронные поправки в энергию и давление не учитывались из-за неясности в том, в какой мере применима модель свободных электронов к металлам III–V групп Периодической системы. Коррекция привела к резкому улучшению согласия результатов модельных расчётов с опытом и к уменьшению стандартного отклонения расчётных данных от опытных в шесть раз. Температуры моделей вдоль ударной адиабаты ниже рассчитанных стандартным методом [57]. Согласно моделям, алюминий остаётся кристаллическим при температурах до 6130 К, степени сжатия $Z = 0,588$ и давлении 160 –

165 ГПа, а при более высоких температурах плавится. Учёт электронных поправок в сильно сжатых состояниях был бы существенным (см. табл. 19).

В [196] рассчитаны свойства моделей алюминия при температурах до 10000 К и степенях сжатия до $Z = 0,534$, а также температуры плавления (6806 К при давлении 150 ГПа и 7156 К при давлении 200 ГПа). По виду зависимости давления от объёма определены критические параметры алюминия: температура (7050 ± 20) К, давление $(0,325 \pm 0,020)$ ГПа, объём $(40,0 \pm 2,0) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, плотность $(0,675 \pm 0,034) \text{ г см}^{-3}$.

Моделирование методом *ab initio* было применено для оценки температуры плавления [197, 198] и для расчёта вязкости [199] (64 атома в ячейке). При $T = 1000$ К и плотности $2,47 \text{ г см}^{-3}$ (выше фактической на 5%) получено значение вязкости $(2,2 \pm 0,1)$ мПа с при её фактической величине 1,25 мПа с. Если в модели задать реальную плотность, $2,35 \text{ г см}^{-3}$, то давление составит 2 ГПа, а вязкость $(1,40 \pm 0,15)$ мПа с. Расчётные температуры плавления Al в [198] ниже найденных в [196]. Например, при давлении 150 ГПа в [198] получено $T_m = 5000$ К вместо $T_m = 6806$ К с потенциалом ЕАМ [196].

5.2. Галлий

Парный потенциал для жидкого галлия впервые был рассчитан алгоритмом Шоммерса в [17] по известной ПКФ. В [200] при температуре 293–1273 К с помощью алгоритма Шоммерса построены модели галлия по дифракционным данным и восстановлены (в форме таблиц) эффективные парные потенциалы. Расчётные коэффициенты самодиффузии согласуются с опытными данными, и хорошо выполняется соотношение Стокса – Эйнштейна. Парные потенциалы заметно зависели от температуры.

Этот потенциал использован в [201] в качестве парного вклада в потенциал ЕАМ для галлия, рассчитан потенциал погружения и построены модели галлия при температуре 293–5300 К. Получено хорошее согласие с опытом по плотности и энергии (при температуре до 4000 К), по структуре (ПКФ) и коэффициентам самодиффузии (при температуре до 1273 К). Критическую температуру галлия оценили величиной ~ 5000 К по наличию максимумов теплоёмкости и дисперсии флуктуаций давления.

В [141] парный вклад в потенциал ЕАМ описан формулой (17) при $k = 5$, $L = 8$ (см. рис. 10). Параметры потенциала погружения подбирали таким образом, чтобы получить близкие к нулю значения давления при

Таблица 19. Свойства моделей алюминия при параметрах ударного сжатия [196]

Z	$p, \text{ ГПа},$ опыт*	$U_2 - U_1,$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (13)	$T, \text{ К}$	$T, \text{ К}$ [192]	$\mu, \text{ эВ}$	$E_{eT},$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (11)	$p_{eT}, \text{ ГПа}$	$E_M,$ $\text{кДж моль}^{-1},$ по (16)	$E_{MD},$ кДж моль^{-1}	$p_M, \text{ ГПа},$ модель
1,00**	0	0	298	298	11,66	0	0	-323,8***	-316,84	0
0,833**	21,10	17,66	425	488	13,17	0,036	0,00	-299,18	-299,20	21,86
0,714**	58,41	83,66	1590	1476	14,59	0,089	0,08	-233,18	-233,99	58,48
0,625**	128,79	228,18	4600	4410	15,94	7,00	0,75	-88,66	-87,32	118,5
0,571	189,61	407,85	7850	8180	16,92	19,00	2,24	91,01	93,69	186,7
0,534	258,52	601,44	12290	—	17,66	44,95	5,61	284,6	260,64	259,5

* Экспериментальные значения сглажены с использованием (25).

** Кристаллическое состояние.

*** Энергия принята равной энергии модели, электронные вклады не учитывались.

всех температурах до 1500 К. Потенциал погружения галлия приведён на рис. 11.

Модели жидкого галлия содержали по 2000 атомов в основном кубе. МД-расчёты проводили алгоритмом Верле. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 8,30 Å. Длина МД прогонов обычно составляла от 10000 до 100000 шагов по времени (один шаг равнялся $0,010t_0 - 0,005t_0$, где $t_0 = 8,501 \times 10^{-14}$ с — внутренняя единица времени). Результаты приведены в табл. 18. Расхождение между модельной плотностью при нулевом давлении и реальной плотностью при температурах ≤ 1500 К не превышает $\sim 0,2\%$. Невязки R_g в области температур 293–1273 К невелики. Хорошо согласуется с опытными значениями и энергия моделей. Расхождение расчётной энергии модели галлия с опытным значением при $T = 2000$ К составляет всего 1,3 кДж моль $^{-1}$ [141]. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии галлия в интервале 293–3000 К очень хорошо описывается выражением

$$D \times 10^5 [\text{см}^2 \text{ с}^{-1}] = -1,679 + 0,009688T + \\ + 1,42466 \times 10^{-6} T^2.$$

В [141, 201] не учитывали тепловой вклад электронов в давление и энергию. Однако расчёт по формулам (11) даёт при заряде ионов 3 сравнительно небольшие вклады в электронные давление и энергию: соответственно 0,11 ГПа и 2,23 кДж моль $^{-1}$ (1,0 % от полной энергии) при температуре 2000 К, и 0,23 ГПа и 5,61 кДж моль $^{-1}$ (2,8 % от полной энергии) при температуре 3000 К.

В [202] предложен потенциал ЕАМ для галлия и рассчитаны свойства кристаллической фазы, а также ПКФ, плотность, коэффициент самодиффузии и вязкость жидкости при температурах до 1000 К. Хорошее согласие с опытом получено только для плотности.

5.3. Таллий

Авторы [182] рассчитали парный потенциал для таллия псевдопотенциальным методом и построили модель жидкости при температуре 577 К. Структурный фактор и температура плавления модели хорошо согласовались с опытными данными.

6. Вещества IV группы Периодической системы

При определении параметров потенциалов ЕАМ для веществ IV группы тепловые вклады электронов в давление и энергию не учитывались из-за неясности, какова в этих случаях точность формул (11) и (12).

6.1. Углерод

В работе [203] методом *ab initio* МД исследована зависимость структуры жидкого углерода от давления. При постоянной плотности 2,9 г см $^{-3}$ повышение температуры от 5000 до 12000 К приводит к возрастанию давления от 7,4 до 18 ГПа. Если повышать давление при температуре 9000 К от 16 ГПа (плотность 2,9 г см $^{-3}$) до 2000 ГПа (плотность 11,6 г см $^{-3}$), то структура жидкости резко изменяется, первый пик ПКФ увеличивается по высоте и смещается к меньшим расстояниям, а среднее координационное число возрастает от 4 до 8. При этом форма структурного фактора (СФ) приближается к

таковой для жидких кремния и германия при обычном давлении.

Для анализа структуры полезно оценить соотношение $\rho_1 = r_1(N/V)^{1/3}$, где r_1 — координата первого пика ПКФ. Величина ρ_1 для плотных неупорядоченных структур близка к $1,08 \pm 0,02$ (см. *первое топологическое правило* в [20]). При температуре 9000 К и плотности 2,9 г см $^{-3}$ для жидкого углерода $\rho_1 = 0,74$ (как у кремнезёма со структурой в виде непрерывной случайной сетки), а при плотности 11,6 г см $^{-3}$ величина $\rho_1 = 1,00$, т.е. остаётся некоторая рыхлость структуры жидкого углерода и при максимальной плотности. Метод *ab initio* применён для моделирования углерода при высоких давлениях также в [204].

6.2. Германий

Можно отметить расчёты *ab initio* структуры жидкого Ge при температуре 1253 К в работе [205], где определены статический и динамический структурные факторы и проанализирован характер диффузионных процессов.

6.3. Олово

В работе [206] рассчитаны в виде таблиц эффективные парные потенциалы олова при температурах 673 и 1973 К по дифракционным данным с помощью уравнения Борна–Грина–Боголюбова. Получены хорошие результаты для ПКФ и коэффициентов самодиффузии, однако давление моделей не было близко к нулю.

В [207] с использованием различных дифракционных данных в температурном интервале 523–1923 К построены модели жидкого олова с помощью алгоритма Шоммерса и восстановлены эффективные парные межчастичные потенциалы. Эти потенциалы характеризуются круто восходящей отталкивательной ветвью на малых расстояниях и сравнительно слабой осциллирующей ветвью на больших. Закономерного изменения потенциала с возрастанием температуры не наблюдалось. Расчётные коэффициенты самодиффузии в жидком олове хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в условиях микрогравитации. Эти парные потенциалы применены в [67] для расчёта изотопного эффекта при самодиффузии (изотопы ^{113}Sn и ^{125}Sn).

При использовании дифракционных данных [89, 90] алгоритм Шоммерса позволяет получить прекрасное согласие между модельной и фактической ПКФ олова при $T = 523$ К с невязкой $R_g = 0,015$. Далее таблица парного потенциала, полученного с помощью этого алгоритма, была аппроксимирована формулой (17) при $k = 5$ и $L = 8$. Координаты r_i делений оси таковы: 2,65, 3,00, 3,40, 5,45, 7,50 и 8,50 Å. Радиус обрыва взаимодействия 8,50 Å. Коэффициенты a_{in} приведены в табл. 20. На расстояниях $r < 2,65$ Å потенциал выражается как

$$\varphi(r) [\text{эВ}] = 0,302706 \times 10^{-1} - 6,23244(2,65 - r) + \\ + 3,05 \{ \exp[2,96(2,65 - r)] - 1 \},$$

где расстояние r берётся в ангстремах. Кроме того, в потенциал введена добавка $\Delta\varphi(r)$. При всех $r < 8,50$ Å

$$\Delta\varphi(r) [\text{эВ}] = -\frac{0,0132(r_c - r)^2}{1 + 10(r_c - r)},$$

Таблица 20. Коэффициенты разложения в ряд парного вклада в потенциал олова

a_{im}	Номер интервала i / Границы интервала $r_i - r_{i+1}$, Å				
	1 2,65–3,00	2 3,00–3,40	3 3,40–5,45	4 5,45–7,50	5 7,50–8,50
a_{i0}	$-0,33106768131256 \times 10^0$	$-0,41096881031990 \times 10^0$	$0,47654975205660 \times 10^{-1}$	$0,22879535332322 \times 10^{-1}$	0
a_{i1}	$-0,48710763454437 \times 10^0$	$0,30007066205144 \times 10^{-1}$	$0,14828810095787 \times 10^0$	$-0,28597315773368 \times 10^{-1}$	0
a_{i2}	$0,73051608198480 \times 10^1$	$-0,11913647759856 \times 10^1$	$0,37681420549854 \times 10^{-1}$	$0,86736796909025 \times 10^{-1}$	$-0,16480555234605 \times 10^0$
a_{i3}	$0,17566696341141 \times 10^3$	$-0,35525441525311 \times 10^2$	$0,92885382042840 \times 10^0$	$0,21374987066953 \times 10^0$	$-0,2299000922706 \times 10^1$
a_{i4}	$0,16738880892739 \times 10^4$	$-0,31058274355591 \times 10^3$	$0,20927957423544 \times 10^1$	$0,36381108189423 \times 10^0$	$-0,92156038929245 \times 10^1$
a_{i5}	$0,76502392003637 \times 10^4$	$-0,13463118233280 \times 10^4$	$0,23058378948296 \times 10^1$	$0,37353610158349 \times 10^0$	$-0,17672737566504 \times 10^2$
a_{i6}	$0,18127859936692 \times 10^5$	$-0,30288034782816 \times 10^4$	$0,13647846975519 \times 10^1$	$0,21467007473032 \times 10^0$	$-0,17783100643326 \times 10^2$
a_{i7}	$0,21096194926789 \times 10^5$	$-0,33940974414758 \times 10^4$	$0,41013594462625 \times 10^0$	$0,64954924498744 \times 10^{-1}$	$-0,90586784211199 \times 10^1$
a_{i8}	$0,94975016835125 \times 10^4$	$-0,14973915397130 \times 10^4$	$0,49114643645453 \times 10^{-1}$	$0,79890145283860 \times 10^{-2}$	$-0,18440259147500 \times 10^1$

Таблица 21. Расчётные свойства олова, свинца и висмута*, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ при $p \approx 0$

T , К	d , г см $^{-3}$		$\langle \rho \rangle^{**}$	p , ГПа	R_g	$-U$, кДж моль $^{-1}$		K_T , ГПа		$D \times 10^5$, см 2 с $^{-1}$	
	Модель	Опыт				EAM	Опыт	EAM	Опыт	EAM	Опыт
Олово											
523	6,93	6,93	1,000	-0,002	0,037	288,53	288,56	36,6	36,6	2,09	2,63
573	6,913	6,900–6,958	0,999	-0,022	0,044	287,23	287,04	—	—	2,40	—
973	6,767	6,643–6,71	0,977	~0	0,076	277,40	274,82	15,3	—	5,34	7,72
1373	6,533	6,468	0,949	-0,027	0,054	267,93	262,60	—	—	8,25	10,8
1500	6,454	6,390	0,939	-0,026	—	264,79	—	—	—	9,80	—
2000	6,084	6,084	0,907	0,005	—	253,33	—	—	—	11,9	~ 14
3000	5,181	5,471***	0,861	0,005	—	229,44	—	—	—	19,9	—
Свинец											
823	10,39	10,39	0,975	-0,009	0,036	169,60	169,1	24,1	—	3,91	4,05, 6,01
1023	10,15	10,15	0,956	0,065	0,046	164,28	163,2	17,8	—	5,58	10,2***
1023	10,13	10,15	0,954	-0,003	0,047	164,16	163,2	—	—	—	—
1173	9,875	9,875	0,928	-0,026	0,035	159,82	158,8	15,0	—	6,92	7,23
2000	8,172	8,172	0,769	0,038	—	135,00	136,0	2,97	—	19,7	19,4
3000	4,969	4,969	0,506	-0,002	—	98,44	—	—	—	72,1	51,4
Висмут											
700	9,880	9,85	0,990	-0,003	—	-178,56	-178,1	—	—	—	—
773	9,785	9,76	0,984	0,002	0,068	-176,62	-175,8	19,3	—	5,71	3,31
1073	9,396	9,38	0,952	-0,007	0,065	-169,17	-166,4	13,7	—	9,84	11,5
1223	9,207	9,19	0,932	-0,005	0,072	-165,61	-161,7	11,4	—	12,2	—
1500	8,879	8,89	0,910	0,016	—	-159,45	-153,0	9,29	—	15,3	—
1800	8,513	8,54	0,875	-0,013	—	-152,75	-143,6	—	—	20,0	—

* Данные по плотности олова — [89, 90, 209], свинца — [89, 209, 210], висмута — [209, 211]; данные по энергии — [212, 213]. Диффузионные данные — [191, 214–217].

** Стандартное отклонение у каждого металла возрастает (сверху вниз) по столбцу таблицы от ~ 0,06 до ~ 0,16.

*** Экстраполированное значение.

где $r_c = 8,50$ Å. Парный вклад в потенциал ЕАМ показан на рис. 17. Моделирование при температуре 523 К с потенциалом в виде (17) приводит к невязке $R_g = 0,03$ –0,04. Хотя эта невязка сравнительно невелика, однако высота первого пика ПКФ модели больше на 0,2–0,3, чем у дифракционной ПКФ.

Параметры потенциала погружения были определены так, чтобы получить правильные значения плотности жидкого олова при давлении, близком к нулю. При выборе потенциала погружения в виде (5)–(10) оптимальные параметры таковы: $p_1 = 4,0244$, $p_2 = 1,2000$ Å $^{-1}$, $\rho_1 = 0,90$, $\rho_2 = 0,78$, $\rho_3 = 0,70$, $\rho_4 = 0,50$, $\rho_5 = 0,28$, $\rho_6 = 1,40$, $a_1 = -1,800$ эВ, $c_1 = 1,1832$, $c_2 = 1,602$ эВ, $c_3 = 1,200$ эВ, $c_4 = 4,000$ эВ, $c_5 = 1,000$ эВ, $c_6 = 0$. Остальные параметры имеют значения: $a_2 = -1,788168$ эВ,

$b_2 = -0,236640$ эВ, $a_3 = -1,736731$ эВ, $b_3 = -0,620640$ эВ, $a_4 = -1,679400$ эВ, $b_4 = -0,812640$ эВ, $a_5 = -1,356872$ эВ, $b_5 = -2,412640$ эВ, $a_6 = -0,777691$ эВ, $b_6 = -2,852640$ эВ. Потенциал погружения показан на рис. 18.

Свойства моделей олова с потенциалом ЕАМ приведены в табл. 21. При всех температурах до 3000 К получено неплохое согласие с опытом по плотности. Невязки между ПКФ являются небольшими только при температурах 523 и 573 К, а при более высоких температурах возрастают. Невязки вызваны в основном расхождением высот первых пиков ПКФ с опытными данными (табл. 22).

При нагревании увеличивается также разница между расчётными и фактическими значениями энергии, которая при температуре 1373 К достигает величины

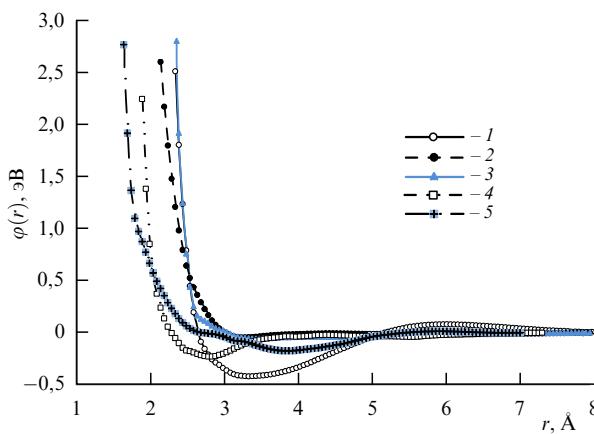


Рис. 17. Парные вклады $\varphi(r)$ в потенциалы ЕАМ: 1 — Sn, 2 — Pb [141], 3 — Bi [141], 4 — Fe [208], 5 — Ni [208].

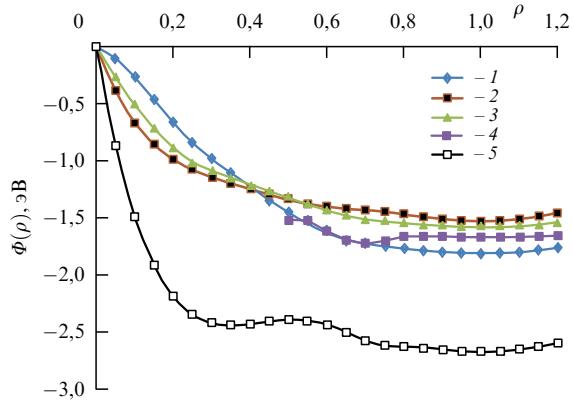


Рис. 18. Потенциалы погружения $\Phi(\rho)$: 1 — Sn, 2 — Pb [141], 3 — Bi [141], 4 — Fe [208], 5 — Ni [208].

Таблица 22. Высота первых пиков ПКФ жидкого олова

$T, \text{К}$	523	573	973	1173	1973
$g(r_1)$, дифракционная [89, 90]	2,66	2,65	2,08	1,92	—
$g(r_1)$, дифракционная [218]	—	—	—	—	2,05
$g(r_1)$, модель	2,87	2,77	2,32	2,23	2,02

5 кДж моль⁻¹. Эта разница вызвана различием теплоёмкостей моделей (~ 24 Дж моль⁻¹ К⁻¹) и реального олова (≈ 34 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Если принять заряд ионов олова равным 4, то по формуле (11) при $T = 1373$ К получаются тепловая энергия электронов 1,339 кДж моль⁻¹ и давление 0,05 ГПа, а при $T = 3000$ К — тепловая энергия электронов 7,47 кДж моль⁻¹ и давление 0,23 ГПа. Таким образом, учёт электронного вклада по (11) не устраняет расхождения результатов МД-расчёта с опытными данными.

Приведённые в табл. 21 коэффициенты самодиффузии моделей описываются формулой $D \times 10^5 = (7,088 \times 10^{-3} T - 1,4948) [\text{см}^2 \text{с}^{-1}]$.

В [219] построили методом *ab initio* модели жидкого олова при температурах до 1873 К (64 атома в основной ячейке). Небольшой размер ячейки приводит к занижению коэффициента самодиффузии олова при всех темп-

ературах примерно в 1,5–2,0 раза по сравнению с опытными данными.

6.4. Свинец

Первые расчёты потенциала межчастичного взаимодействия в свинце были проведены в варианте парного взаимодействия [206, 220–222]. В [206] парный потенциал рассчитан по дифракционным данным (ПКФ) при температурах 613 и 1023 К с учётом уравнения Борна–Грина–Боголюбова. Потенциалы зависели от температуры. При $T = 613$ К парный вклад был рассчитан в [223] алгоритмом Шоммерса. Авторы [182] рассчитали парный потенциал для свинца псевдопотенциальным методом и построили модель жидкости при $T = 650$ К. Структурный фактор модели согласовывался с дифракционными данными (хотя высота первого пика была завышена на 0,8), но температура плавления оказалась завышенной до 860 К.

Далее в [224] был рассчитан потенциал ЕАМ для ГЦК-свинца, а для моделирования жидкого свинца потенциал ЕАМ применили в [141, 223, 225–229]. В [141] парный вклад (см. рис. 17) описан формулой (17) при $k = 3$, $L = 8$. Потенциал погружения в [141] был выбран в виде (5)–(8) и сжатые состояния не рассматривались. Подбор параметров потенциала погружения провели по плотности, энергии и модулю всестороннего сжатия свинца при нормальном давлении и температурах от 613 до 1500 К. Полученная зависимость $\Phi(\rho)$ показана на рис. 18. Используя потенциал ЕАМ, в [141] методом МД построили модели жидкого свинца при температуре 613–3000 К с плотностью, равной плотности реального свинца. Модели содержали по 2000 атомов в основном кубе. Радиус обрыва всех вкладов в потенциал равнялся 9,01 Å.

Характеристики исследованных состояний свинца приведены в табл. 21. Видно, что давление моделей очень мало по атомным масштабам (единица давления в МД-методе 1 эВ Å⁻³ ≈ 160 ГПа). Невязки между модельными и дифракционными ПКФ невелики, и расхождения ПКФ по форме не превосходят обычных ошибок дифракционного эксперимента. Расчёт по формулам (11) даёт при температуре 2000 К тепловую поправку электронов к давлению 0,09 ГПа и к энергии 3,638 кДж моль⁻¹ (при заряде ионов, равном 4). Однако расчётная энергия согласуется с опытными данными при всех температурах до 2000 К без электронной поправки. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры в области 613–3000 К описывается степенной формулой: $D = 6,91 \times 10^{-11} T^{1,96495} [\text{см}^2 \text{с}^{-1}]$.

Потенциал работы [225–228], который очень хорошо описывает свойства ГЦК-свинца при абсолютном нуле, мало пригоден для моделирования жидкого свинца. Сильно отличаются от опытных данных объём при нулевом давлении, энергия, координата и высота первого пика ПКФ при температурах 600–1173 К.

Потенциал работы [224] использован в [101] для моделирования кавитации в жидком свинце при отрицательных давлениях.

7. Вещества V группы Периодической системы

7.1. Фосфор

Модели фосфора при высоких давлениях построены и изучены методом *ab initio* в [204, 230, 231].

7.2. Мышьяк

Модели мышьяка при высоких давлениях построены и изучены методом *ab initio* в [204].

7.3. Сурьма

Сурьма принадлежит группе аномальных металлов. В [232] построены модели жидкого сурьмы с плотностью 6,95 г см⁻³ методом *ab initio*. При нагревании от $T = 1000$ К до $T = 2000$ К исчезает небольшое "плечо" правее первого пика ПКФ. В [233] тем же методом исследована структура сурьмы при температурах 913–1193 К.

7.4. Висмут

Висмут принадлежит группе аномальных металлов. Потенциал ЕАМ для висмута рассчитан в работе [234] и использован для моделирования твёрдых растворов системы Bi–Pb. Однако этот потенциал недостаточно точен для жидкости [201]. При построении модели жидкого Bi при $T = 573$ К объёмом 20,835 см³ моль⁻¹ получены давление –1,568 ГПа и энергия –142,6 кДж моль⁻¹. Фактическое давление близко к нулю, а энергия равняется –158,2 кДж моль⁻¹. При температуре 1223 К фактический объём расплава равен 22,30 см³ моль⁻¹, а метод МД даёт 21,20 см³ моль⁻¹. Отсюда видно, что в случае висмута потенциал ЕАМ, рассчитанный для кристалла, не годится для адекватного описания жидкой фазы.

В работе [201] парный вклад в потенциал найден по известным ПКФ [89, 90] с помощью алгоритма Шоммерса в виде таблицы. Подбор параметров потенциала провели с учётом сжимаемости висмута, а также зависимости плотности и энергии от температуры. Получено хорошее согласие с опытом по энергии при температурах до 1800 К. При движении по линии постоянной плотности $7,496 \times 10^{-3}$ атомов на 1 Å³ в интервале температур 4000–4400 К был обнаружен максимум теплоёмкости C_V при $T \approx 4225$ К, отвечающий за прохождение через критическую точку. Найденные критические параметры висмута таковы: $T_c = 4225$ К, $V_c = 80,34$ см³ моль⁻¹ (соответственно, плотность 2,60 г см⁻³), $p_c = 0,0076$ ГПа, $Z_c = p_c V_c / RT_c = 0,0174$.

Предложенное в работе [235] значение критической температуры висмута $T_c = 3780$ К получено на основе закона соответственных состояний; оно заметно отличается от приведённого выше (4225 К). Критическая плотность висмута в [235] оценена величиной 3,07 г см⁻³, которая также существенно отличается от значения, рассчитанного методом ЕАМ.

В [141] парный вклад в потенциал аппроксимирован формулой (17). Радиус обрыва взаимодействия 9,01 Å. Парный вклад в потенциал показан на рис. 17. Потенциал погружения был выбран в виде (5)–(8) и рассматривались только состояния при небольших давлениях. Параметры потенциала подбирали таким образом, чтобы получить близкие к нулю значения давления при всех температурах от 573 до 1800 К. Потенциал погружения показан на рис. 18.

Результаты моделирования висмута приведены в табл. 2 и 18. Согласие с опытом по плотности хорошее. При температуре, близкой к точке плавления, невязка R_g равна всего 0,0184, однако при нагревании висмута она заметно возрастает. Такие же невязки получены в работе [201].

Из таблицы 18 видно, что при нагревании фактическая энергия возрастает быстрее, чем модельная. Это связано с тем, что теплоёмкость C_p реального висмута (≈ 31 Дж моль⁻¹ К⁻¹) выше теплоёмкости моделей (≈ 24 Дж моль⁻¹ К⁻¹), которая обычно близка к классической величине $3R$. Избыточная теплоёмкость реального висмута обусловлена, вероятно, вкладом электронной теплоёмкости. Оценку по формулам (11) можно провести, приняв формально, что на каждый атом приходится пять электронов. При температуре 1500 К и плотности висмута 8,879 г см⁻³ величина $E_{cT} = 2,072$ кДж моль⁻¹ и $p_{cT} = 0,06$ ГПа. Расхождение с опытными данными эти вклады устраняют лишь частично.

В моделях висмута зависимость коэффициента самодиффузии от температуры является практически линейной и может быть описана выражением $D \times 10^5 = 0,0133T - 4,26$ [см² с⁻¹]. Расчётные значения коэффициента самодиффузии в области температур 573–773 К заметно превышают опытные данные [214]. Такое соотношение между результатами экспериментов и МД-расчётов довольно необычно, так как в реальных измерениях наличие конвекции приводит к завышению величины D .

8. Вещества VI группы Периодической системы

8.1. Селен

Модели жидкого селена при высоких давлениях методом *ab initio* построены в работах [236–239].

8.2. Теллур

Модели жидкого теллура при высоких давлениях методом *ab initio* построены в работе [204].

9. Переходные металлы

9.1. Железо

Парные потенциалы железа в виде полинома предложены в [240, 241]. Эти потенциалы давали неплохие результаты при расчёте упругих свойств железа, но плохо предсказывали энергию. Потенциал [240] использован для моделирования структуры и расчёта термодинамических свойств железа методом МД в [242–244]. В [245, 246] парный потенциал в жидких никеле и железе рассчитан по дифракционным данным с помощью уравнения Перкуса–Йевика.

В дальнейшем были предложены различные потенциалы ЕАМ для ОЦК-железа (например, [31, 247]) и жидкого железа. В [248] выбрали потенциал ЕАМ в форме Саттона–Чена [249], определили параметры потенциала по данным квантово-химических расчётов и вычислили кривую плавления при давлениях от 60 ГПа ($T = 2500$ К) до 360 ГПа ($T = 7500$ К). В [250] применили такой же потенциал ЕАМ для расчёта структуры жидкого железа при давлениях до 58 ГПа и температурах до 2900 К. Плотность железа оказалась примерно на 1 г см⁻³ выше данных PREM (Preliminary Reference Earth Model [251]). В той же работе [250] рассчитали коэффициенты самодиффузии железа при температурах до 7000 К. Перепад температуры на внешнем ядре Земли оценили в

2100 К [252], причём отметили необходимость учёта электронной теплоёмкости при МД-расчётах.

В [46] при подборе параметров потенциала EAM использовали не только свойства кристаллического железа, но и структурные данные для жидкости вблизи точки плавления. Этот потенциал приводит к хорошему согласию с опытом по структурному фактору и ПКФ, но изменение объёма при плавлении получается завышенным примерно в 1,5 раза. В работах [253, 254] использован потенциал EAM [46] для расчёта вязкости жидкого железа при температурах до 2000 К и обычном давлении с использованием формул Грина–Кубо и получено разумное согласие с опытными данными.

В отмеченных работах не ставилась задача правильно описать такие термодинамические свойства жидкого железа, как энергия и теплоёмкость. Эта задача решалась в [208, 255–257]. В [255] парный вклад в потенциал EAM был рассчитан алгоритмом Шоммерса (с невязкой $R_g = 0,0237$). Параметры потенциала погружения нашли по теплоте испарения, сжимаемости железа, температуре, плотности и давлению в центре Земли (согласно PREM [251]). Было принято, что в центре Земли находится чистое твёрдое железо, и вклады от электронной теплоёмкости не учитывались. МД-расчёты показали, что при нагревании железа от $T = 1820$ до $T = 2500$ К энергия моделей увеличивается медленнее, чем у реального железа, и при $T = 2500$ К расхождение составляет 7,8 кДж моль $^{-1}$. При плотности 12,5 г см $^{-3}$ и температуре 5000 К давление модели составило 360 ГПа (в согласии с данными PREM), в то время как потенциал из работы [46] при этих условиях даёт давление 184 ГПа.

В [258, 259] потенциал из работы [255] был применён для расчёта термодинамических свойств жидкого железа и растворов железо–серы при высоких давлениях и температурах. Парный вклад в потенциал EAM аппрокси-

мировался выражением (17) при $k = 4$ и $L = 6$. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 7,35 Å (середина правого склона третьего пика ПКФ при $T = 1820$ К). Парный вклад в потенциал показан на рис. 17. Потенциал погружения выбрали в форме (5)–(10) (см. рис. 18).

Были построены модели с давлениями 0 или 0,2 ГПа при температурах до 4000 К (табл. 23). При $T = 1820$ К энергии жидкого железа и модели почти совпадают, а при $T = 4000$ К расхождение между ними достигает 44 кДж моль $^{-1}$. Расхождение было объяснено вкладом от тепловой энергии электронов. В случае железа эту версию можно проверить, учитывая теоретически рассчитанную электронную теплоёмкость железа C_{el} [262, 263]. Интегрируя теплоёмкость по температуре, получим тепловую энергию электронов E_{el} , которая при $T = 4000$ К составляет 35,9 кДж моль $^{-1}$. В итоге остаётся расхождение по энергии между опытом и моделью величиной в 8,1 кДж моль $^{-1}$. Таким образом, учёт тепловой энергии электронов позволяет значительно улучшить согласие между результатами МД-расчётов и опытными данными, хотя и не устраняет расхождения полностью. Кроме того, при температуре 4000 К и плотности 5,637 г см $^{-3}$ тепловое давление электронов составляет 2,4 ГПа, и его нужно учитывать в расчётах.

Недостатком потенциала [255, 258] является также то, что он плохо описывает ОЦК-железо. Например, при нормальных условиях этот потенциал даёт давление 10 ГПа для ОЦК-железа, 5,5 ГПа для ГЦК-железа и 3,5 ГПа для аморфного. Наоборот, потенциал EAM из работы [46, 48] хорошо описывает свойства ОЦК-железа при абсолютном нуле температуры. Поэтому в работе [256] для моделирования железа в условиях ядра Земли использовался потенциал № 2 из работы [46], откорректированный таким образом, чтобы он правильно описывал ударную адиабату железа. Электронные вклады в

Таблица 23. Расчётные свойства железа и никеля, полученные методом МД с потенциалом EAM [208, 257, 258]. Данные по плотности — [260, 261], по энергии — [260], по электронной теплоёмкости — [262, 263]

№	$T, \text{ К}$	$d, \text{ г см}^{-3}$		$\langle \rho \rangle^*$	R_g	$U, \text{ кДж моль}^{-1}, \text{ Опыт}$	$E_{el}, \text{ кДж моль}^{-1}$	$U_{exp} - E_{el}, \text{ кДж моль}^{-1}$	$U(\text{EAM}), \text{ кДж моль}^{-1}$	$U_{exp} - E_{el} - U, \text{ кДж моль}^{-1}$
		EAM	Опыт							
Железо										
1	298	7,742**	7,97	1,116	—	-410,3	0,348	-410,6	-388,41	—
2	1820	6,991**	7,01	0,999	0,0199	-316,5	11,46	-328,0	-327,80	0,0
3	1923	6,933**	6,94	0,991	0,0816	-311,8	12,50	-324,3	-324,50	0,2
4	2023	6,891**	6,86	0,981	0,0814	-307,2	13,52	-320,7	-321,65	0,9
5	2173	6,800**	6,73	0,968	—	-300,4	14,56	-315,0	-316,99	2,0
6	3000	6,124***	6,221	0,849	—	-262,8	24,11	-286,9	-289,55	2,6
7	4000	5,637***	5,572	0,761	—	-217,2	35,86	-253,1	-261,16	8,1
Никель										
1	298	8,418	8,908	1,060	—	-428,5	0,406	-428,9	-437,07	—
2	1730	7,857	7,867	1,000	0,0264	-359,3	5,992	-365,3	-365,36	0,00
3	1773	7,836	7,840	0,994	0,0215	-357,5	6,124	-363,6	-363,80	0,20
4	1873	7,784	7,775	0,989	0,0359	-353,2	6,424	-359,6	-360,33	0,73
5	2073	7,652	7,646	0,972	—	-344,7	7,785	-352,5	-353,38	0,88
7	2573	7,301	7,324	0,920	—	-323,5	10,987	-334,5	-337,36	2,86
8	3073	6,938	7,002	0,920	—	-302,3	14,688	-317,0	-322,74	5,74
10	4073	6,383	6,358	0,796	—	-259,9	23,606	-283,5	-296,95	13,45
11	4273	6,248	6,230	0,785	—	-251,4	25,546	-276,9	-291,20	14,30

* Разброс ρ возрастает сверху вниз по столбцу таблицы от 0,02 до 0,10.

** При моделировании поддерживалось давление $p = 0$.

*** При моделировании поддерживалось давление 0,2 ГПа.

[256] не учитывались. Зависимость давления от объёма на адиабате Гюгонио, полученная, например, в [85–87, 150, 167, 169, 170, 264], описывается следующим рядом:

$$\begin{aligned} p [\text{ГПа}] = & -9,33426249 \times 10^4 Z^5 + \\ & + 3,95863936 \times 10^5 Z^4 - 6,74599715 \times 10^5 Z^3 + \\ & + 5,79152527 \times 10^5 Z^2 - 2,51513311 \times 10^5 Z + \\ & + 4,44392206 \times 10^4, \end{aligned}$$

$Z = V/V_0$, где $V_0 = 7,0926 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$. Потенциал погружения № 2 в [46] имеет вид $\Phi_1(\rho) = -\rho^{1/2} + D\rho^2$, где $D = -3,53871 \times 10^{-4}$. Мы дополнили его следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi_1(\rho) = & a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m \text{ при } \rho_6 < \rho < \rho_7, \\ \Phi_1(\rho) = & a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n \text{ при } \rho_7 < \rho, \end{aligned} \quad (26)$$

где $\rho_6 = 38,00$, $\rho_7 = 60,00$, $c_7 = 0,00275 \text{ эВ}$, $c_8 = -0,00020 \text{ эВ}$, $m = 1,73$, $n = 1,80$. В итоге в [256] было получено хорошее согласие давления моделей с адиабатой Гюгонио железа. Среднее отклонение модельных данных от опытных составило 1,44 ГПа. Однако этот потенциал ЕАМ несколько хуже описывает свойства жидкого железа при $T = 1820 \text{ К}$ ($R_g = 0,0442$ вместо $R_g = 0,0244$ для потенциала из работы [255]).

Используя потенциал ЕАМ [256], можно построить модели ОЦК-железа вблизи абсолютного нуля, рассчитать таким образом "холодное давление" железа (p_{EAM}) и сравнить его с данными стандартного метода (p_{stand}) [57]. Такое сравнение представлено в табл. 24, из которой видно, что стандартный метод систематически завышает холодное давление при $Z < 0,6$.

Согласно модели PREM [251], плотность в центре Земли составляет около 13 г см^{-3} , температура — $5000\text{--}6000 \text{ К}$ и давление порядка 360 ГПа. Кроме того, известно, что внутреннее ядро Земли является твёрдым, так что его температура заведомо ниже температуры плавления. Построенная с потенциалом [256] при $T = 5000 \text{ К}$ и плотности $12,5 \text{ г см}^{-3}$ модель имела давление 251,9 ГПа. В работах [265, 266] при $T = 5000 \text{ К}$ и плотности $\approx 12,5 \text{ г см}^{-3}$ методом *ab initio* получено давление $\approx 270 \text{ ГПа}$, что немного выше наших данных. Отсюда следует, что давление чистого железа с плотностью $12,5 \text{ г см}^{-3}$ в центре Земли было бы существенно меньше, чем даёт PREM. Если бы гипотеза чисто железного ядра была справедлива, то имелось бы сильное расхож-

Таблица 24. "Холодное давление" железа

$Z = V/V_0$	0,9	0,8	0,7	0,6	0,55	0,5	0,45	0,4
p_{EAM} , ГПа	17,41	44,68	104,4	267,7	352,0	417,6	689	1041
p_{stand} [57], ГПа	—	42,7	127,5	254,2	365,7	542,2	818	1235

Таблица 25. Температура плавления моделей железа

Z	1	0,900	0,838	0,800	0,750	0,700	0,659	0,600	0,558	0,550	0,500
p , ГПа	31	50	69,5	100	151,5	200	307	400	421	584	—
T_m , К	2028	2990	3388	3606	3972	4625	5104	6497	7745	7863	9823

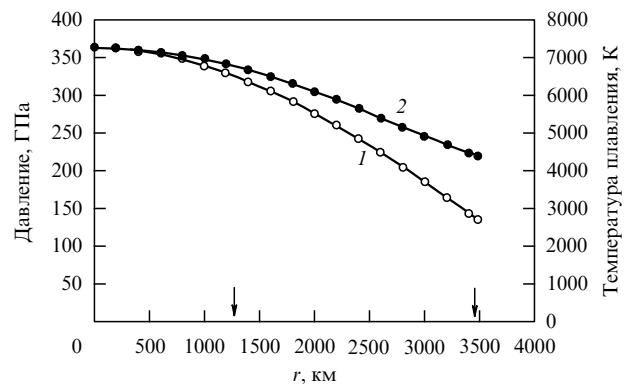


Рис. 19. Зависимость температуры плавления чистого железа от расстояния r до центра Земли в гипотетическом варианте чисто железного ядра: 1 — давление (данные PREM [251]), 2 — температура плавления чистого железа [256] в зависимости от расстояния до центра Земли. Левая стрелка показывает границу между внутренним и внешним ядром, правая — границу ядро-мантия (PREM).

дение между данными ударного сжатия и геофизическими данными об условиях в центре Земли. Расхождение с PREM по давлению можно объяснить тем, что в центре Земли находится не чистое железо, а раствор, свойства которого отличаются от свойств железа.

Температуру плавления железа при высоких давлениях оценили в [256] методом отогрева дефектной ОЦК-решётки. Проводили ступенчатое нагревание в модели ОЦК-железа с длительными изотермическими выдержками в изобарных условиях. Температуру фиксировали по резкому уменьшению максимальной величины структурного фактора. Результаты приведены в табл. 25.

В таблице 25 $Z = V/V_0$, где V — мольный объём, $V_0 = 7,0926 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ — объём при $T = 298 \text{ К}$. Величина T_m при нормальном давлении завышена. При плотности $12,5 \text{ г см}^{-3}$ величина $Z = 0,6298$ и $T_m \approx 5800 \text{ К}$. Зависимость T_m от p можно аппроксимировать выражением

$$\begin{aligned} T_m [\text{К}] = & -3,553257 \times 10^{-3} p^2 + 1,459459 \times 10^1 p + \\ & + 2,445713 \times 10^3, \end{aligned} \quad (27)$$

где p — давление в ГПа. Эти данные неплохо соглашаются с другими оценками [248, 267]. Например, в [248] температура плавления железа составила 5800 К при $p = 250 \text{ ГПа}$ и 6700 К при $p = 300 \text{ ГПа}$, а в [267] — 5500 К при $p = 250 \text{ ГПа}$ и 6200 К при $p = 300 \text{ ГПа}$. По известной зависимости давления от расстояния до центра Земли R (модель PREM) можно рассчитать зависимость температуры плавления от R в гипотетическом варианте чисто железного ядра (рис. 19).

В условиях центра Земли ($p = 364 \text{ ГПа}$ [251]) температура плавления железа равна 7265 К [256]. Согласно PREM, плотность в центре Земли составляет $13,09 \text{ г см}^{-3}$. Однако в варианте чисто железного внутреннего ядра с потенциалом [256] его температура при давлении 364 ГПа

и плотности $13,09 \text{ г см}^{-3}$ равнялась бы 12430 К (или даже 20500 К при плотности $12,5 \text{ г см}^{-3}$) и ядро не могло бы быть твёрдым. Далее, при температуре 4400 К и плотности $9,903 \text{ г см}^{-3}$ (PREM, граница с мантией) давление жидкого железа с потенциалом [256] равно $78,93 \text{ ГПа}$ (вместо 136 ГПа по PREM). Поэтому вариант чисто железного ядра не согласуется с PREM. Приходится принять, что ядро состоит из раствора на основе железа.

К результатам моделирования железа с потенциалами EAM в целом близки данные метода *ab initio*. Этот метод применяли для расчётов свойств как чистого железа [198, 265, 268, 269], так и растворов железо–серы [270, 271]. В случае чистого железа при температуре 6000 К и плотности $13,3 \text{ г см}^{-3}$ давление составляет $(358 \pm 6) \text{ ГПа}$, структура модели является плотной с координационным числом 13,8, а коэффициент самодиффузии составляет $(4-5) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, т.е. имеет порядок величины, типичный для жидкостей при обычных давлениях. Моделирование с потенциалом EAM работы [256] (с поправкой (26)) даёт при этих же температуре и плотности величину давления $329,3 \text{ ГПа}$ и коэффициент самодиффузии $6,26 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ в хорошем согласии с данными метода *ab initio*.

В таблице 26 приведены более подробные данные о зависимости коэффициента самодиффузии моделей железа с потенциалом EAM из работы [256] (с поправкой (26)) от давления (плотности) при температуре 6000 К .

На интервале давлений от $7,2$ до 314 ГПа коэффициент самодиффузии убывает в $5,4$ раза. Величины коэффициента самодиффузии порядка $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ характерны для простых жидкостей [20] вблизи точки плавления. Как известно, при высоких плотностях соотношение Стокса–Эйнштейна (22) выполняется очень хорошо [30]. Поэтому вязкость железа должна возрастать в указанном интервале давлений всего в $5,4$ раза.

Обычно зависимость коэффициента самодиффузии от давления в активационной модели описывают формулой $D = D_0 \exp(-p\Delta V/k_B T)$, где p — давление, ΔV — активационный объём. За исключением области небольших давлений (меньших 39 ГПа) зависимость $\ln D$ от p приблизительно линейна с наклоном $-4,089 \times 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$. Отсюда при температуре 6000 К получаем значение $\Delta V = 0,3386 \text{ \AA}^3$, которое составляет $0,0256$ от атомного объёма при плотности $7,14 \text{ г см}^{-3}$, отвечающей нормальной температуре плавления железа, равной 1820 К .

Итак, расчёты вязкости в работах по моделированию как с потенциалом EAM, так и методом *ab initio* приводят к значению вязкости жидкого железа в условиях ядра Земли, близкому к значению вязкости железа при нормальном давлении вблизи точки плавления. Однако в работах [272–274] оценки, основанные на иных соображениях (с использованием активационной модели вязкости и формулы Аррениуса, а также данных по колебаниям земного ядра), приводят к вязкости на границе

Таблица 26. Коэффициенты самодиффузии моделей жидкого железа

Плотность, г см^{-3}	6,00	7,01	7,79	8,77	9,35	10,02	10,79	11,69
Давление, ГПа	7,19	17,2	50,2	87,0	119,5	165,9	229,0	313,8
$D \times 10^5$, $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	34,8	31,8	19,2	15,6	12,5	10,4	8,20	6,45

внутреннего и внешнего ядра порядка 10^{11} Па с . Такая величина может реализоваться только в кристаллической или аморфной фазах. Я думаю, что более разумными выглядят описанные выше данные независимого моделирования двумя различными методами (см. также [275]), поскольку они согласуются с данными прямых экспериментов по ударному сжатию.

В работе [198] методом *ab initio* была рассчитана кривая плавления чистого железа при давлениях до $\approx 300 \text{ ГПа}$ ($T_m \approx 5700 \text{ К}$ при $p=250 \text{ ГПа}$ и $T_m \approx 6200 \text{ К}$ при $p = 300 \text{ ГПа}$), которая согласуется с приведёнными выше оценками. Авторы [265] методом *ab initio* определили энергию Гельмгольца, изменение объёма и энтропии при плавлении и ряд других свойств железа в условиях ядра Земли. Рассчитали также кривую плавления железа при давлениях до 350 ГПа (6500 К). Учтёт электронной теплоёмкости понижает эту кривую примерно на 100 К . Ошибка расчёта температуры плавления оценена в $\pm 300 \text{ К}$. В [198] построена также ударная адиабата Гюгонио (отдельно для твёрдого и жидкого железа) в согласии с опытными данными. Давления, отвечающие началу и концу плавления на адиабате Гюгонио, равны соответственно 243 и 298 ГПа . В интервале давлений от 280 до 340 ГПа коэффициент Грюнайзена почти постоянен и равен $1,51 - 1,52$.

Полезно сравнить результаты расчётов различными методами. Модель железа с потенциалом EAM [256] при температуре 6000 К и плотности $13,3 \text{ г см}^{-3}$ имеет давление 329 ГПа , т.е. на 8% ниже, чем полученное методом *ab initio* (358 ГПа) (см. выше). Далее, по данным EAM температура плавления железа при давлении 300 ГПа равна 6500 К [256], а метод *ab initio* даёт 6200 К [198]. В итоге метод *ab initio* завышает давление жидкости по отношению к таковому в EAM-моделях на 8% и, наоборот, занижает температуру плавления примерно на 5% (данные *ab initio* работы [269] дополнительно занимают температуру плавления железа).

Согласно PREM, граница между внутренним и внешним ядром расположена на расстоянии $1221,5 \text{ км}$ от центра, и здесь давление составляет $\sim 329 \text{ ГПа}$. Температура T_m чистого железа при этом давлении равняется 6792 К [256] или 6863 К по приведённой выше интерполяции (27). Для того чтобы внутреннее ядро в гипотетическом чисто железном варианте было твёрдым, требуется, чтобы температура при приближении к центру шла ниже графика на рис. 19 и пересекала его при $R = 1221,5 \text{ км}$. Во внешнем ядре температура должна идти выше графика T_m , чтобы оно было жидким. Следовательно, во внутреннем ядре температура может находиться в диапазоне $6792 - 7265 \text{ К}$ и в центре Земли может быть близка к $7000 - 7200 \text{ К}$. На границе ядро–мантия, при давлении 136 ГПа , $T_m \approx 4401 \text{ К}$, так что температура ядра должна быть здесь выше этой величины (см. рис. 19). Превышение над температурой плавления чистого железа при нормальном давлении ($T_m = 1811 \text{ К}$) составило бы $\approx 2590 \text{ К}$. Наоборот, вещество мантии при этих условиях должно быть твёрдым, на что указывают сейсмические данные (PREM). При таких температурах и нормальном давлении основные оксиды, из которых состоит мантия, находились бы в жидком состоянии (например, для чистого MgO $T_m = 2825 \text{ К}$, для чистого CaO $T_m = 2570 \text{ К}$, сложные оксиды плавятся при более низких температурах), однако при давлении 136 ГПа их температура плавления вполне может превысить 4400 К .

Таблица 27. Результаты МД-расчётов [257] в сравнении с данными PREM

Уровень*	R , км, PREM	T , К, МД	Концентрация S, ат. %		Давление, ГПа		Плотность, г см ⁻³		Скорость звука, км с ⁻¹	
			МД	PREM	МД	PREM	МД	PREM	МД	PREM
Центр	0	6700	5,0	?	364	363,85	13,16	13,088	10,69	11,266
Граница 1, твёрдая фаза	1221,5	6325	5,0	?	329,0	328,85	12,81	12,763	10,35	11,028
Граница 1, жидккая фаза	1221,5	6325	11,7	?	329,0	328,85	12,22	12,166	—	10,356
Граница 2, ядро	3480	4325 3300?	11 12	?	136,0	135,75	9,903	9,903	8,86 8,48	8,065

* Граница 1 — внутреннее ядро – внешнее ядро, граница 2 — ядро – мантия.

Основная трудность расчётов свойств веществ в экстремальных состояниях заключается в неопределённости величины электронного вклада в теплоёмкость при высокой температуре. Уточнению метода могли бы помочь получение экспериментальных данных по температуре на адиабате Гюгонио либо проведение достаточно точных расчётов дополнительного вклада в электронную теплоёмкость и, соответственно, электронного вклада в энергию и давление.

9.2. Растворы на основе железа. Ядро Земли

Принято считать, что ядро Земли представляет собой раствор никеля и лёгких элементов (Si, S, O, H, C) в железе. Кроме твёрдого и жидкого растворов на основе железа, при условиях ядра может существовать ряд твёрдых соединений на основе железа. В частности, в работе [276], где рассчитаны свойства различных карбидов и гидридов железа, найдено, что наиболее устойчивые из них в условиях ядра — это Fe_2C , FeH , FeH_3 и FeH_4 . Однако расчёты фазовых диаграмм систем железо – примесь при условиях ядра Земли довольно трудоёмки, и в этом направлении сделано пока довольно мало. В разделе 9.1 уже упоминалось, что растворы Fe–S моделировали методом *ab initio* [270, 271].

В работе [257] принят в первом приближении двухкомпонентный вариант ядра, в котором основными компонентами являются железо и сера. Потенциал EAM для такой системы был предложен в [256] и уточнён в [257] таким образом, чтобы получить наилучшее согласие с PREM-данными по давлению и плотности в ключевых позициях: в центре Земли, на границе внутреннее ядро – внешнее ядро и на границе внешнее ядро – мантия.

Парный потенциал для пар Fe–Fe в [257] взяли таким же, как и в работе [46], но с поправкой (26). Для пар Fe–S и S–S выбрали потенциалы соответственно

$$\varphi_{12}(r)=4\epsilon_{12}\left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{12}}{r}\right)^6\right], \quad \varphi_{22}(r)=\epsilon_{22}\left(\frac{\sigma_{22}}{r}\right)^6,$$

где $\sigma_{12}=2,366$ Å, $\epsilon_{12}=0,262$ эВ, $\sigma_{22}=2,236$ Å, $\epsilon_{22}=1,0767$ эВ. Потенциал погружения для серы имеет вид:

$$\Phi_2(\rho)=\alpha\rho^{1/2}+\beta\rho \quad \text{при } 0 < \rho \leq \rho_3,$$

$$\Phi_2(\rho)=a_3+b_3(\rho-\rho_3)+c_3(\rho-\rho_3)^p \quad \text{при } \rho_3 < \rho < \rho_4,$$

$$\Phi_2(\rho)=a_4+b_4(\rho-\rho_4)+c_4(\rho-\rho_4)^q \quad \text{при } \rho_4 < \rho.$$

Функция Φ_2 и её первая производная должны быть непрерывными при $\rho=\rho_3$ и $\rho=\rho_4$. При подгонке параметров в [256] в качестве опорной точки приняли, что в центре Земли температура 5000 К, давление 360 ГПа и

концентрация раствора Fe–S составляет 10 атомных процентов (ат. %) серы. Кроме того, считалось, что эффективная электронная плотность, создаваемая серой, имеет вид $\psi(r)=89,80 \exp(-1,3860 r)$, где r выражено в ангстремах. В итоге были найдены следующие значения параметров: $\alpha=-0,85$, $\beta=0,2842$, $\rho_3=12,00$, $\rho_4=40,00$, $c_3=0$, $c_4=-0,002$, $p=q=1,5$. Дальнейшая коррекция потенциала EAM для серы проводилась в [257] вариацией только одного коэффициента, c_4 , при постоянных других параметрах. Применили потенциал EAM с радиусом обрыва взаимодействия 5,30 Å, как и в [46]. Наилучшее согласие с PREM-данными получается при $c_4=-0,0505$ и концентрации серы во внутреннем ядре 5 ат. %. Температура на границе между внутренним и внешним ядром близка к 6325 К.

Результаты расчётов приведены в табл. 27. Видно, что данные МД-расчётов и модели PREM очень хорошо согласуются на всех критических уровнях в ядре Земли. Несколько хуже предсказывается скорость звука (с ошибкой в 5–10 %). Во внутреннем ядре концентрация всюду близка к 5 ат. %, а во внешнем ядре изменяется в интервале 11–12 ат. %. Если бы распределение серы по высоте было равновесным, то практически вся сера сосредоточилась бы у границы ядра с мантией (из-за игры парциальных мольных объёмов железа и серы). Однако реальное присутствие серы во внутреннем ядре указывает на то, что распределение серы по высоте неравновесно из-за конвективной циркуляции расплава. Приведённый в табл. 27 вариант с температурой на границах 6325 и 4325 К самосогласован, и всю эту разницу температур можно почти точно объяснить адиабатным перепадом. Разница этих температур (1920 К) близка к оценке, полученной ранее в работе [252] (2100 К). Отличие от результатов [252] в этом отношении заключается в том, что температуры на границах внешнего ядра в расчётах [257] определяются практически однозначно.

В [257] построено сечение фазовой диаграммы Fe–S при давлении 329 ГПа, отвечающем границе между внутренним и внешним ядром. Рассчитаны энергии Гиббса твёрдой и жидкой фаз на границе и методом общей касательной определена концентрация равновесной жидкой фазы (10–12 ат. % серы) в согласии с данными табл. 27. Таким образом, МД-расчёты оказались самосогласованными.

Итак, двухкомпонентный вариант ядра Земли позволяет получить неплохое согласие с PREM. Основные результаты расчётов [257] таковы:

— давление в центре Земли, на границе между внутренним и внешним ядром и на границе ядро – мантия совпадает с данными PREM;

— внутреннее ядро Земли всюду имеет концентрацию около 5 ат.% серы. Температура в нём изменяется от 6700 К (центр) до 6325 К на границе с внешним ядром. Падение температуры на внутреннем ядре при этом составляет $6700 - 6325 = 375$ К;

— во внешнем ядре температура изменяется от 6325 К на границе с внутренним ядром до 4325–3300 К (в зависимости от выбора концентрации серы) на границе с мантией. Концентрация серы во внешнем ядре слабо зависит от расстояния до центра. Расчёты дают величину концентрации от 10,7 ат.% S у границы с внутренним ядром до 11–12 ат.% S на границе с мантией. Такое малое изменение концентрации указывает на эффективное конвективное перемешивание расплава. Расчёт адабатного перепада свидетельствует в пользу температуры 4325 К и концентрации серы около 11 ат.%;

— в рамках принятых приближений относительно состава ядра вероятная ошибка расчёта концентрации в ключевых точках невелика ($\pm 0,5$ ат.%);

— расчётные плотности на всех критических уровнях немного выше данных PREM (не более чем на $0,05 \text{ г см}^{-3}$). Это расхождение может быть связано с недостаточной точностью потенциала EAM либо с наличием иных компонентов раствора кроме серы;

— расчётные значения скорости звука в центре Земли и на границе внутреннее ядро – внешнее ядро занижены по отношению к таковым в PREM на 6–7 %, а на границе с мантией завышены на 5–10 %. Причина этих расхождений может заключаться в отклонении от двухкомпонентной модели ядра;

— форма фазовой диаграммы системы Fe–S при давлении 329 ГПа и температуре 6325 К хорошо соглашается с приведёнными выше результатами расчётов относительно состава равновесной жидкой фазы (11–12 ат. % S), однако точность расчётов недостаточно высока для оценки равновесного состава твёрдой фазы.

Для системы Fe–S проведено несколько расчётов методом *ab initio*. В случае раствора серы в железе (18,75 мол.% S) при температуре 6000 К и плотности $12,33 \text{ г см}^{-3}$ (64 частицы в основном кубе) давление составило (345 ± 6) ГПа, коэффициент самодиффузии железа $D(\text{Fe}) = (4–6) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и такое же значение имел коэффициент самодиффузии серы [270]. Оценка по соотношению Стокса–Эйнштейна даёт величину вязкости расплава около 13 мПа с, т.е. всего в 2–3 раза больше вязкости, типичной для жидких металлов при температуре, близкой к температуре плавления ($\sim 1 \text{ мПа с}$). В [271] для расплава Fe–S при тех же условиях получена вязкость около 9 мПа с, которая неплохо согласуется с оценкой по Стоксу–Эйнштейну. Такой порядок величины вязкости сильно расходится с найденным экстраполяцией из области низких давлений (103–106 Па с) во внешнем ядре [271]).

Другой объект, играющий большую роль в металлургии, — это система Fe–C. В работе [277] проведено моделирование расплавов Fe–C при концентрации углерода до 20 ат. % и температурах до 2500 К. Для пар Fe–Fe был взят потенциал EAM из [255], а для пар Fe–C и C–C выбраны соответственно потенциалы вида

$$\varphi_{12}(r) = \varepsilon_{12} \left\{ \exp \left[-2\alpha \left(\frac{r}{r_{12}} - 1 \right) \right] - 2 \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_{12}} - 1 \right) \right] \right\},$$

$$\varphi_{22}(r) = \varepsilon_{22} \left(\frac{r_{22}}{r} \right)^6,$$

где $\alpha = 4,2$, $\varepsilon_{12} = 0,5450$ эВ, $r_{12} = 2,23 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{22} = 1,8767$ эВ, $r_{22} = 2,236 \text{ \AA}$. Моделирование проводилось методом МД. Каких-либо особенностей в поведении термодинамических свойств в интервале температур 1500–2500 К не обнаружено. С возрастанием концентрации углерода плотность и мольный объём расплавов при температуре 1873 К убывают, причём графики температурных зависимостей плотности смещаются почти параллельно. Межатомные расстояния пар 1–1 и 1–2, а также сумма координационных чисел пар 1–1 и 1–2 очень слабо изменяются при добавлении углерода. Сегрегация атомов С отсутствует, и в расплавах Fe–C распределение атомов компонентов в первой координационной сфере близко к статистическому.

В [278] эту систему исследовали методом *ab initio* и провели статистический анализ структуры. Близкий порядок в расположении атомов углерода изменяется с возрастанием концентрации от статистического до похожего на расположение в цементите (Fe_3C).

9.3. Никель

В [246] эффективный парный потенциал жидкого никеля рассчитали по дифракционным данным с помощью уравнения Перкусса–Йевика. В работах [130, 226, 279, 280] предложены потенциалы EAM для описания свойств ГЦК-никеля. Парный потенциал и потенциал погружения представлены в виде сумм кубических сплайнов. Модифицированный потенциал EAM для ГЦК-никеля предложен в [39], а для жидкого никеля — в [35]. Авторы [128] использовали этот потенциал EAM и с помощью модифицированного гиперцептного уравнения теории жидкости рассчитали структурные факторы жидкого никеля и ряда других металлов вблизи точки плавления. В [129] также рассчитаны структурные факторы жидких Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au по данным МД-моделирования с потенциалом EAM типа [33, 34] в хорошем согласии с опытными данными. Расчёт потенциала EAM для ГЦК-никеля подробно описан в [186]. В работе [281] потенциал EAM [249] применён для моделирования нанокластеров никеля на подложке из графена [282].

В [98] исследован механизм кристаллизации жидкого никеля с потенциалом EAM [226, 279, 280]. О структуре судили по количеству атомов с к.ч. = 12. Концентрация таких атомов в стабильной и метастабильной жидкостях возрастает с понижением температуры. Равновесная температура кристаллизации никеля при нулевом давлении составляет 1415 К. Обнаружено существование нижней границы переохлаждения жидкого никеля, как и в случаях рубидия [72] и серебра [153]. При температурах ниже 850 К в режиме нулевого давления и ниже 1075 К при постоянном объёме ($6,588 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) наблюдается кристаллизация жидкости в изотермических условиях по кластерному механизму с образованием преимущественно плотноупакованной структуры. Механизм кристаллизации, в отличие от принятого в классической теории нуклеации, заключается в нарастании во всём объёме количества атомов с к.ч. = 12, образовании связных групп (12-кластеров) из этих атомов и росте этих групп, как и в случаях кристаллизации рубидия и серебра при большом переохлаждении и коагуляции примеси из пересыщенного раствора [114–116]. Возрастание числа

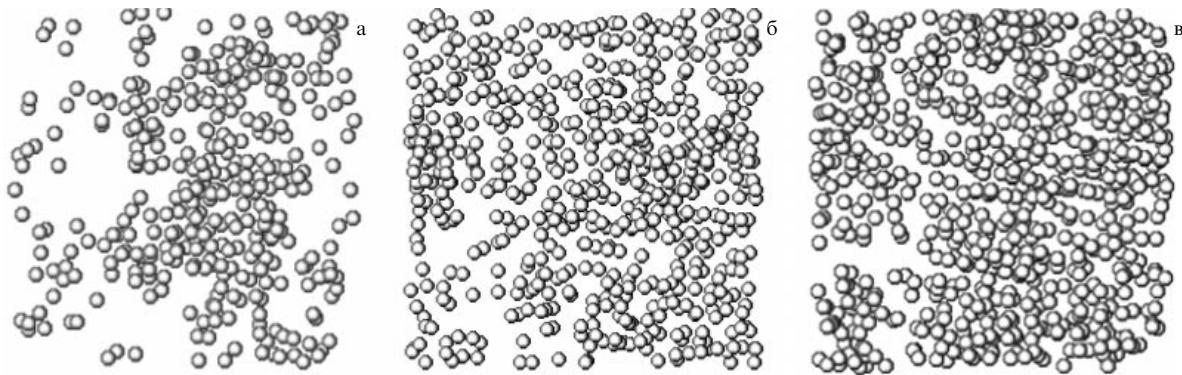


Рис. 20. (а) Расположение атомов с к.ч.= 12 (12-атомов) в модели никеля после быстрого охлаждения от $T = 2500$ К в режиме $p \approx 0$ до $T = 843$ К и релаксации в течение 48000 шагов. Число атомов модели 2048, длина ребра куба 28,886 Å, радиус сферы ближайших соседей 2,95 Å, число 12-атомов в модели $m(12) = 346$. (б) То же на шаге 54000, $m(12) = 581$. (в) То же на шаге 60000, $m(12) = 693$.

атомов модели никеля с к.ч.= 12 в изотермическом прогоне и их кластеризация показаны на рис. 20. На начальном этапе связные группы имеют очень рыхлую структуру и включают в себя значительное число атомов с иными координационными числами, причём линейный размер максимальной группы быстро приближается к размеру основного куба. Атомы с к.ч.= 12 играют ведущую роль в процессе кристаллизации и активируют переход включённых в связные группы атомов иной координации в координацию плотноупакованной решётки.

Время прохождения (при охлаждении) интервала от нижней границы переохлаждения до температур практической остановки диффузии определяет структуру полученного твёрдого тела — кристаллическую (при времени, большем критического) или аморфную (при меньшем времени). В случае никеля это критическое время составило $\approx 7,8 \times 10^{-11}$ с и критическая скорость охлаждения имела величину $4,4 \times 10^{12}$ К с $^{-1}$. Действительно, в работе [283] кристаллизация в режиме непрерывного охлаждения не наблюдалась уже при скорости охлаждения модели 5×10^{12} К с $^{-1}$.

В работе [208] парный вклад в потенциал EAM рассчитан с помощью процедуры Шоммерса по дифракционной ПКФ при температуре 1773 К и аппроксимирован функцией (17). Радиус обрыва взаимодействия равнялся 7,05 Å (середина правого склона третьего пика ПКФ при $T = 1773$ К). Парный вклад в потенциал EAM для жидкого никеля показан на рис. 17. Потенциал погружения выбрали в форме (5)–(10) (см. рис. 18).

Результаты МД-расчётов для никеля приведены в табл. 23. При температурах до 1873 К получено хорошее согласие с опытными данными по структуре (низкие R_g). Расхождение по энергии при температуре около 4000 К в случае никеля достигает 33 кДж моль $^{-1}$. Значительная часть этого расхождения обусловлена вкладом от тепловой энергии электронов. После вычета этого вклада для никеля остаётся расхождение в 14,3 кДж моль $^{-1}$. Это расхождение может быть отчасти обусловлено недостаточной адекватностью потенциала EAM при описании широких интервалов температуры.

9.4. Другие металлы

Потенциалы EAM предложены для многих металлов, в частности для Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt [284], Cu, Ag, Au,

Ni [128], Ni, Pd [32], Cu, Ag, Au, Nb, Ta, V [53], V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe [31], Nb [285], Zr [286], Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt [35, 129, 287], Al, Ti [288], Mo [289], Cu, Ag, Au, Al, Ni, Pd, Pt [290], Mo, W, V, Nb, Ta, Fe [40] и для 14 металлов с ГЦК-решёткой [291], но не все они применялись для моделирования жидкой фазы. Этот перечень, конечно, не исчерпывающий. В ряде случаев получено хорошее согласие с опытными данными по температурам плавления [287]. Для кристаллических металлов с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решёткой (Cd, Zn, Be, Y, Zr) подобрать адекватные потенциалы EAM в [292] не удалось. Такие металлы могут быть удовлетворительно описаны при использовании не сферически-симметричного потенциала EAM. Структуру жидкости вблизи температуры плавления рассчитывали, например, в [35, 128, 129, 202]. Значительно меньшее внимание уделяли сравнению термодинамических свойств с опытными данными. Это же относится и к работам, выполненным методом *ab initio*.

Относительно мало работ проведено по моделированию жидкого урана. В [293] подобран потенциал EAM для урана при температурах до 6000 К при обычном давлении и при температурах до ≈ 9000 К (давление 360 ГПа) при ударном сжатии. При температурах выше 1000 К появляются значительные расхождения расчётной и фактической энергий металла, обусловленные электронным вкладом. Тепловая энергия электронов при температурах 5000–6000 К близка к 100 кДж моль $^{-1}$. При температурах выше 1500 К структура жидкости является рыхлой и содержит пустоты (поры). Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры вдоль изобары $p \sim 0$ хорошо описывается степенной формулой $D = 5,17 \times 10^{-12} T^{2,1029}$ [см 2 с $^{-1}$].

Рассчитаны энергия и давление урана при температурах до 12000 К и степенях сжатия $0,55 \leq Z \leq 1$. В работе [294] разработан потенциал EAM для твёрдого урана, а в [295] предложен потенциал EAM для тройной системы U–Mo–Xe, подобранный по данным метода *ab initio* (force-matching method) (см. раздел 2.1). Потенциал пригоден для моделирования как чистых компонентов, так и растворов U–Mo, а также соединения U₂Mo.

Расчётная температура плавления урана получается немного завышенной (1530 К вместо 1408 К), а для молибдена — заниженной (2690 К вместо 2890 К).

10. Сравнение результатов расчётов с различными потенциалами

Те свойства жидкости, которые зависят главным образом от короткодействующей отталкивателной ветви межчастичного потенциала, обычно неплохо описываются при использовании и парного потенциала, и EAM-потенциала. К таким свойствам относятся структура (ПКФ, статический структурный фактор), динамические характеристики (автокорреляционные функции, динамический структурный фактор, колебательный спектр и т.д.), коэффициент самодиффузии, вязкость. Поэтому для перечисленных свойств жидких металлов многие МД-расчёты с парными потенциалами дали хорошие результаты [5, 20, 30, 296]. Однако термодинамические свойства металла (в первую очередь, энергия) чувствительны к виду межчастичного потенциала, поэтому парный потенциал обычно не даёт возможности получить разумные результаты. Кроме того, потенциал EAM, пригодный для описания жидкого металла, обычно недостаточно точен для кристаллического (и наоборот). В связи с этим довольно сложно получить согласие с опытом, например, для теплоты плавления. Отсюда сразу следуют расхождения с опытом по зависимости температуры плавления от давления. Эта проблема пока подробно не исследована. Сложности в расчёте поверхностных свойств обусловлены значительным изменением плотности при переходе через межфазную границу, что является серьёзным испытанием для потенциала EAM.

Мало исследована и адекватность потенциала EAM при больших изменениях температуры. Как было показано на примере ртути, в некоторых случаях этот потенциал хорошо описывает зависимость энергии от температуры на интервалах порядка 1000 К без привлечения дополнительных эффектов. В случае щелочных металлов согласие с опытными данными по энергии может быть достигнуто лишь с учётом тепловой энергии коллективизированных электронов. Однако в случае металлов II–V групп и переходных металлов типа железа причина расхождений ещё окончательно не выяснена и остаётся вероятность, что потенциал EAM недостаточно адекватен либо вообще, либо в используемой форме.

Особенно интересно моделировать ударное сжатие в случае, когда температуры достигают нескольких десятков тысяч кельвинов [297]. В принципе можно подобрать такие параметры потенциала EAM (в формулах (9) и (10)), при которых получается согласие с опытными данными по давлению и энергии на адиабате Гюгонио как без учёта, так и с учётом тепловых электронных вкладов. Эти два варианта описания приводят к различным температурам на адиабате и различным зависимостям холодного давления от объёма металла. Для дальнейшего продвижения в этом направлении пока не хватает опытных данных по температуре в ударной волне, холодному давлению и рентгеноструктурным измерениям [298].

11. Моделирование двойных систем

При моделировании двух- и многокомпонентных систем необходима модификация схемы EAM [36]. Если, например, в чистых компонентах средние значения эффективной электронной плотности различны, то полезно предварительно "унифицировать" эффективную электрон-

ную плотность $\psi(r)$, чтобы она была примерно одинаковой у обоих компонентов. В таких случаях для каждого компонента удобно ввести преобразование (3)

$$\begin{aligned}\psi_i^*(r) &= \lambda_i \psi_i(r), \quad \rho_i^* = \sum_j \psi_j^*(r_{ij}), \\ \Phi_i^*(\rho^*) &= \Phi_i\left(\frac{\rho^*}{\lambda_i}\right), \quad U = \sum_i \Phi_i^*(\rho^*) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}),\end{aligned}$$

где λ_i — положительный сортовой коэффициент для i -го атома. При изменении концентрации раствора будут меняться только величины ρ^* . Для однокомпонентной системы эта запись приводит к тому же значению энергии, что и выражение (2). Соответственно, формула (4) остаётся справедливой с заменой $\psi \rightarrow \psi^*$ и $\Phi \rightarrow \Phi^*$. Дополнительно требуется ввести парный вклад в потенциал EAM для пар с индексом 12. В простейших случаях парный вклад $\varphi_{12}(r)$ выбирают в виде среднего арифметического или среднего геометрического от вкладов $\varphi_{11}(r)$ и $\varphi_{22}(r)$.

Опубликованы работы по моделированию с потенциалами EAM систем Al–Mg [31], Al–Pb [227, 299], Cu–Bi [234], Cu–Pb [134], Cu–Ni [33, 300], Fe–Cr [301], Ni–Nb [302], Pb–Bi и Pb–Ni [226], Ti–Al [287], Fe–C [277], Fe–S [208, 256, 259], Mo–Si [303], Cu–Ni, Cu–Ag, Au–Ni [304], Ni–Al [305], (Ni, Al, Ti, Zr, Fe)–H [306] и ряда других. Для систем с заметной долей ковалентной связи применяли модифицированную схему EAM с учётом вкладов, зависящих от валентных углов [36, 42]. Трансферабельность потенциала EAM выполняется, если при образовании раствора или соединения характер химической связи не меняется.

Некоторые двойные системы исследованы методом *ab initio*, в частности Fe–C [278], Fe–S [270, 271], Li–Na [307]. Особое внимание было удалено системам щелочногометалл–металл IV и V групп Периодической системы. Опубликованы данные для расплавов систем Li–Pb [308], Na–Pb [309, 310], K–Pb [311], (Li, Na, K)–Pb [312], K–(Sn, Sb, Te) [313], K–Te [314], Rb–Te [315, 316] и соединений As₂S₃ [317, 318], As₂Te₃ [319] и др. Для таких систем характерен перенос электронной плотности от атомов щелочного металла ко второму компоненту, в результате чего характер связи сильно зависит от состава и может даже стать ионным (например, в расплаве Li₄Pb и аналогичных). В этих случаях адекватность потенциала EAM может оказаться недостаточной.

12. Заключение

Конечно, используя парные потенциалы $\varphi(r)$, при моделировании методом МД можно получить много очень полезной информации (статическая и динамическая структура, коэффициенты самодиффузии и вязкости, автокорреляционные функции и т.д.), и эти потенциалы активно использовались во второй половине XX в. Межчастичная сила в модели парного взаимодействия выражается просто как $f(r) = -d\varphi(r)/dr$. Моделирование позволяло проверять результаты теории простых жидкостей и значительно стимулировало развитие этой теории. Однако число веществ, для которых модель парного взаимодействия даёт хорошие результаты, довольно мало (по существу, только аргон).

Отказ от использования парных потенциалов был обусловлен невозможностью одновременно описывать

в рамках парного взаимодействия и структурные (статические и динамические), и термодинамические свойства жидкого металла. Переход к многочастичным потенциалам был необходим. Довольно удачным оказался выбор таких потенциалов в виде ЕАМ. Если все атомы находятся в эквивалентных условиях, то межчастичная сила в этом случае имеет вид $f(r) = -d\varphi(r)/dr - 2(d\Phi/d\rho)(d\psi/dr)$. Приведённый в обзоре анализ данных по компьютерному моделированию жидких металлов показывает, что при использовании потенциалов ЕАМ удаётся строить методом молекулярной динамики достаточно адекватные модели. Хорошим подспорьем в данном случае оказывается метод *ab initio*, который, помимо решения самостоятельных задач (расчёты электронной структуры), даёт дополнительную информацию для нахождения межчастичных сил и потенциала. Можно довольно уверенно считать, что для данной комбинации параметров (температура, давление) потенциал ЕАМ жидкого металла может быть параметризован так, чтобы основные свойства большой модели хорошо согласовались с опытными данными. Но далее возникает вопрос: можно ли с этим потенциалом построить хорошие модели и при других внешних параметрах?

Приведённые в обзоре данные показывают, что при повышении температуры практически во всех рассмотренных случаях теплоёмкость модели возрастает медленнее теплоёмкости реального металла. Поэтому возникает расхождение энергий модели и реального металла, которое при нагревании на 1000 К достигает в простейших случаях нескольких kJ mol^{-1} , а для переходных металлов — более чем нескольких десятков kJ mol^{-1} . В обзоре показано, что это расхождение в значительной степени обусловлено вкладом коллективизированных электронов в энергию и давление. Для простых жидких металлов (например, щелочных), в которых эти электроны приближённо описываются моделью свободных электронов, можно использовать соответствующие формулы и в значительной степени устранить указанные расхождения. Однако этого не всегда удаётся достичь, и расхождения по энергии остаются и после учёта электронных вкладов. Состоит ли причина этих расхождений в неудачном подборе формы потенциала ЕАМ или в его принципиальной неспособности работать в широких интервалах параметров — вопрос пока открыт.

Тестом на адекватность потенциалов ЕАМ при повышенных температурах является степень согласия ПКФ моделей жидкого металла с дифракционными данными. К сожалению, опубликовано довольно мало работ, в которых структура жидкости измерена в достаточно широком интервале температур — от точки плавления до критической области. Описанная в обзоре процедура выбора потенциала ЕАМ обеспечивает малые значения невязки R_g (менее чем 0,03–0,04) между ПКФ моделей и дифракционными данными при температурах, близких к точке плавления. В ряде случаев хорошее согласие между модельными и дифракционными ПКФ получено во всём интервале дифракционных измерений — для цинка (до 933 К), свинца (до 1173 К), олова (до 1373 К), галлия (до 1273 К, за исключением значения $T = 473$ К, при котором $R_g = 0,072$). В случае цезия хорошее согласие получено при всех температурах ниже 1673 К (таблицы структурных данных любезно предоставил Ф. Хензел, Марбург). Однако во многих случаях при нагревании

Таблица 28. Температуры появления расхождений между модельными и дифракционными ПКФ

Металл	Na	K	Cs	Cu	Ag	Hg	Bi
T_x, K	823	723	1673	1873	1573	523	773
R_g при T_x	0,071	0,072	0,100	0,067	0,050	0,082	0,068

Таблица 29. Сравнение модулей всестороннего сжатия моделей с опытными значениями

Металл	Na	K	Rb	Cs	Ag	Hg
T, K	1500	1500	1000	1373	1800	1273
$K_T^{\text{EAM}}, \text{ГПа}$	1,24	0,50	0,88	0,28	32,50	5,22
$K_T^{\text{exp}}, \text{ГПа}$	1,40	0,58	0,89	0,35	42,70	5,51

невязки возрастают. В таблице 28 указаны температуры T_x , при которых появляются значительные расхождения между двумя ПКФ (ЕАМ-данные автора).

Расхождения между двумя ПКФ обычно проявляются в различной высоте первых пиков и искажении формы остальных пиков ПКФ. Однако точность дифракционных ПКФ не настолько высока, чтобы объяснить все расхождения неточностью потенциала. Случай цезия показывает, что может наблюдаться очень хорошее согласие модельных и дифракционных ПКФ при температурах почти до критической.

Другой тест — это проверка точности расчёта модуля всестороннего сжатия K_T . По условию, вблизи от точки плавления расчётный модуль очень близок к фактическому. В таблице 29 приведено сравнение расчётов K_T^{EAM} и фактических модулей K_T^{exp} для некоторых металлов при повышенных температурах (ЕАМ-данные автора). Видно, что согласие в целом удовлетворительное, за исключением случая серебра. Судя по этим результатам, потенциал ЕАМ в принципе пригоден для описания свойств жидкого металла в широком интервале температур.

Очень перспективным выглядит применение потенциалов ЕАМ для описания сильно сжатых жидких металлов, в частности в условиях ударного сжатия. В настоящем обзоре описана методика продления потенциала ЕАМ в область повышенных плотностей и рассмотрен ряд примеров расчёта свойств металла с учётом известной формы адиабаты Гюгонио. Моделирование жидкого металла методом МД даёт возможность уточнить информацию, которую удаётся извлечь из ударно-волновых данных. Однако здесь ещё более важную роль играют электронные вклады, которые можно рассчитать для простых металлов по формулам (11) и (12), но непросто оценить для переходных металлов. Значительное продвижение в анализе данных станет возможным, если будут измеряться температуры в ударной волне. Конечно, можно подобрать такие параметры потенциала ЕАМ, при которых он хорошо описывал бы адиабату Гюгонио и без учёта электронных вкладов, однако при этом будут получены завышенные значения температуры на адиабате и заниженные величины холодного давления.

Довольно скромно выглядят пока успехи в расчётах таких потенциалов ЕАМ, которые хорошо описывали бы свойства и жидкой, и твёрдой фаз. Ошибки в расчёте изменений энергии и объёма при плавлении приводят к

погрешностям при определении температур плавления при высоких давлениях. Подбор соответствующих потенциалов EAM может быть проведён как с привлечением данных метода *ab initio*, так и без него, однако это направление развивается пока слабо.

Наконец, следует отметить некоторые интересные результаты, относящиеся к механизму затвердевания. Это обнаружение (на примерах рубидия, никеля и серебра (см. разделы 3.1.4, 3.2.2, 9.3)) нижнего предела переохлаждения. При понижении температуры ниже этой границы затвердевание идёт по кластерному механизму, не имеющему ничего общего с классической нуклеацией. При высоких скоростях охлаждения жидкости, когда нуклеация не успевает развиться, жидкость достигает нижнего предела переохлаждения и начинает работать кластерный механизм затвердевания. Если диффузия успевает обеспечить перестройку структуры, то в итоге происходит кристаллизация вещества. Если же скорость охлаждения выше определённого предела, то кристаллизация пройти не успевает и в итоге получается аморфная фаза.

Список литературы

1. Metropolis N et al. *J. Chem. Phys.* **21** 1087 (1953)
2. Metropolis N, Ulam S *J. Am. Stat. Associat.* **44** 335 (1949)
3. Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **27** 1208 (1957)
4. Lomdahl P S, Germann T C, Kadau K *Bull. Am. Phys. Soc.* **50** 106 (2005)
5. Полухин В А, Ухов В Ф, Дзугутов М М *Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов* (М.: Наука, 1981)
6. Гельчинский Б Р, Мирзоев А А, Воронцов А Г *Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров* (М.: Физматлит, 2011)
7. Полухин В А, Ватолин Н А *Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз* (Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 2011)
8. Норман Г Э, Стегайлов В В *Матем. моделирование* **24** (6) 3 (2012)
9. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
10. Псахье С Г и др. *Кристаллография* **54** 1053 (2009) [Psakhie S G et al. *Crystallogr. Rep.* **54** 1002 (2009)]
11. Норман Г Э, Стариков С В, Стегайлов В В *ЖЭТФ* **141** 910 (2012) [Norman G E, Starikov S V, Stegailov V V *JETP* **114** 792 (2012)]
12. Norman G E et al. *Contrib. Plasma Phys.* **53** 129 (2013)
13. Temperley H N V, Rowlinson J S, Rushbrooke G S *Physics of Simple Liquids* (New York: Wiley, 1968) [Темперли Г, Рашибрук Дж, Роулинсон Дж (Ред.) *Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования* (М.: Мир, 1973)]
14. Henderson R L *Phys. Lett. A* **49** 197 (1974)
15. Chayes J T, Chayes L J *Stat. Phys.* **36** 471 (1984)
16. Schommers W *Phys. Lett. A* **43** 157 (1973)
17. Schommers W *Phys. Rev. A* **28** 3599 (1983)
18. Reatto L, Levesque D, Weis J J *Phys. Rev. A* **33** 3451 (1986)
19. Евдокименко О А, Штейнберг А С, Алексин В П *Металлофизика* **9** 124 (1987)
20. Белащенко Д К *Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ* (М.: МИСИС, 2005)
21. Белащенко Д К *ЖФХ* **75** 453 (2001) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem.* **75** 387 (2001)]
22. Белащенко Д К *Неорганические материалы* **37** 501 (2001) [Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **37** 416 (2001)]
23. Белащенко Д К, Сырых Г Ф *Неорганические материалы* **40** 564 (2004) [Belashchenko D K, Syrykh G F *Inorg. Mater.* **40** 483 (2004)]
24. Belashchenko D K, Gelchinski B R *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3515 (2007)
25. Harrison W A *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (New York: W.A. Benjamin, 1966) [Харрисон У *Псевдопотенциалы в теории металлов* (М.: Мир, 1968)]
26. Temperley H N V, Rowlinson J S, Rushbrooke G S *Physics of Simple Liquids* (New York: Wiley, 1968) [Темперли Г, Рашибрук Дж, Роулинсон Дж (Ред.) *Физика простых жидкостей. Статистическая теория* (М.: Мир, 1971)]
27. Харьков Е И, Лысов В И, Федоров В Е *Физика жидких металлов* (Киев: Вища школа, 1979)
28. March N H, Tosi M P *Atomic Dynamics in Liquids* (New York: Wiley, 1976) [Марч Н, Тоси М *Движение атомов жидкости* (М.: Металлургия, 1980)]
29. March N H, Parrinello M *Collective Effects in Solids and Liquids* (Bristol: Hilger, 1982) [Марч Н, Паринелло М *Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях* (М.: Мир, 1986)]
30. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* (Amsterdam, Boston: Elsevier/Academic Press, 2006)
31. Finnis M W, Sinclair J E *Phil. Mag. A* **50** 45 (1984)
32. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. B* **29** 6443 (1984)
33. Foiles S M *Phys. Rev. B* **32** 7685 (1985)
34. Foiles S M, Baskes M I, Daw M S *Phys. Rev. B* **33** 7983 (1986)
35. Foiles S M *Phys. Rev. B* **32** 3409 (1985)
36. Baskes M I *Phys. Rev. B* **46** 2727 (1992)
37. Daw M S, Foiles S M, Baskes M I *Mater. Sci. Rep.* **9** 251 (1993)
38. Plimpton S *J. Comput. Phys.* **117** 1 (1995)
39. Baskes M I *Mater. Chem. Phys.* **50** 152 (1997)
40. Yuan X et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** 8917 (2003)
41. Jelinek B et al. *Phys. Rev. B* **75** 054106 (2007)
42. Dongare A M, Neurock M, Zhitilei L V *Phys. Rev. B* **80** 184106 (2009)
43. Lee B-J et al. *Calphad* **34** 510 (2010)
44. Liu X-Y, Ercolelli F, Adams J B *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 665 (2004)
45. Mishin Y et al. *Phys. Rev. B* **63** 224106 (2001)
46. Mendelev M I et al. *Phil. Mag. A* **83** 3977 (2003)
47. http://potfit.itap.physik.uni-stuttgart.de/wiki/Main_Page
48. Mendelev M I, Srolovitz D J *Phys. Rev. B* **66** 014205 (2002)
49. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. B* **31** 5262 (1985)
50. Terstoff J *Phys. Rev. B* **37** 6991 (1988)
51. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2000)
52. Hohl D, Jones R O *Phys. Rev. B* **50** 17047 (1994)
53. Doyama M, Kogure Y *Comput. Mater. Sci.* **14** 80 (1999)
54. Белащенко Д К, Смирнова Д Е *ЖФХ* **85** 2048 (2011) [Belashchenko D K, Smirnova D E *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** 1908 (2011)]
55. Белащенко Д К *Неорганические материалы* **48** 87 (2012) [Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **48** 79 (2012)]
56. Белащенко Д К *TBT* **50** 354 (2012) [Belashchenko D K *High Temp.* **50** 331 (2012)]
57. Жарков В Н, Калинин В А *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах* (М.: Наука, 1968) [Zharkov V N, Kalinin V A *Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures* (New York: Consultants Bureau, 1971)]
58. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: ГИТТЛ, 1951) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1969)]
59. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика сплошных сред* (М.: ГИТТЛ, 1953) [Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (London: Pergamon Press, 1959)]
60. Белащенко Д К *TBT* **51** 697 (2013) [Belashchenko D K *High Temp.* **51** 626 (2013)]
61. Marx D, Hutter J, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (NIC Ser., Vol. 1, Ed. J Grotendorst) (Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2000) p. 301
62. Tuckerman M E *J. Phys. Condens. Matter* **14** R1297 (2002)
63. Kresse G, Furthmüller J *Comput. Mater. Sci.* **6** 15 (1996)
64. Максимов Е Г, Лепешкин С В, Магнитская М В *Кристаллография* **56** 725 (2011) [Maksimov E G, Lepeshkin S V, Magnitskaya M V *Crystallogr. Rep.* **56** 676 (2011)]
65. Лепешкин С В и др. *ЖЭТФ* **142** 115 (2012) [Lepeshkin S V et al. *JETP* **115** 105 (2012)]
66. Максимов Е Г, Магнитская М В, Фортов В Е *УФН* **175** 793 (2005) [Maksimov E G, Magnitskaya M V, Fortov V E *Phys. Usp.* **48** 761 (2005)]
67. Белащенко Д К, Полянский Р А, Павлов Р Н *ЖФХ* **76** 533 (2002) [Belashchenko D K, Polyanskiy R A, Pavlov R N *Russ. J. Phys. Chem.* **76** 454 (2002)]
68. Белащенко Д К, Островский О И *TBT* **47** 231 (2009) [Belashchenko D K, Ostrovskii O I *High Temp.* **47** 211 (2009)]

69. Белащенко Д К *TBT* **47** 522 (2009) [Belashchenko D K *High Temp.* **47** 494 (2009)]
70. Белащенко Д К *ЖФХ* **83** 329 (2009) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem. A* **83** 260 (2009)]
71. Белащенко Д К *ЖФХ* **80** 1767 (2006) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 1567 (2006)]
72. Белащенко Д К *ЖФХ* **80** 2207 (2006) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 1968 (2006)]
73. Белащенко Д К *TBT* **48** 679 (2010) [Belashchenko D K *High Temp.* **48** 646 (2010)]
74. Гинзбург А С, Белащенко Д К *Изв. вузов. Черная металлургия* (1) 74 (1998)
75. Белащенко Д К, Гинзбург А С *ЖЭТФ* **115** 50 (1999) [Belashchenko D K, Ginzburg A S *JETP* **88** 28 (1999)]
76. Мирзоев А А и др. *Металлы* (1) 23 (1999)
77. Белащенко Д К, Гинзбург А С, Менделев М И *ЖФХ* **74** 669 (2000) [Belashchenko D K, Ginzburg A S, Mendelev M I *Russ. J. Phys. Chem.* **74** 577 (2000)]
78. Белащенко Д К, Никитин Н Ю *ЖФХ* **82** 1445 (2008) [Belashchenko D K, Nikitin N Yu *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** 1283 (2008)]
79. Canales M, González L E, Padró J À *Phys. Rev. E* **50** 3656 (1994)
80. Li Y, Blaisten-Baroja E, Papaconstantopoulos D A *Phys. Rev. B* **57** 15519 (1998)
81. Быстров П И и др. *Жидкокометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок* (Отв. ред. В А Кириллин) (М.: Наука, 1988) [Bystrov P I et al. *Liquid-metal Coolants for Heat Pipes and Power Plants* (Ed. V A Kirillin) (New York: Hemisphere Publ. Corp., 1990)]
82. Vaidya S N, Getting I C, Kennedy G C *J. Phys. Chem. Solids* **32** 2545 (1971)
83. Rice M H *J. Phys. Chem. Solids* **26** 483 (1965)
84. Баканова А А, Дудоладов И П, Трунин Р Ф *ФТТ* **7** 1615 (1965) [Bakanova A A, Dudoladov I P, Trunin R F *Sov. Phys. Solid State* **7** 1307 (1965)]
85. van Thiel M (Ed.) "Compendium of shock wave data", Report UCRL-50108 (Livermore, Calif.: Lawrence Livermore Laboratory, Univ. of California, 1977) p. 323
86. Marsh S P (Ed.) *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley, Calif.: Univ. of California Press, 1980)
87. Shock wave database, <http://www.ihed.ras.ru/rusbank>
88. Grover R et al *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2091 (1969)
89. Waseda Y *The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids* (New York: McGraw-Hill, 1980)
90. IAMP database SCM-AXS, <http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~waseda/scm/AXS/index.html>
91. Salmon P S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** 195 (2004)
92. Белащенко Д К *Неорганические материалы* **47** 732 (2011) [Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **47** 654 (2011)]
93. Animulu O E *Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1977) [Анималу А *Квантовая теория кристаллических твердых тел* (М.: Мир, 1981)]
94. Информация о калии, <http://chemfiles.narod.ru/element/k/k.html>
95. Metya A K, Hens A, Singh J K *Fluid Phase Equilibria* **313** 16 (2012)
96. Guillaume Ch L et al. *Nature Phys.* **7** 211 (2011)
97. Лепешкин С В, Магнитская М В, Максимов Е Г *Письма в ЖЭТФ* **89** 688 (2009) [Lepeshkin S V, Magnitskaya M V, Maksimov E G *JETP Lett.* **89** 586 (2009)]
98. Белащенко Д К, Островский О И *ЖФХ* **82** 443 (2008) [Belashchenko D K, Ostrovskii O I *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** 364 (2008)]
99. Тонков Е Ю *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (М.: Наука, 1979)
100. Kresse G *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 222 (1995)
101. Bazhirov T T, Norman G E, Stegailov V V *J. Phys. Condens. Matter* **20** 114113 (2008)
102. Polukhin V A, Bratkovskii A M, Vaks V G *Phys. Status Solidi B* **130** 87 (1985)
103. McMahon M I et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 17297 (2007)
104. Lai S K, Li W, Tosi M P *Phys. Rev. A* **42** 7289 (1990)
105. Шимкевич А Л, Шимкевич И Ю, Препринт ФЭИ-2830 (Омск: Физико-энергетический ин-т, 2000)
106. Anderson M S, Swenson C A *Phys. Rev. B* **28** 5395 (1983)
107. Winzenick M, Vijayakumar V, Holzapfel W B *Phys. Rev. B* **50** 12381 (1994)
108. Munejiri Sh et al. *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** 278 (1996)
109. Munejiri Sh, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **12** 4313 (2000)
110. Hosokawa S et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 159 (1999)
111. Bundy F P *Phys. Rev.* **115** 274 (1959)
112. Belashchenko D K *Int. J. Thermophys.* **29** 2169 (2008)
113. Hsu C S, Rahman A *J. Chem. Phys.* **70** 5234 (1979)
114. Лобанов Е С, Белащенко Д К *Неорганические материалы* **42** 689 (2006) [Lobanov E S, Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **42** 622 (2006)]
115. Belashchenko D K, Lobanov E A, Syrykh G F *Russ. J. Phys. Chem.* **79** (Suppl. 1) S135 (2005)
116. Belashchenko D K, Lobanov E S, Syrykh G F *J. Alloys Compounds* **434–435** 577 (2007)
117. Zempo Y et al. *Comput. Mater. Sci.* **14** 19 (1999)
118. Shimojo F et al. *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3492 (2007)
119. Mirzoev A A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 114104 (2008)
120. Belashchenko D K, Nikitin N Yu *J. Phys. Conf. Ser.* **98** 042020 (2008)
121. Winter R et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** 1327 (1987)
122. Falconi S et al. *Phys. Rev. Letters* **94** 125507 (2005)
123. Kennedy G C, Jayaraman A, Newton R C *Phys. Rev.* **126** 1363 (1962)
124. Gómez S et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 163 (1999)
125. Gelchinski B R et al. *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3480 (2007)
126. Katayama Y, Tsuji K *J. Phys. Condens. Matter* **15** 6085 (2003)
127. Белащенко Д К *УФН* **169** 361 (1999) [Belashchenko D K *Phys. Usp.* **42** 297 (1999)]
128. Bhuiyan G M et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 45 (1999)
129. Alemany M M G et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 53 (1999)
130. Cai J, Ye Y Y *Phys. Rev. B* **54** 8398 (1996)
131. Белащенко Д К *Неорганические материалы* **48** 1062 (2012) [Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **48** 940 (2012)]
132. Lutsko J F et al. *Phys. Rev. B* **40** 2841 (1989)
133. Valkealahti S, Manninen M *J. Phys. Condens. Matter* **9** 4041 (1997)
134. Hoyt J J et al. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **11** 287 (2003)
135. Белащенко Д К, Журавлев Ю В *Неорганические материалы* **44** 1058 (2008) [Belashchenko D K, Zhuravlev Yu V *Inorg. Mater.* **44** 939 (2008)]
136. Mendelev M I et al. *Phil. Mag.* **88** 1723 (2008)
137. Воронцов А Г, Мирзоев А А *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Матем. Механика. Физика* (9) 68 (2007)
138. Белащенко Д К *Неорганические материалы* **49** 473 (2013) [Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **49** 450 (2013)]
139. Белащенко Д К *TBT* **50** 65 (2012) [Belashchenko D K *High Temp.* **50** 61 (2012)]
140. Белащенко Д К *TBT* **51** 47 (2013) [Belashchenko D K *High Temp.* **51** 40 (2013)]
141. Белащенко Д К *ЖФХ* **86** 872 (2012) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem. A* **86** 779 (2012)]
142. Gathers G R *Rep. Prog. Phys.* **49** 341 (1986)
143. Gathers G R *Int. J. Thermophys.* **4** 209 (1983)
144. Kirshenbaum A D, Cahill J A, Grosse A V J *Inorg. Nucl. Chem.* **24** 333 (1962)
145. Henderson J, Yang L *Trans. Met. Soc. AIME* **221** 72 (1961)
146. Iida T, Guthrie R I L *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford: Clarendon Press, 1988)
147. Geysermans P, Mareschal M, Pontikis V *Mol. Phys.* **95** 465 (1998)
148. Leak V, Swalin R A *Trans. Met. Soc. AIME* **230** 426 (1964)
149. Филиппов С И, Казаков Н Б, Пронин Л А *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 8 (1966)
150. Альтшuler Л В и др. *Журн. приклад. мех. тех. физ.* (2) 3 (1981) [Altshuler L V et al. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **22** 145 (1981)]
151. Глушак Б Л и др. *ЖЭТФ* **96** 1301 (1989) [Glushak B L et al. *Sov. Phys. JETP* **69** 739 (1989)]
152. Трунин Р Ф и др. *Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адабатическому расширению конденсированных веществ* (Под ред. Р Ф Трунина) (Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001)
153. Belashchenko D K, Lobanov E S *AIP Conf. Proc.* **999** 202 (2008)
154. Sengül S, González D J, González L E *J. Phys. Condens. Matter* **21** 115106 (2009)
155. Ramprasad R, Hoagland R G *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1** 189 (1993)
156. Braisaz T et al. *Phys. Status Solidi B* **191** 267 (1995)
157. Römer F, Kraska T *J. Chem. Phys.* **127** 234509 (2007)

158. Moitra A et al. *Bull. Am. Phys. Soc.* **53** (2) Q20.008 (2008)
159. Römer F, Braun S, Kraska T *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 4039 (2009)
160. Вуколович М П и др. *Теплофизические свойства ртути* (М.: Изд-во стандартов, 1971)
161. Hensel F *MRS Proc.* **22** 3 (1984)
162. Tamura K, Hosokawa Sh *Phys. Rev. B* **58** 9030 (1998)
163. Белащенко Д К *TBT* **44** 682 (2006) [Belashchenko D K *High Temp.* **44** 675 (2006)]
164. Kozhevnikov V et al. *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** 256 (1996)
165. Hoffman R E *J. Chem. Phys.* **20** 1567 (1952)
166. Levin M, Schmutzler R W *J. Non-Cryst. Solids* **61–62** 83 (1984)
167. Walsh J M et al. *Phys. Rev.* **108** 196 (1957)
168. Альтшuler Л В, Крупников К К, Бражник М И *ЖЭТФ* **34** 886 (1958) [Al'tshuler L V, Krupnikov K K, Brazhnik M I *Sov. Phys. JETP* **7** 614 (1958)]
169. McQueen R G, Marsh S P *J. Appl. Phys.* **31** 1253 (1960)
170. Альтшuler Л В, Баканова А А, Трунин Р Ф *ЖЭТФ* **42** 91 (1962) [Al'tshuler L V, Bakanova A A, Trunin R F *Sov. Phys. JETP* **15** 65 (1962)]
171. Волков К В, Сибилев В А *Журн. приклад. мех. техн. физ.* (4) 125 (1984)
172. Трунин Р Ф, Симаков Г В *Матем. модел.* **5** (8) 108 (1993)
173. McLaughlin I L et al. *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **156** 457 (1988)
174. Jank W, Hafner J *Phys. Rev. B* **42** 6926 (1990)
175. Moriarty J A *Phys. Lett. A* **131** 41 (1988)
176. Muneyuki Sh, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **10** 4963 (1998)
177. Sumi T et al. *Phys. Rev. B* **57** 914 (1998)
178. Sumi T, Miyoshi E, Tanaka K *Phys. Rev. B* **59** 6153 (1999)
179. Bomont J-M, Delhommele J, Bretonnet J-L *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3454 (2007)
180. Kresse G, Hafner J *Phys. Rev. B* **55** 7539 (1997)
181. Белащенко Д К *TBT* **40** 240 (2002) [Belashchenko D K *High Temp.* **40** 212 (2002)]
182. El Mendoub E B et al. *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3475 (2007)
183. Voter A F, Chen S P *MRS Symp. Proc.* **82** 175 (1987)
184. Oh D J, Johnson R A *J. Mater. Res.* **3** 471 (1988)
185. Rohrer C L *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2** 119 (1994)
186. Mishin Y et al. *Phys. Rev. B* **59** 3393 (1999)
187. Morozov I V et al. *Comput. Phys. Commun.* **182** 1974 (2011)
188. Ercolessi F, Adams J B *Europhys. Lett.* **26** 583 (1994)
189. Арсентьев П П, Коледов Л А *Металлические расплавы и их свойства* (М.: Металлургия, 1976)
190. Верягин У Д и др. *Термодинамические свойства неорганических веществ* (Под ред. А П Зефирова) (М.: Атомиздат, 1965)
191. Белащенко Д К *Явления переноса в жидкостях металлах и полупроводниках* (М.: Атомиздат, 1973)
192. Альтшuler Л В и др. *ЖЭТФ* **38** 790 (1960) [Al'tshuler L V et al. *Sov. Phys. JETP* **11** 573 (1960)]
193. McQueen R G et al. "The equation of state of solids from shock wave studies", in *High-velocity Impact Phenomena* (Ed. R Kinslow) (New York: Academic Press, 1970)
194. Knudson M D et al. *J. Appl. Phys.* **94** 4420 (2003)
195. Mitchell A C, Nellis W J *J. Appl. Phys.* **52** 3363 (1981)
196. Белащенко Д К, Воротягин А В, Гельчинский Б Р *TBT* **49** 676 (2011) [Belashchenko D K, Vorotyagin A V, Gelchinsky B R *High Temp.* **49** 656 (2011)]
197. de Wijs G A, Kresse G, Gillan M J *Phys. Rev. B* **57** 8223 (1998)
198. Alfè D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** S973 (2004)
199. Stadler R et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 82 (1999)
200. Белащенко Д К, Гинзбург А С *ЖФХ* **75** 885 (2001) [Belashchenko D K, Ginzburg A S *Russ. J. Phys. Chem.* **75** 790 (2001)]
201. Белащенко Д К, Островский О И *ЖФХ* **80** 602 (2006) [Belashchenko D K, Ostrovskii O I *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 509 (2006)]
202. Baskes M I, Chen S P, Cherne F J *Phys. Rev. B* **66** 104107 (2002)
203. Harada A, Shimojo F, Hoshino K *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3519 (2007)
204. Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **21** 474212 (2009)
205. Muneyuki S et al. *J. Non-Cryst. Solids* **312–314** 182 (2002)
206. Менделев М И, Белащенко Д К *Неорганические материалы* **30** 1412 (1994) [Mendelev M I, Belashchenko D K *Inorg. Mater.* **30** 1316 (1994)]
207. Белащенко Д К *ЖФХ* **75** 89 (2001) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem.* **75** 81 (2001)]
208. Белащенко Д К *ЖФХ* **87** 633 (2013) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem. A* **87** 615 (2013)]
209. Kirshenbaum D, Cahill J A *Trans. ASM* **55** 845 (1962)
210. Wang L et al. *J. Phys. Condens. Matter* **15** 777 (2003)
211. Nücker N Z *Angew. Phys.* **27** 33 (1969)
212. Герасимов Я И, Крестовников А Н, Шахов А С *Химическая термодинамика в цветной металлургии* Т. 2 (М.: Металлургиздат, 1961)
213. Герасимов Я И, Крестовников А Н, Шахов А С *Химическая термодинамика в цветной металлургии* Т. 4 (М.: Металлургия, 1966)
214. Döge G Z *Naturforsch. A* **20** 634 (1965)
215. Rothman S J, Hall L D *J. Metals* **8** 199 (1956)
216. Frohberg G, Kraatz K-H, Wever H, in *Proc. of the 5th Eur. Symp. on Material Sciences under Microgravity*. Schloss Elmau, 5–7 Nov. 1984 (ESA SP-222) p. 201
217. Careri G, Paoletti A, Vicentini M *Nuovo Cimento* **10** 1088 (1958)
218. Михайлова Л Е и др., Препринт № 30.87 (Киев: Ин-т металлофизики АН УССР, 1987)
219. Itami T et al. *Phys. Rev. B* **67** 064201 (2003)
220. Yamamoto R, Doyama M *Phys. Rev. B* **8** 2586 (1973)
221. Giró A et al. *J. Chem. Phys.* **73** 2970 (1980)
222. Rycerz Z A, Jacobs P W M *Mol. Phys.* **74** 425 (1991)
223. Белащенко Д К *ЖФХ* **82** 1288 (2008) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem. A* **82** 1138 (2008)]
224. Lim H S, Ong C K, Ercolelli F *Surf. Sci.* **269** 1109 (1992)
225. Landa A et al. *Phys. Rev. B* **51** 10972 (1995)
226. Landa A et al. *Acta Mater.* **46** 3027 (1998)
227. Landa A et al. *Acta Mater.* **48** 2557 (2000)
228. Бажиров Т Т, Норман Г Э, Стегайлов В В *Докл. РАН* **405** 325 (2005) [Bazhirov T T, Norman G É, Stegailov V V *Dokl. Phys.* **50** 570 (2005)]
229. Bazhirov T T, Norman G E, Stegailov V V *Russ. J. Phys. Chem.* **80** (Suppl. 1) S90 (2006)
230. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **14** 3715 (2002)
231. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Non-Cryst. Solids* **312–314** 80 (2002)
232. Verma A K, Modak P *AIP Conf. Proc.* **1349** 549 (2011)
233. Hao Q-H et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **27** 1350012 (2013)
234. Yan M et al. *Phys. Rev. B* **47** 5571 (1993)
235. Мартышок М М *ЖФХ* **58** 1896 (1984)
236. Hoshino K, Shimojo F J *Phys. Condens. Matter* **10** 11429 (1998)
237. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Non-Cryst. Solids* **312–314** 290 (2002)
238. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Phys. Condens. Matter* **11** 8829 (1999)
239. Shimojo F et al. *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 542 (1999)
240. Pak H M, Doyama M J *Fac. Eng. Tokyo Univ. B* **30** 111 (1969)
241. Johnson R A *Phys. Rev.* **134** A1329 (1964)
242. Белащенко Д К *ФММ* **60** 1076 (1985)
243. Белащенко Д К *ЖФХ* **61** 3166 (1987)
244. Белащенко Д К, Федько А Д *Металлофизика* **10** 86 (1988)
245. Waseda Y, Suzuki K, in *Proc. of the Intern. Conf. Science and Technology of Iron and Steel*, Tokyo, 1970 Pt. 1 (Tokyo, 1971) p. 392
246. Белащенко Д К, Магидсон И А *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 4 (1983)
247. Chamati H et al. *Surf. Sci.* **600** 1793 (2006)
248. Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B *Phys. Rev. Lett.* **84** 3638 (2000)
249. Sutton A P, Chen J *Phil. Mag. Lett.* **61** 139 (1990)
250. Koči L, Belonoshko A B, Ahuja R *Phys. Rev. B* **73** 224113 (2006)
251. Dziewonski A M, Anderson D L *Phys. Earth Planet. Inter.* **25** 297 (1981)
252. Koči L, Belonoshko A B, Ahuja R *Geophys. J. Int.* **168** 890 (2007)
253. Мальцев И В, Мирзоев А А *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Матем. Механика. Физика* (22) 79 (2009)
254. Мальцев И В, Мирзоев А А *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Матем. Механика. Физика* (9) 76 (2010)
255. Белащенко Д К *ЖФХ* **80** 872 (2006) [Belashchenko D K *Russ. J. Phys. Chem.* **80** 758 (2006)]
256. Белащенко Д К, Островский О И *ЖФХ* **85** 1063 (2011) [Belashchenko D K, Ostrovskii O I *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** 967 (2011)]
257. Белащенко Д К *Геохимия* (2013) (в печати)

258. Белащенко Д К, Кравчуновская Н Е, Островский О И *Неорганические материалы* **44** 300 (2008) [Belashchenko D K, Kravchunovskaya N E, Ostrovski O I *Inorg. Mater.* **44** 248 (2008)]
259. Белащенко Д К, Кусков О Л, Островский О И *Неорганические материалы* **43** 1113 (2007) [Belashchenko D K, Kuskov O L, Ostrovski O I *Inorg. Mater.* **43** 998 (2007)]
260. Hixson R S, Winkler M A, Hodgdon M L *Phys. Rev. B* **42** 6485 (1990)
261. Saito T, Shiraishi Y, Sakuma Y *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* **9** 118 (1969)
262. Lin Z, Zhigilei L V, Celli V *Phys. Rev. B* **77** 075133 (2008)
263. Lin Z, Zhigilei L V *Appl. Surf. Sci.* **253** 6295 (2007)
264. Альтшuler Л В, Баканова А А УФН **96** 193 (1968) [Altshuler L V, Bakanova A A *Sov. Phys. Usp.* **11** 678 (1969)]
265. Alfe D, Price G D, Gillan M J *Phys. Rev. B* **65** 165118 (2002)
266. Vočadlo L et al. *Faraday Discuss.* **106** 205 (1997)
267. Aittala A *J. Stat. Mech.* P12015 (2006)
268. de Wijs G A et al. *Nature* **392** 805 (1998)
269. Laio A et al. *Science* **287** 1027 (2000)
270. Alfe D, Gillan M J *Phys. Rev. B* **58** 8248 (1998)
271. Alfe D, Gillan M J *Phys. Rev. Lett.* **81** 5161 (1998)
272. Бражкин В В, Ляпин А Г УФН **170** 535 (2000) [Brazhkin V V, Lyapin A G *Phys. Usp.* **43** 493 (2000)]
273. Смайли Д Е, Бражкин В В, Палмер А УФН **179** 91 (2009) [Smylie D E, Brazhkin V V, Palmer A *Phys. Usp.* **52** 79 (2009)]
274. Смайли Д Е, Бражкин В В, Палмер А УФН **179** 108 (2009) [Smylie D E, Brazhkin V V, Palmer A *Phys. Usp.* **52** 96 (2009)]
275. Жарков В Н УФН **179** 106 (2009) [Zharkov V N *Phys. Usp.* **52** 93 (2009)]
276. Бажанова З Г, Оганов А Р, Джанола О УФН **182** 521 (2012) [Bazhanova Z G, Oganov A R, Gianola O *Phys. Usp.* **55** 489 (2012)]
277. Belashchenko D K, Mirzoev A, Ostrovski O *High Temp. Mater. Proc.* **30** 297 (2011)
278. Sobolev A, Mirzoev A *J. Mol. Liquids* **179** 12 (2013)
279. Vitek V, Ackland G J, Cserti J *MRS Symp. Proc.* **186** 237 (1991)
280. Ackland G J et al. *Phil. Mag. A* **56** 735 (1987)
281. Полухин В А, Курбанова Е Д, Галашев А Е *Расплавы* (3) 15 (2012) [Polukhin V A, Kurbanova E D, Galashev A E *Russ. Metallurgy (Metally)* **2012** (8) 696 (2012)]
282. Елецкий А В и др. УФН **181** 233 (2011) [Eletskii A V et al. *Phys. Usp.* **54** 227 (2011)]
283. Cherne F J et al. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 1063 (2004)
284. Fellinger M R, Park H, Wilkins J W *Phys. Rev. B* **81** 144119 (2010)
285. Mendelev M I, Ackland G J *Phil. Mag. Lett.* **87** 349 (2007)
286. Foiles S M, Adams J B *Phys. Rev. B* **40** 5909 (1989)
287. Zope R R, Mishin Y *Phys. Rev. B* **68** 024102 (2003)
288. Li Y et al. *Phys. Rev. B* **67** 125101 (2003)
289. Voter A F, Los Alamos Unclassified Technical Report LA-UR 93-3901 (Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 1993)
290. Sheng H W et al. *Phys. Rev. B* **83** 134118 (2011)
291. Pasianot R, Savino E *J. Phys. Rev. B* **45** 12704 (1992)
292. Chen Sh, Xu J, Zhang H *Comput. Mater. Sci.* **29** 428 (2004)
293. Белащенко Д К, Смирнова Д Е, Островский О И ТВТ **48** 383 (2010) [Belashchenko D K, Smirnova D E, Ostrovski O I *High Temp.* **48** 363 (2010)]
294. Smirnova D E, Starikov S V, Stegailov V V *J. Phys. Condens. Matter* **24** 015702 (2012)
295. Smirnova D E et al. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 035011 (2013)
296. Evans R, Greenwood D A (Eds) *Liquid Metals, 1976: Invited and Contributed Papers from the Third Intern. Conf. on Liquid Metals, Bristol, UK, 12–16 July 1976* (Conference Series, No. 30) (Bristol: Institute of Physics, 1977) [Эванс Р, Гринвуд Д (Ред.) *Жидкие металлы* (М.: Металлургия, 1980)]
297. Трунин Р Ф УФН **181** 416 (2011) [Trunin R F *Phys. Usp.* **54** 397 (2011)]
298. Подурец А М УФН **181** 427 (2011) [Podurets A M *Phys. Usp.* **54** 408 (2011)]
299. Landa A et al. *Acta Mater.* **48** 1753 (2000)
300. Lee B-J, Shim J-H *Calphad* **28** 125 (2004)
301. Konishi T et al. *Comput. Mater. Sci.* **14** 108 (1999)
302. Zhang Q, Lai W S, Liu B X *J. Non-Cryst. Solids* **261** 137 (2000)
303. Baskes M I *Mater. Sci. Eng. A* **261** 165 (1999)
304. Asta M, Foiles S M *Phys. Rev. B* **53** 2389 (1996)
305. Asta M et al. *Phys. Rev. B* **59** 14271 (1999)
306. Ruda M, Farkas D, Abriata J *Phys. Rev. B* **54** 9765 (1996)
307. González D J, González L E, Stott M J J *J. Non-Cryst. Solids* **353** 3560 (2007)
308. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **12** 6101 (2000)
309. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **11** 2199 (1999)
310. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 258 (1999)
311. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *J. Phys. Condens. Matter* **11** 5387 (1999)
312. Senda Y, Shimojo F, Hoshino K *Comput. Phys. Commun.* **142** 401 (2001)
313. Hafner J, Seifert-Lorenz K, Genser O *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 225 (1999)
314. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *Comput. Phys. Commun.* **142** 364 (2001)
315. Hoshino K, Shimojo F, Zempo Y *J. Phys. Condens. Matter* **12** A189 (2000)
316. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** 547 (1999)
317. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Non-Cryst. Solids* **312–314** 388 (2002)
318. Shimojo F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **11** L153 (1999)
319. Shimojo F, Hoshino K, Zempo Y *J. Phys. Condens. Matter* **14** 8425 (2002)

Computer simulation of liquid metals

D.K. Belashchenko

National University of Sciences and Technology "Moscow Institute of Steel and Alloys" (MISIS),
Leninskii prospekt, 4, 119049 Moscow, Russian Federation
E-mail: dkbel@mail.ru

Methods for and the results of the computer simulation of liquid metals are reviewed. Two basic methods, classical molecular dynamics with known inter-particle potentials and the *ab initio* method, are considered. Most attention is given to the simulation results obtained using the Embedded Atom Model (EAM). The thermodynamic, structural and diffusion properties of liquid metal models under normal and extreme (shock) pressure conditions are considered. Liquid metal simulation results for the elements of Groups I–IV, a number of transition metals and some binary systems (Fe–C, Fe–S) are examined. The possibilities for the simulation to account for the thermal contribution of delocalized electrons to energy and pressure are considered. Solidification features of supercooled metals are discussed.

PACS numbers: 02.70.–c, 61.25.Mv

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201312b.1281

Bibliography — 319 references

Received 9 April 2013, revised 26 June 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (12) 1281–1322 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (12) (2013)