<u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Имеет ли модель погружённого атома предсказательную силу?

Д.К. Белащенко

На примерах моделей калия, рубидия, алюминия, железа, никеля и олова рассмотрено, насколько хорошо описывают свойства металла потенциалы модели погружённого атома (EAM), рассчитанные по форме ударной адиабаты или по данным статического сжатия (по функции холодного давления). При верификации потенциала EAM желательно оценивать его предсказательную силу и анализировать согласие с опытом как при 0 или 298 К, так и в условиях ударного сжатия. Для получения согласованных результатов необходим учёт вкладов коллективизированных электронов в энергию и давление, особенно в случае переходных металлов. Учёт или неучёт электронных вкладов мало влияет на расчётные линии плавления моделей, на коэффициенты самодиффузии и вязкость. Форма линии плавления чувствительна к поведению отталкивательной ветви парного вклада в потенциал EAM на малых расстояниях.

Ключевые слова: модель погружённого атома, метод молекулярной динамики, потенциал погружения (EAM), электронные вклады, предсказательная сила, тандем, статическое сжатие, ударное сжатие

PACS numbers: 02.70.-c, 64.30.-t, 64.70.D-

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038761

Содержание

- 1. Введение (1233).
- 2. Потенциал модели погружённого атома (1234).

2.1. Исходные данные для расчёта потенциала модели погружённого атома. 2.2. Связь формы ударной адиабаты с потенциалом модели погружённого атома. 2.3. Специфика ударного сжатия исходно пористых и жидких образцов. 2.4. Расчёт параметров потенциала модели погружённого атома по форме ударной адиабаты. 2.5. Феноменологический метод обработки ударных данных.

3. Тепловые вклады электронов в энергию и давление (1239).

3.1. Тепловой вклад электронов в энергию. 3.2. Тепловой вклад электронов в давление. 3.3. Расчёт потенциала модели погружённого атома по данным статического сжатия. 3.4. Использование данных метода *ab initio* для выбора потенциала модели погружённого атома.

 Анализ согласованности данных для тандемов изотерма 298 Кударная адиабата (1241).

4.1. Тандем калия. 4.2. Тандем рубидия. 4.3. Тандем алюминия.
4.4. Тандем железа. 4.5. Тандем никеля. 4.6. Тандем олова.
4.7. Коэффициенты Грюнайзена. 4.8. Заключительный комментарий.

 Температура плавления в рамках модели погружённого атома (1255).

Д.К. Белащенко

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация E-mail: dkbel75@gmail.com

Статья поступила 1 ноября 2019 г., после доработки 19 января 2020 г.

5.1. Определение температуры плавления моделей металла.

5.2. Учёт электронных вкладов в энергию и давление.

5.3. Коррекция формы линии плавления моделей металла.

6. Заключение (1258).

Список литературы (1259).

1. Введение

Эпоха парных потенциалов $\varphi(r)$ закончилась в основном к концу ХХ в. При использовании концепции парного взаимодействия не удавалось получить одновременного согласия расчётных свойств вещества с механическим и калорическим уравнениями состояния. Вместе с парными потенциалами закончилась в основном и эпоха развития и применения теории простых жидкостей, которая продлилась около 60 лет. Наступало время многочастичных потенциалов. Наконец, в 1980-х годах возникла новая, довольно удачная концепция модели погружённого атома (Embedded Atom Model — EAM), являющаяся переходом к использованию многочастичных потенциалов [1-5]. В математическом плане было введено понятие потенциала погружения, представляющего собой энергию атома в поле некоего эффективного электронного заряда, создаваемого атомами металла. Благодаря наличию этого заряда взаимодействие является многочастичным, однако при расчёте межчастичных сил оказывается возможным представить его в виде совокупности эффективных парных взаимодействий. При этом сохраняется возможность молекулярно-динамического (МД) расчёта [6] свойств моделей металла путём перебора пар атомов, а не троек, как при действии валентных сил.

Большинство работ с применением потенциалов EAM выполнено для расчёта свойств кристаллических металлов и сплавов, причём преимущественно в ограниченных интервалах параметров состояния — температуры и дав-

2. Потенциал модели погружённого атома

Первоначально модель погружённого атома была нацелена на МД-моделирование дефектов решётки, анализ поверхностных свойств, фазовые переходы. К настоящему времени опубликованы многочисленные потенциалы EAM, позволяющие рассчитывать многие физикохимические свойства одно- и многокомпонентных металлических систем. Перечислить их все невозможно. Основой модели погружённого атома можно считать выражение для потенциальной энергии металла:

$$U_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^{N} \Phi(\rho_i) + \sum_{i< j}^{N} \varphi(r_{ij}), \quad \rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (1)$$

где *r_{ii}* — межчастичное расстояние. Первая сумма представляет собой "энергию погружения", а вторая — обычное парное взаимодействие с потенциалом $\varphi(r)$. В неметаллических системах энергия погружения отсутствует. При вычислении полной энергии к выражению (1) следует добавить кинетическую энергию атомов (3/2) NkT и тепловую энергию электронного газа (если она учитывается). Энергия в (1) вычисляется по отношению к идеальному газу покоящихся частиц. Функция $\psi(r)$ — это эффективная электронная плотность, создаваемая атомом *j* на атоме *i*, а величина ρ_i — эффективная электронная плотность в точке \mathbf{r}_i , которая создаётся окружающими атомами. Удобно выбирать условие $\rho = 1$ в определённом "стандартном состоянии" (на атоме кристалла при T = 0 или на атоме жидкости вблизи от точки плавления). Функции Φ , φ и ψ задаются аналитически или в виде таблиц.

Применить модель погружённого атома для описания конкретного металла можно следующим образом. Вначале следует определить вид парного вклада $\varphi(r)$ в потенциал ЕАМ. Для кристаллических металлов задача решается квантово-механически. В случае жидких металлов функцию $\varphi(r)$ можно также определить с использованием дифракционной парной корреляционной функции (ПКФ) жидкости [7, 8] и алгоритма Шоммерса [9]. Это обратная задача теории жидкостей. Известны и другие алгоритмы обратного расчёта парного потенциала по форме ПКФ, использующие более сложные уравнения теории жидкостей [10, 11], но особых преимуществ их выбора нет, поскольку обратная задача не имеет однозначного решения [7, 12]. Применялись и иные парные вклады в потенциал ЕАМ (Леннарда-Джонса, Морса и т.д.).

Что касается потенциала погружения, то форма функций $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ может быть выбрана по-разному, например, в виде формул Саттона – Чена [5, 13–15]:

$$\Phi(\rho) = -\varepsilon C \rho^{1/2}, \quad \psi(r) = \left(\frac{a}{r}\right)^m,$$
с парным вкладом $\varphi(r) = \varepsilon \left(\frac{a}{r}\right)^n$
(2)

или в виде [16, 17]

$$\Phi(\rho) = -a \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_{\rm e}} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_{\rm e}} \right)^n + b \left(\frac{\rho}{\rho_{\rm e}} \right),$$

$$\psi(r) = b \exp \left[-\chi(r - r_{\rm e}) \right], \qquad (3)$$

где a, b, ρ_e, m и n — параметры, или в кусочно-непрерывном виде, например [7]:

$$\begin{split} \psi(r) &= p_1 \exp(-p_2 r) \,, \\ \Phi(\rho) &= a_1 + c_1 (\rho - \rho_0)^2 \quad \text{при} \ \rho_1 \leq \rho \leq \rho_6 \,, \\ \Phi(\rho) &= a_i + b_i (\rho - \rho_{i-1}) + c_i (\rho - \rho_{i-1})^2 \\ &\text{при} \ \rho_i \leq \rho \leq \rho_{i-1} (i = 2, 3, 4, 5) \,, \end{split}$$
(4)

$$\begin{split} \Phi(\rho) &= [a_6 + b_6(\rho - \rho_1) + c_6(\rho - \rho_1)^2] \left[2\frac{\rho}{\rho_5} - \left(\frac{\rho}{\rho_5}\right)^2 \right] \\ \text{при } \rho \leqslant \rho_5 \,, \end{split}$$

$$\Phi(\rho) = a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m$$

при $\rho_6 \le \rho \le \rho_7$, (5)

$$\Phi(\rho) = a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n$$
 при $\rho > \rho_7$,

причём $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(r)$ и её первая производная. Могут быть добавлены и дополнительные участки функции $\Phi(\rho)$ при больших ρ . Величины ρ_i возрастают в последовательности $\rho_5 < \rho_4 <$ $<
ho_3 <
ho_2 <
ho_1 <
ho_0 <
ho_6 <
ho_7$. В итоге потенциал ЕАМ определяется параметрами $p_1, p_2, a_1, c_1 - c_8, \rho_1 - \rho_7, m, n,$ которые позволяют в принципе подогнать к экспериментальным данным свойства моделей. Выражения (4) используются при моделировании методом МД состояний с нормальной и пониженной плотностью, а выражения (5) — для состояний с повышенной плотностью. Параметры выражений для потенциала погружения можно найти из теоретических соображений, а также по данным статических испытаний либо экспериментов по ударному сжатию. При моделировании жидкого металла удобно выбрать функцию $\psi(r)$ так, чтобы среднее значение $\langle \rho \rangle$ модели жидкости вблизи от точки плавления (в "стандартном состоянии") равнялось 1. Из формулы (4) видно, что в состоянии с $\rho = \rho_0 = 1$ получается $d\Phi/d\rho \approx 0$, и межчастичные силы определяются только парным вкладом в потенциал.

В частности, удобно описывать потенциал погружения $\Phi(\rho)$ выражением

$$\Phi(\rho) = a_0 + \sum_{2}^{m} a_n (\rho - 1)^n.$$
(6)

Коэффициенты a_n можно найти по зависимости p(V) на изотерме 298 К при статическом сжатии. Коэффициент a_0 определяется по величине энергии модели.

В дальнейшем были предложены варианты потенциала ЕАМ (модифицированной ЕАМ — MEAM), учитывающие наличие направленной связи [18, 19]. Во многих случаях потенциалы ЕАМ оказываются достаточно точными для описания набора свойств кристаллической

фазы и даже для описания сразу нескольких фаз данного металла. Однако такая высокая точность может быть получена лишь в ограниченном интервале параметров состояния, например при абсолютном нуле. Потенциалы могут быть недостаточно точны для описания вещества при повышенных температурах и давлениях, в частности, при ударном сжатии и при описании астрофизических объектов. Например, потенциалы, рассчитанные для Nb и V в [20], приводят к разрушению решётки при соответственно \sim 500 и \sim 1000 К. Кроме того, потенциалы ЕАМ, разработанные для кристаллических веществ, оказываются недостаточно точными для предсказания свойств жидкой или аморфной фазы. В этом случае не всегда удаётся, например, рассчитать с достаточной точностью линию плавления. В связи с этим возникает вопрос о том, можно ли применять потенциалы ЕАМ в широких интервалах давлений и температур. Другими словами: имеют ли потенциалы ЕАМ предсказательную силу? Этот вопрос и является основной темой данного обзора.

Относительно просто оценить точность потенциала ЕАМ при описании металла при умеренных температурах и давлениях. Например, в работе [21] провели сравнение результатов расчётов свойств жидкого лития (линии плавления, давления пара, плотности, структуры и поверхностного натяжения) с применением шести различных потенциалов ЕАМ при давлениях до ~ 4 ГПа и температурах до 2200 К. Идеального согласия с опытом не получено ни в одном случае, но удалось выделить наиболее точные потенциалы.

Однако значительную трудность представляет описание температурной зависимости свойств на основе потенциала ЕАМ. В схеме ЕАМ зависимость свойств от температуры появляется только из-за изменения эффективной электронной плотности ρ вследствие теплового расширения или структурных изменений. Для оценки возможностей потенциалов ЕАМ следует проанализировать результаты расчётов свойств моделей в достаточно широких интервалах давлений и температур. В качестве примера рассмотрим потенциал ЕАМ Саттона – Чена (2). Параметры этого потенциала ЕАМ для никеля были предложены в [13]: $\varepsilon = 0,031774$ эВ, C = 33,5741, a == 3,1323 Å, n = 8,975 и m = 3,631 с радиусом обрыва $r_{\rm c} = 6,00 \,{\rm \AA}$ (с дополнительным сдвигом функций $\varphi(r)$ и $\psi(r)$ к нулю при $r = r_c$). На рисунке 1 приведены значения расчётного давления для моделей никеля с потенциалом (2) на изотерме 298 К в сравнении с данными статического сжатия [22, 23], а также расчётные давления на ударной адиабате (УА) (определённые способом, описанным далее в разделе 2.2) в сравнении с фактическими [24-26]. Для изотермы 298 К согласие расчёта с опытом очень хорошее, однако в случае ударного сжатия расчётные давления сильно завышены. Это означает, что на расчётной адиабате завышена температура, т.е. занижена теплоёмкость. Действительно, МД-расчёты приводят обычно к значениям теплоёмкости моделей C_V, близким к классическому значению 3R, в то время как теплоёмкость реальных металлов может быть значительно больше (например, теплоёмкость C_p хрома при 2000 К равна 53,02 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1},$ а теплоёмкость урана при 2000 К равна 49,12 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Поэтому в условиях повышенных температур потенциал ЕАМ типа (2) без специальных корректировок не даёт согласия с опытом.

Мы рассмотрим три основных типа состояний, отличающихся по температуре: изотерму сжатия металла при



Рис. 1. Изотерма 298 К и ударная адиабата никеля. I — статическое сжатие при 298 К [22, 23], 2 — изотерма 298 К с потенциалом Саттона–Чена (2), 3 — ударная адиабата реального никеля [24–26], 4 — расчётная ударная адиабата с потенциалом Саттона — Чена. $Z = V_0/V$, где V — мольный объём, V_0 — стандартный объём металла.

298 К, ударную адиабату металла (адиабату Гюгонио) и линию плавления металла, а также проанализируем возможность одновременного описания металла в этих состояниях единым потенциалом модели погружённого атома. С этой целью мы проверим, насколько точно потенциал, найденный по форме ударной адиабаты, описывает давление на изотерме 298 К, и наоборот, подходит ли для описания ударной адиабаты потенциал, рассчитанный по форме функции холодного давления. Кроме того, мы рассмотрим особенности расчёта линии плавления при высоких давлениях.

2.1. Исходные данные для расчёта потенциала модели погружённого атома

Экспериментальную информацию о поведении металла при высоких давлениях получают двумя основными способами: методами статического или ударного сжатия. В первом методе обычно используют сжатие очень маленького образца в алмазной ячейке и нагревание его лучом лазера. Этот метод позволяет достичь давлений в миллионы атмосфер, но он довольно сложен, и к настоящему времени данные получены лишь для нескольких металлов (до 40 ГПа для лития [27], до 140 ГПа для натрия [28], до 25 ГПа для калия [29], до 13 ГПа для рубидия [30, 31], до 5,5 ГПа для цезия [31, 32], до 125 ГПа для алюминия [33, 34], до 100 ГПа для свинца [31], до 300 ГПа для железа [35] и до 125 ГПа для никеля [36]).

Зависимость давления от степени сжатия металла при 0 или 298 К (функция "холодного давления") часто описывается уравнением Берча–Мурнагана для изотермического сжатия вещества:

$$p(Z) = \frac{3K_0}{2} \left(Z^{7/3} - Z^{5/3} \right) \left\{ 1 + \frac{3}{4} \left(K_1 - 4 \right) \left(Z^{2/3} - 1 \right) \right\}.$$
 (7)

Здесь $Z = V_{00}/V$, V — объём металла, V_{00} — подгоночный параметр, K_0 — модуль всестороннего сжатия, K_1 — параметр, пропорциональный производной модуля по объёму. Нередко применяется также уравнение Вине́ [22]:

$$p(x) = 3K_0(1-x)x^{-m}\exp\left[1,5(K_1-n)(1-x)\right],$$
(8)

где $x = (V/V_{00})^{1/3}$, а V_{00} , K_0 , K_1 , m, n — подгоночные параметры.

Данных по ударному сжатию довольно много, и в литературе имеется обширная база данных для самых различных металлов [24], однако они до настоящего времени использованы для расчётов потенциалов взаимодействия крайне недостаточно.

На рисунке 1 изображена УА никеля [24–26], представлена зависимость давления металла в сжатой области (позади фронта ударной волны) от степени сжатия $Z = V_0/V$ (V — мольный объём позади фронта, V_0 — стандартный мольный объём). Энергия E металла при ударном сжатии описывается уравнением [37, 38]

$$E = E_{00} + \frac{1}{2}(p + p_{00})(V_{00} - V), \qquad (9)$$

где *E*₀₀, *p*₀₀ и *V*₀₀ — энергия, давление и объём в исходном состоянии. Если ров и Vов заданы, то ударная адиабата определяется единственным образом. В частности, если в качестве исходного состояния металла выбрано стандартное состояние, то в результате серии ударных испытаний будет получена единственная основная адиабата. Проблема адекватности потенциала ЕАМ выглядит в данном случае следующим образом. Если рассчитать каким-то образом потенциал, который точно описывает поведение металла (его давление и энергию) вдоль основной адиабаты, то будет ли этот потенциал правильно описывать другие состояния, которые лежат выше или ниже этой адиабаты? Будут ли согласоваться свойства металла, рассчитанные по данным ударного сжатия, с величинами, рассчитанными по данным статического сжатия (и наоборот)? Можно ли рассчитать линию плавления в широком интервале давлений? В конечном счёте, имеет ли модель погружённого атома предсказательную силу?

В большинстве современных работ по расчёту и применению потенциалов EAM задача описания высокотемпературных состояний либо вообще не ставится, либо потенциалы, полученные из низкотемпературных данных, смело применяются при высоких температурах. Очевидно, эта проблема касается, в частности, построения фазовых диаграмм.

В первой части обзора при анализе этих вопросов мы будем использовать метод рассмотрения комбинаций (тандемов) данных статического и ударного сжатия. Потенциал будет считаться адекватным, если он хорошо описывает свойства металла и на изотерме 0 К (или 298 К), и на ударной адиабате. Во второй части обзора мы рассмотрим возможности расчёта линии плавления металла и использование опытных данных о линии плавления для уточнения потенциала EAM.

При использовании экспериментальных результатов ударного сжатия для расчётов потенциала обычно приходится аппроксимировать большой набор величин давления p(Z) на УА полиномами. При этом результаты аппроксимации зависят от выбора источников исходных данных. В таблице 1 приведены примеры аппроксимации данных по ударному сжатию олова и железа. При различном выборе литературных источников давление при заданном значении Z может изменяться на несколько ГПа, а в отдельных случаях значительно больше, что вносит неопределённость в расчёты потенциала.

Как видно из табл. 1, при использовании данных ударного сжатия следует учитывать естественную погрешность давления в несколько ГПа.

| Таблица | 1. | Давление | р | на | основной | адиабате | при | аппроксимации |
|---------|----|------------|----|-----|--------------|---------------|-----|---------------|
| ударных | ад | иабат полі | îн | ома | ами, $Z = V$ | V_{298}^0/V | · | <u>^</u> |

| Металл | Литература | Год | Z | р, ГПа, при степени полинома | |
|--------|--------------------|-----------|------|------------------------------------|-------|
| | | | | 3 | 4 |
| | [39] | 1960 | | | |
| | [25] | 1980 | | | |
| | [40] | 1962 | 2,00 | 283,2 | 284,1 |
| | [26] | 1981 | | | |
| Sn | [25] | 1980 | | | |
| | [40] | 1962 | 2,00 | 283,5 | 284,3 |
| | [26] | 1981 | | | |
| | [25] | 1980 | | | |
| | [26] | 1981 | 2,00 | 286,2 | 299,7 |
| | [25, 41-46] | 1957-2001 | | 395,5 | 395,8 |
| | [7, 24, 25, 43-47] | 1960-2001 | | 398 | 399,6 |
| Fe | [24, 25, 45-47] | 1980-2001 | 1,70 | 390,2 | 390,2 |
| | [24, 45-47] | 2000-2001 | | 392 | 391,5 |

2.2. Связь формы ударной адиабаты с потенциалом модели погружённого атома

Если тепловые вклады электронов в энергию и давление не учитывать, то при заданном парном вкладе $\varphi(r)$ в (1) потенциал погружения определяется по форме VA однозначно, поскольку на VA число термодинамических степеней свободы равно единице. При добавлении электронных вкладов потенциал погружения нужно изменить, чтобы он генерировал ту же исходную VA.

Для того чтобы построить УА металла, потенциал ЕАМ которого известен, достаточно рассчитать параметры серии точек, лежащих на УА. Выберем пробную точку с мольным объёмом сжатого металла V_x и построим методом МД серию моделей с этим объёмом, но с различными температурами Т_i. Для каждой модели при этом определяются давление p_i и энергия $E_i = U_i + (3/2)NkT$. Они задают зависимость E(p) при данном объёме V_x . Если тепловая энергия и давление электронов учитываются, то их просто следует добавить к E_i и p_i . Обычно полученная зависимость E(p) близка к линейной или хорошо аппроксимируется полиномом 2-й или 3-й степени. Её наклон в каждой точке определяется выражением $(\partial E/\partial p)_V = C_V (\partial T/\partial p)_V = V/\gamma$, где $\gamma = (V/C_V) (\partial p/\partial T)_V$ коэффициент Грюнайзена. Коэффициент у обычно имеет порядок $\sim 0, 1-1, 0$. Если график E(p) пересекается с графиком уравнения (9) (прямой линией) при $V = V_x$ и $p = p_x$, то точка пересечения (с давлением p_x и энергией E_x) должна лежать на УА металла при мольном объёме V_{x} . Действительно, в этой точке справедливо уравнение состояния металла и уравнение адиабаты (9). Одновременно определяется и температура в этой точке.

Это построение изображено на рис. 2. Описанный метод расчёта адиабаты будем далее называть графическим методом. Очевидно, что при учёте и без учёта электронных вкладов одна и та же ударная адиабата должна быть получена с различными потенциалами погружения.



Рис. 2. Схема расчёта точки на ударной адиабате при мольном объёме V_x . I — зависимость E(p) для моделей металла с заданным потенциалом ЕАМ, метод МД, 2 — та же зависимость с учётом электронного вклада в энергию, 3 — график уравнения (9) для компактного металла при $V_{00} = V_0$, где V_0 — стандартный мольный объём, 4 — график уравнения (9) для исходно пористого металла при $V_{00} = mV_0$, где m — степень пористости. Точки пересечения 1-3 и 1-4 определяют состояния на ударных адиабатах компактного и пористого металлов без учёта электронных вкладов, точки пересечения 2-3 и 2-4 — то же с учётом электронных вкладов.

Особенность тепловых вкладов электронного газа в энергию и давление металла, появляющихся при нагревании, заключается в том, что они обычно "непотенциальны", т.е. не зависят от координат атомов и определяются плотностью металла и температурой. Модели без учёта электронных добавок в энергию и давление будем далее называть моделями параметалла. Понять, как влияет добавка этих тепловых вкладов (при неизменном межчастичном потенциале) на форму УА, можно, рассмотрев зависимость энергии модели от давления при фиксированном объёме модели в состоянии на УА. На рисунке 2 показана эта зависимость при $Z = V_{298}^0 / V = \text{const.}$ Линия 1 описывает серию моделей параметалла при Z = const и различных температурах, а линия 3 — уравнение УА (9) при Z = const. Точка пересечения линий 1 и 3 определяет координаты точки на УА параметалла. Наклон линии *1* равен $(dE/dp)_V = V/\gamma$, где у — коэффициент Грюнайзена модели параметалла. Наклон линии 3 равен, согласно уравнению (9), $(dE/dp)_V = 0.5(V_{00} - V)$. Если включить тепловые электронные добавки к энергии и давлению, то вместо графика 1 зависимости E(p) мы получим график 2. Для тепловых добавок электронов $(dE_e/dp_e)_V = V/\gamma_e$, где γ_e коэффициент Грюнайзена электронов. Если $\gamma_e < \gamma$, то наклон линии 2 станет больше наклона линии 1, и точка пересечения линий 2 и 3 сдвинется влево (как это изображено на рис. 2). При этом давление и энергия на УА модели с электронными добавками уменьшатся по сравнению с вариантом неучёта электронных вкладов. Такой эффект должен быть примерно пропорционален разности $\gamma - \gamma_e$.

В случае, изображённом на рис. 2, вблизи температуры 20000 К величина коэффициента Грюнайзена паракалия равна $\gamma = 0,72$. Если выбрать $\gamma_e = 2/3$ (как в модели свободных электронов — МСЭ), то мы получаем $\gamma_e < \gamma$, и давление на УА модели калия с учётом электронных вкладов меньше, чем без их учёта. При уменьшении γ_e до нуля эффект уменьшения давления на УА будет максимальным. Из этого рассмотрения следует правило: "Если $\gamma > \gamma_e$, то учёт тепловых электронных вкладов при одном и том же потенциале ЕАМ приводит к уменьшению разности давлений на УА и на изотерме 298 К при одинаковом объёме".

2.3. Специфика ударного сжатия исходно пористых и жидких образцов

Если исходный образец находится в стандартном состоянии при 298 К, то его мольный объём V_{00} равен стандартному V_{298}^0 и исходная энергия E_{00} равна стандартному значению E_{298}^0 , известному из термодинамических данных. Если исходный образец пористый, то при 298 К его исходный объём $V_{00} = mV_{298}^0$, где m — степень пористости. Однако исходная энергия E_{00} обычно очень близка к E_{298}^0 , так как они отличаются только на небольшую величину энергии диспергирования металла или энергии образования пор. Из рисунка 2 видно, что исходная пористость увеличивает давление и энергию в точках на УА. Аналогично можно построить УА металла, жидкого в исходном состоянии.

2.4. Расчёт параметров потенциала модели погружённого атома по форме ударной адиабаты

Эта задача теоретически имеет единственное решение. Выбор парного вклада в потенциал EAM обсуждён в разделе 2. После выбора математической формы потенциала погружения (например, в виде выражений (4) и (5)) следует определить его параметры, учитывая зависимость плотности и энергии вещества от температуры и давления как на изотерме 298 К (или бинодали), так и на УА. Этот этап расчётов трудно формализовать, и он обычно проводится методом проб и ошибок (выбор параметров — построение моделей методом МД — сравнение с опытом — вариация параметров и т.д.). Критерием качества расчётов является согласие между экспериментальными данными и характеристиками моделей как вдоль изотермы 298 К/бинодали, так и вдоль УА.

В работе [7] приведены примеры расчёта потенциала ЕАМ по данным ударного сжатия. Выбрав параметризованную форму потенциала ЕАМ, можно определить его параметры (с учётом или без учёта тепловых электронных вкладов) и затем рассчитать свойства металла при любых заданных условиях. Обычно эти параметры находят по форме основной адиабаты Гюгонио, полученной при сжатии металла из стандартного исходного состояния (стандартное давление, стандартная плотность, температура 298 К). Для каждого металла имеется единственная основная адиабата Гюгонио. Однако можно получить и другие адиабаты, подвергая удару образцы металлов, пористые в исходном состоянии [38]. Ударное сжатие пористых образцов позволяет попасть в области квадранта (p, V), лежащие выше основной адиабаты, и исследовать металл при гораздо более высоких температурах, чем на основной адиабате. Значительный объём данных по ударному сжатию пористых образцов был получен во второй половине XX в., но и в XXI в. проводились отдельные работы по сжатию пористых образцов.

Получить представление о точности результатов расчёта потенциала ЕАМ по данным ударного сжатия пористых образцов и об их согласии с данными для компактных образцов можно, например, рассчитав параметры потенциала ЕАМ по форме основной УА компакттермодинамически равновесно. Описанный метод нахождения теоретической УА пористого вещества (или вещества в любом исходном состоянии, отличающемся от стандартного, например в жидком) пригоден для расчётов и с учётом, и без учёта тепловых электронных вкладов. Главное — чтобы каждый из этих потенциалов правильно описывал зависимости p(V) и E(V) на реальной УА компактного вещества.

этом предполагается, что вещество в сжатом состоянии

Такие расчёты приведены в [7] для меди, цезия, свинца, железа, никеля, висмута и цинка с учётом электронных вкладов в энергию и давление. Обозначим степень пористости исходного образца через $m = V_{00}/V_0$, где V0 — исходный мольный объём компактного металла в стандартном состоянии, а $V_{00} > V_0$ — фактический мольный объём исходного пористого металла. В качестве примера на рис. 3 показаны адиабаты Гюгонио железа при *m* = 1,002, 1,361 и 1,660 [7]. Оказалось, что в случаях меди при m = 1,00-2,00, железа при m = 1,00-1,361, никеля при m = 1,108 и висмута при m = 1,486 согласие теоретической адиабаты с реальной очень хорошее, а при бо́льших значениях степени пористости появляются расхождения, которые при m = 1,66 у железа, m = 1,413 у никеля и m = 1,50 у цинка становятся неприемлемо большими. Мы полагаем, что хорошее согласие между теоретической и реальной адиабатами свидетельствует в пользу адекватности потенциала ЕАМ не только вдоль основной адиабаты Гюгонио, но и при удалении от неё. Следовательно, форма потенциала ЕАМ (1) выбрана в рассмотренных случаях довольно удачно. Расхождения при высоких значениях пористости вызваны, видимо, причинами, связанными с техникой эксперимента. Таким образом, результаты ударного сжатия пористых образцов вряд ли стоит использовать для расчётов потенциала.

Следует иметь в виду, что анализ данных по ударному сжатию пористых образцов не даёт новой информации о свойствах вещества, а только расширяет достижимую область параметров состояния (давление, температура) преимущественно в направлении более высоких температур, но пониженных плотностей, когда вещество приближается по своему состоянию к идеальному газу. Испытания при экстремальных давлениях (например,

Рис. 3. Ударные адиабаты железа. l — реальные адиабаты [25], 2 — теоретические адиабаты [7], 3 - m = 1,002, 4 - m = 1,361, 5 - m = 1,660. Кривая 4 смещена вверх на 200 ГПа, кривая 5 — на 400 ГПа.

при подземных ядерных взрывах [48, 49]) позволяют сдвинуть адиабаты Гюгонио в область высоких плотностей и температур. При построении МД-моделей с температурами в миллионы градусов простой алгоритм Верле может не обеспечить достаточную точность расчётов свойств моделей, и понадобятся алгоритмы более высокого порядка.

Поскольку температура на УА обычно неизвестна, то из этих данных можно получить неполную информацию об уравнении состояния. Поэтому остаются неизвестными свойства, связанные с температурой, теплоёмкостью и т.д. Для расчёта этих свойств требуются определённые предположения об уравнении состояния металла. В ближайшее время следует ожидать прогресса в технологии ударного сжатия, связанного с использованием мощного лазерного излучения.

2.5. Феноменологический метод обработки ударных данных

Для классического метода молекулярной динамики характерна принципиальная трудность в отношении калорического уравнения состояния, а именно поведение теплоёмкости. Обычно теплоёмкость C_V МД-моделей, описываемых классической механикой, близка к величине $3R \approx 25$ Дж моль⁻¹ K⁻¹ при самых разных потенциалах. Однако теплоёмкость реальных металлов зависит от температуры и может отличаться от классической величины в несколько раз (см. раздел 2.1). Преодолеть эту трудность можно, приписывая расхождения расчётов с опытом возбуждению электронной подсистемы, которая даёт вклады в энергию и давление, но не влияет на межчастичные силы.

Большой объём данных о высокотемпературном поведении металлов дают эксперименты по ударному сжатию. Основная масса работ по ударному сжатию была выполнена ранее 1980-х годов, когда модель погружённого атома ещё не была разработана и расчёты свойств при высоких давлениях с применением межчастичных потенциалов были редкостью. Принятый тогда метод обработки данных ударного сжатия (стандартный) описан, например, в [38, 47, 50]. Энергию и давление металла записывают в виде

$$E(V, T) = E_x(V) + E_T + E_e, p(V, T) = p_x(V) + p_T + p_e,$$
(10)

где $E_x(V)$ и $p_x(V)$ — "холодные" энергия и давление при T = 0 (или близкие величины при 298 К), E_T и p_T — тепловые добавки от колебаний кристаллической решётки, а E_e и p_e — электронные добавки. Далее предполагается, что

$$E_{\rm T} = 3R(T - 298), \quad E_{\rm e} = \frac{1}{2}\beta T^2 \left(\frac{V}{V_0}\right)^m,$$

$$p_{\rm T} = \gamma \frac{E_{\rm T}}{V}, \quad p_{\rm e} = \gamma_{\rm e} \frac{E_{\rm e}}{V}.$$
 (11)

Здесь $C_V = 3R$, R = 8,314 Дж моль⁻¹ К⁻¹, m = 0,5-0,67, коэффициент электронной теплоёмкости β берётся из низкотемпературных измерений теплоёмкости, а коэффициент Грюнайзена γ вещества считается зависящим только от объёма и его можно оценить, например, по формуле [51, 52]

$$\gamma(V) = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{d^2 p_x / dV^2}{dp_x / dV} \,. \tag{12}$$



$$\gamma(Z) = \frac{1}{3} + \frac{Z}{2} \frac{d^2 p / dZ^2}{dp / dZ} \,. \tag{13}$$

Если в каком-то интервале плотностей давление может быть аппроксимировано зависимостью $p = aZ^q$, то из (13) следует $\gamma = 1/3 + (q - 1)/2$. Что касается электронных вкладов, то в модели свободных электронов $\gamma_e = 2/3$, как для идеального газа. Холодное давление $p_x(V)$ в этой схеме расчётов должно быть определено экспериментально. Конечно, сделанные предположения о постоянстве теплоёмкости $C_V = 3R$ и независимости коэффициента Грюнайзена γ от температуры ограничивают точность этого метода.

3. Тепловые вклады электронов в энергию и давление

Как будет показано далее, непотенциальные (тепловые) вклады в энергию и давление, которые могут быть обусловлены, в частности, наличием свободных электронов, во многих случаях играют важную роль. При компьютерном построении моделей кристаллических металлов и сплавов эти вклады в настоящее время довольно редко учитывают, поскольку они при обычных температурах невелики. Кроме того, в методе ab initio выделения электронных вкладов в энергию и давление вообще не требуется. Тем не менее при построении МДмоделей при повышенных температурах и давлениях без учёта тепловых свойств электронов не обойтись. Однако включение электронных вкладов в схему расчётов часто представляет значительные трудности. В статистической механике не применяются потенциалы, параметры которых явно зависят от температуры или от каких-либо величин, не выражающихся непосредственно через координаты атомов. Кроме того, приведённые формулы (11) для *E*_e и *p*_e могут быть далеки от реальности. Поэтому важно рассмотреть, к каким результатам может привести неучёт или неправильный учёт тепловых вкладов электронов в энергию и давление.

3.1. Тепловой вклад электронов в энергию

Проблема учёта электронных вкладов при применении метода молекулярной динамики затронута в литературе недостаточно. Оценки вкладов электронов в теплоёмкость железа при условиях ядра Земли приведены в [53–55], они составляют (1,6–1,8) R. Для группы переходных металлов (Au, Ni, Cu, Pt, Ag, Al, W, Mo, Ti, Fe) и сплавов (Fe–Ni, Cr–Ni) расчёты плотности электронных состояний и электронной теплоёмкости проведены при температурах до 50000 K [56–59]. Они использованы в работах автора настоящего обзора при моделировании железа и никеля методом МД [60]. Однако в большинстве работ, в частности, при МД-расчётах линии плавления при высоких давлениях, электронные вклады не учитываются.

При моделировании непереходных металлов можно применить модель свободных электронов. В этом случае учёт электронных вкладов можно проводить в двух предельных вариантах. Если валентные электроны полностью делокализованы, то их энергию *E*_e можно рассчитать в МСЭ, пользуясь формулами статистической



Рис. 4. Теплоёмкость электронов алюминия при стандартном объёме $V_0 = 9,993 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$. Коллективизировано 3 эл на атом. I — уравнения (14), 2 — аппроксимация Зоммерфельда $C_e = aT$.

механики [61]:

$$N_{\rm e} = C \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} \, \mathrm{d}\varepsilon}{1 + \exp\left((\varepsilon - \mu)/kT\right)} , \qquad (14)$$
$$E_{\rm e} = C \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} \, \mathrm{d}\varepsilon}{1 + \exp\left((\varepsilon - \mu)/kT\right)} .$$

В уравнениях (14) величина N_e — число электронов, *µ* — химический потенциал электронов. В МСЭ коэффициент $C = 4\pi (2m)^{3/2} V/h^3$, где m — масса электрона, V — объём металла, h — постоянная Планка. Эти уравнения обычно хорошо выполняются для простых жидких металлов, структура которых изотропна. Задавая $N_{\rm e}$, объём V и температуру T, можно найти из первого уравнения величину µ, а потом из второго уравнения энергию электронов E_e. При невысоких температурах из уравнений (14) получается известное решение Зоммерфельда. Обычно при расчётах используют не саму величину E_{e} , а её инкремент $E_{eT}(T) = E_{e}(T) - E_{e}$ (298 K), который при T = 298 К обращается в нуль. На рисунке 4 приведены графики зависимости теплоёмкости электронов в алюминии, рассчитанные по выражениям (14) и по формуле Зоммерфельда для теплоёмкости электронного газа $C_{\rm eT} = \beta T$. Результаты этих расчётов хорошо согласуются при невысоких температурах, но при T > 10000 К линейная зависимость заметно завышает теплоёмкость.

3.2. Тепловой вклад электронов в давление

Кроме тепловых вкладов электронов в энергию, существенную роль может играть их вклад в давление. Давление электронов p_{eT} рассчитывается обычно по уравнению $p_{eT}V = \gamma_e E_{eT}$ (V — объём металла). Поведение электронного коэффициента Грюнайзена γ_e обсуждалось в литературе неоднократно. В модели свободных электронов $\gamma_e = 2/3$ [61]. В случае реальных металлов величину электронного коэффициента Грюнайзена γ_e можно рассчитать квантово-механически. Для невзаимодействующих электронов $0 < \gamma_e < 2/3$. Случаи более сложного поведения электронов рассмотрены в [62]. Расчёты электронного давления для Al, Au, Cu, K, Ni, Ta, Ti, W проведены, например, в [59, 63, 64], в частности для случая сверхскоростного лазерного нагрева металла. Для использования в МД-моделировании требуется

например, в [7] для урана. При использовании результатов ударного сжатия для подбора потенциала ЕАМ давление и энергию электронного газа следует предварительно вычесть из данных опыта. После построения модели металла эти давление и энергию следует опять добавить к свойствам модели. Учёт электронных вкладов приводит к увеличению теплоёмкости моделей. В результате расчётная температура на адиабате уменьшается, соответственно уменьшается тепловое давление. При известном (зависящем от V_x) суммарном давлении на адиабате увеличивается давление, обусловленное межчастичными силами. Поэтому должно увеличиться и давление на изотерме 298 К. Наоборот, если рассчитывать УА с помощью потенциала, найденного по форме изотермы давления при 298 К, то при учёте тепловых вкладов электронов расчётное давление на УА понижается. Эти выводы можно сформулировать в виде правила: "При включении тепловых поправок электронов разность Δp расчётных давлений на VA и на изотерме 298 К уменьшается".

В заключение этого раздела заметим, что межчастичный потенциал в реальности может зависеть от температуры. Простейший пример — вещества, аналогичные кремнию, у которых при плавлении меняется тип связи. Поэтому здесь один и тот же межчастичный потенциал не может описать поведение кристаллической и жидкой фаз одновременно. Другой пример — обычные металлы, у которых при нагревании до высоких температур меняется электронная структура. Мерой таких изменений может быть поведение числа делокализованных электронов, которое можно анализировать квантово-механическими методами. В случае простого металла — алюминия — число делокализованных (свободных) электронов остаётся равным 3 даже при нагревании до 10⁵ К. Однако в случае золота оно увеличивается от 2,4 при 0 К до 4,25 при 10⁵ К, а в случае никеля от 1,4 при 0 К до 2,9 при 10⁵ К [59]. Очевидно, при этом уменьшается число локализованных электронов, определяющее эффективный размер иона, и соответственно должен измениться межчастичный потенциал. При рассмотренных алгоритмах обработки ударных данных эти изменения будут зачислены в разряд тепловых вкладов электронов, что, конечно, не соответствует их реальной природе. Указанные эффекты должны естественным образом проявиться при построении моделей методом ab initio.

Трудности, возникающие при использовании потенциалов, зависящих явно от плотности/температуры, обсуждаются, например, в [65].

3.3. Расчёт потенциала модели погружённого атома по данным статического сжатия

В разделе 2 упоминалось, что для ряда металлов проведены расчёты зависимости степени сжатия от давления при температуре ~ 298 К. Такие опыты проводятся в специальных алмазных ячейках с использованием лазерного и/или синхротронного излучения [27–36]. Обычно нахождение параметров потенциала ЕАМ проводится путём подбора, а критерием результатов является близость расчётных давлений к полученным экспериментально.

3.4. Использование данных метода *ab initio* для выбора потенциала модели погружённого атома

Другой способ подбора потенциала ЕАМ заключается в квантово-механических расчётах с использованием теоремы Гельмана – Фейнмана и программных средств типа Potfit [66]. Создаётся набор некристаллических моделей данного металла (построенных неважно с каким потенциалом), рассчитываются межчастичные силы квантовомеханически и подбирается такая форма потенциала EAM, которая могла бы хорошо аппроксимировать эти силы. При этом очень полезно включить в набор пробных моделей жидкую фазу [67, 68]; тогда потенциал EAM окажется подходящим и для жидкости. Работ такого типа немного, и точность описанного метода пока ещё не проанализирована должным образом.

Указанный метод имеет свои ограничения. Расчёты энергии металлов методом *ab initio* имеют невысокую точность, так как изменения энергии на химическом уровне (~ 1 эВ на атом) на порядки меньше изменений при "раздевании" атома до состояния "голого" иона (во всеэлектронном варианте расчёта) или до предвалентных оболочек. Например, при учёте в процедуре *ab initio* шести внешних электронов атома железа сумма энергий ионизации до состояния Fe⁺⁶ равна $\Delta E = 284, 33$ эВ на атом, так что теплота сублимации железа 4,30 эВ на атом составляет всего 1,5 % от энергии ионизации ΔE . Ошибка расчётов энергии методом *ab initio* составляет обычно $(5-10) \times 10^{-3}$ зВ на атом [69]. При расчёте теплоёмкости на базе 100 К такая ошибка даёт ошибку теплоёмкости порядка 50–100 Дж моль⁻¹ K⁻¹, т.е. слишком велика.

Более высокую точность можно, видимо, получить методом *ab initio* при расчётах давления, коэффициентов диффузии и парной корреляционной функции. В таблице 2 приведены данные для четырёх металлов в условиях ударного сжатия. В расчётах методом *ab initio* был использован пакет SIESTA. Расхождения для давления по отношению к данным ЕАМ составляют 15–50 % и при-

Таблица 2. Сравнение данных, полученных методами EAM и *ab initio*

| Металл | . 3 | тк | Ν | | Число шагов | | <i>р</i> , ГПа | | $D 	imes 10^5$, см $^2 	ext{ c}^{-1}$ | | |
|---|--|------|------|-----------|-------------|-----------|----------------|-----------|--|-----------|--|
| Металл | $d, \Gamma \mathrm{CM}^{-3}$ | Т, К | EAM | Ab initio | EAM | Ab initio | EAM | Ab initio | EAM | Ab initio | |
| Ni | 13,655 | 4450 | 2048 | 473 | 5000 | 59 | 281,0 | 332,0 | 6,02 | 5,50 | |
| Na | 2,689 | 4000 | 2000 | 432 | 5000 | 1148 | 70,0 | 43,9 | 75,0 | 64,8 | |
| Fe | 12,961 | 6000 | 2000 | 432 | 5000 | 26 | 300,0 | 341,5 | 6,30 | 10,9 | |
| Bi 17,885 10000 2000 432 5000 109 100,7 146,0 12,8 11,9 | | | | | | | | | | | |
| Примечание | <i>Примечание. d</i> — плотность, <i>N</i> — число атомов модели, <i>D</i> — коэффициент самодиффузии. | | | | | | | | | | |

мерно столько же для коэффициента самодиффузии. Лучшее согласие с методом EAM и с опытом получается при использовании более точных программ метода *ab initio* (в частности, VASP). Например, обобщённое градиентное приближение в теории функционала плотности позволяет получить для железа и никеля расхождения по давлению между расчётом и опытом порядка 10–15 ГПа [23]. Однако и такие расхождения слишком велики для того, чтобы считать расчётные данные реперными при подгонке потенциала EAM.

4. Анализ согласованности данных для тандемов изотерма 298 К-ударная адиабата

При анализе адекватности потенциала весьма информативным оказывается сравнение расчётных уравнений состояния, полученных с использованием статических и ударных данных, определённых экспериментально в широких интервалах температуры и давления. Если принять, что эти данные имеют достаточно высокую точность (иначе обсуждать было бы нечего), то расчётный потенциал ЕАМ должен продемонстрировать их хорошую согласованность. Совокупность статических и ударных данных для конкретного металла будем называть тандемом.

Рассмотрим эту проблему на примерах тандемов калия, рубидия, алюминия, железа, никеля и олова. Калий и рубидий — щелочные металлы с высокой сжимаемостью, алюминий — простой непереходный металл, железо и никель — переходные металлы, олово — популярный объект теории жидкостей. В случаях K, Rb, Al можно использовать МСЭ (хотя и с оговорками), а в случае железа и никеля МСЭ не годится. Для краткости будем называть модели без учёта электронных вкладов моделями параметалла (параалюминий и т.д.). Заодно рассмотрим, как изменяются свойства моделей при полном отключении потенциала погружения ЕАМ. Это позволит выяснить сравнительную роль потенциала погружения $\Phi(\rho)$ и парного вклада $\varphi(r)$ в потенциал EAM. Модели с полным отключением потенциала погружения (т.е. с учётом только парного вклада $\varphi(r)$) будем называть моделями протометалла.

4.1. Тандем калия

Парный вклад в потенциал ЕАМ калия рассчитан в [70] согласно алгоритму Шоммерса [9] по форме парной корреляционной функции (ПКФ) жидкого калия вблизи точки плавления (температура $T_{\rm m}$). Он показан на рис. 5. Рассчитанные с этим потенциалом ПКФ жидкого калия вблизи $T_{\rm m}$ практически совпадают с дифракционными ПКФ [71] (рис. 6).

Для калия имеются экспериментальные данные как для статического, так и для ударного сжатия. Ударное сжатие калия было исследовано в [24, 25, 72], VA калия показана на рис. 7. Эти данные были использованы для расчёта потенциала ЕАМ калия с учётом тепловых вкладов электронов в энергию и давление по модели свободных электронов. Будем называть этот потенциал ЕАМ-1. Потенциал погружения в ЕАМ-1 показан на рис. 8. Потенциал ЕАМ калия, рассчитанный в [7, 73] с учётом электронных вкладов, очень хорошо описывает VA (см. рис. 7), причём среднеквадратичное отклонение (СКО) расчётного давления от фактического (4-я и 2-я колонки табл. 3) составляет всего 0,31 ГПа.



Рис. 5. Парный вклад в потенциал ЕАМ калия [70].



Рис. 6. Парные корреляционные функции калия при нормальном давлении. *1* — 343 К, *2* — 473 К. Штриховые линии — дифракционные данные [71], маркеры — метод МД.



Рис. 7. Ударные адиабаты калия. 1 — эксперимент [25, 72], 2 — потенциал EAM-1 [7, 73], 3 — потенциал EAM-2 и $\gamma_e = 2/3$, 4 — потенциал EAM-2 и $\gamma_e = 0$.

Сжимаемость калия при 298 К исследована также методом статического сжатия в алмазных ячейках в интервале 29–51 ГПа [75]. Эти данные описываются уравнением (8) при значениях параметров $V_{00} = 36,614$ см³ моль⁻¹, $K_0 = 8,8$ ГПа, $K_1 = 3,1, m=5, n=3$. Они приведены в 5-й колонке табл. 3. В 6-й колонке показаны значения давления моделей калия с потенциалом EAM-1 при 298 К. В 7-й колонке показаны значения холодного давления калия при 298 К, рассчитанные по данным ударного сжатия стандартным методом (см. раздел 2.5) без учёта тепловых вкладов электронов [72].

Как видно из табл. 3, расчёт с потенциалом EAM-1 приводит к заниженным значениям холодного давления

| | | Ударное сжатие | | Холодное давление <i>p</i> ₂₉₈ , ГПа | | | | | | |
|--------------------|---|----------------------|----------------------------|---|-------|-------------|--|--|--|--|
| $Z = V_0/V$ | Опыт <i>р</i> _{Нид} , ГПа | EAM- | 1 [7, 73] | 0 | 54344 | Стандартный | | | | |
| | [25, 72] | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug}, \Gamma \Pi a$ | Опыт [75] | EAM-I | метод [72] | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | |
| 1,6 | 4,1 | 826 | 3,9 | 3,30 | 3,07 | 3,75 | | | | |
| 1,8 | 6,7 | 1448 | 6,6 | 5,81 | 4,86 | 5,76 | | | | |
| 2,0 | 10,0 | 2601 | 10,0 | 8,78 | 7,44 | 8,14 | | | | |
| 2,2 | 14,2 | 4478 | 14,4 | 12,2 | 10,60 | 10,89 | | | | |
| 2,4 | 19,9 | 7273 | 20,0 | 16,1 | 13,78 | 14,01 | | | | |
| 2,6 | 27,3 | 11180 | 27,2 | 20,4 | 16,58 | 17,5 | | | | |
| 2,8 | 36,8 | 16393 | 36,5 | 25,2 | 19,20 | 21,4 | | | | |
| 3,0 | 48,9 | 23106 | 48,4 | 30,4 | 21,81 | 25,6 | | | | |
| 3,2 | 63,8 | 31511 | 63,6 | 36,0 | 24,47 | 30,1 | | | | |
| 3,4 | 82,1 | 41804 | 82,8 | 42,1 | 27,07 | 35,0 | | | | |
| Примечание, рния – | Примечание, рыуд — давление на ударной адиабате, <i>Т</i> _{нуд} — температура на адиабате, <i>р</i> ₂₀₈ — давление при 298 К. | | | | | | | | | |

Таблица 3. Свойства моделей ОЦК-калия. Потенциал EAM-1. $V_0 = 45,46 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [74]

по сравнению со статическими данными как при моделировании методом МД с потенциалом ЕАМ-1, так и при использовании стандартного метода без учёта тепловых вкладов электронов (см. раздел 2.5). Расхождения по давлению достигают здесь ~ 15 ГПа, а СКО между числами в колонках 5 и 6 составляет 7,03 ГПа. При давлении выше 10 ГПа они могут быть связаны отчасти с различием структур модели (ОЦК — объёмно-центрированная кубическая) и реального калия (ОЦК или тетрагональная ОЦТ) [76]. Однако давление моделей мало зависит от структуры. Например, при температуре 298 К и Z = 2,50давление ОЦК-модели калия равно 15,49 ГПа, а давление ГЦК-модели (гранецентрированная кубическая) с той же плотностью 15,86 ГПа. Поэтому улучшить согласие с опытом по холодному давлению можно было бы путём изменения способа учёта электронных вкладов. Отмена этого учёта в случае потенциала ЕАМ-1 приведёт к дополнительному уменьшению холодного давления и увеличению расхождения с данными статического сжатия.

Возьмём теперь за основу данные статического сжатия. В работе [70] уже был рассчитан потенциал погружения ЕАМ по данным статического сжатия калия [75]. Здесь он дополнительно откорректирован, и уточнены оптимальные параметры потенциала $\rho_6 = 1,15$, $\rho_7 = 2,90$, $c_7 = 0,052$, $c_8 = 0,012$, m = 2,00, n = 1,50, вдобавок к остальным параметрам, указанным в [7]. Назовём этот потенциал ЕАМ-2. Из таблицы 4 видно, что он очень хорошо описывает реальную изотерму давления калия при 298 К (колонки 2 и 3, СКО между ними равно 0,35 ГПа). Потенциал погружения калия в случае ЕАМ-2 также показан на рис. 8.

Проведём расчёт УА калия, используя потенциал EAM-2 и упомянутый выше графический метод, причём как с учётом, так и без учёта электронных поправок. Результаты этого расчёта без учёта электронных поправок, т.е. для паракалия, даны в табл. 4. Расчётные давления $p_{\rm Hug}$ паракалия (6-я колонка) сильно завышены по отношению к реальным (4-я колонка). Также завышены и расчётные температуры. Таким образом, потенциал EAM-2 без корректировки непригоден для расчётов УА, так что без учёта электронных вкладов здесь обойтись нельзя.

Во втором варианте расчёта проведём учёт тепловых вкладов электронов. Примем, что вклад в энергию опи-



Рис. 8. Потенциалы погружения калия. 1 — в EAM-1 [7], 2 — в EAM-2.

сывается моделью свободных электронов, т.е. уравнениями (14). При использовании графического метода нетрудно провести требуемый учёт, добавляя энергию и давление электронов к величинам, полученным при построении модели. В таблице 4 приведены результаты расчётов при двух значениях электронного коэффициента Грюнайзена: $\gamma_e = 2/3$ (как в модели свободных электронов) и $\gamma_e = 0$ (т.е. без учёта вклада электронов в давление). Давление на УА моделей паракалия всюду выше, чем на реальной УА калия. Переход от паракалия к варианту с $\gamma_{\rm e} = 2/3$ приводит к понижению давления на УА, а при варианте $\gamma_{\rm e} = 0$ давление на УА дополнительно снижается (колонки 6, 8 и 12 в табл. 4). Сравнение УА, полученных с различными межчастичными потенциалами, дано на рис. 7. Последний вариант наиболее приемлем (СКО = 1,96).

Итак, если считать экспериментальные данные по статическому и ударному сжатию точными и предполагать полную адекватность формы потенциала EAM, то наилучшие результаты при моделировании тандема калия даёт учёт теплового электронного вклада в энергию по модели свободных электронов и неучёт теплового вклада электронов в давление (т.е. $\gamma_e = 0$).

Оценим степень согласованности экспериментальных данных статического и ударного сжатия калия. При этом следует учитывать, что экспериментальные статические данные получены до давления 42 ГПа, а ударные — до 82 ГПа. Потенциал ЕАМ-1 воспроизводит реальную УА с СКО давления $D_{\text{Hug}} = 0,31$ ГПа. Потенциал ЕАМ-2

| | | | | | Y | Ударная ади | набата, поте | нциал ЕАМ | [-2 | | |
|-----|------------|-------|---------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Z | $p_{298},$ | I IIa | Опыт | Пара | калий | | $\gamma_e =$ | = 2/3 | | $\gamma_{e} = 0$ | |
| | Опыт [75] | EAM-2 | $p_{\rm Hug}, 111a$ [25, 72] | $T_{ m Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | $T_{ m Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | <i>р</i> _{еТ} , ГПа | $E_{ m eT},$ кДж моль $^{-1}$ | $T_{ m Hug}, { m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1,6 | 3,30 | 3,18 | 4,1 | 909 | 4,19 | 891 | 4,18 | 0,01 | 0,55 | 886 | 4,17 |
| 1,8 | 5,81 | 5,42 | 6,7 | | | | | | | | |
| 2,0 | 8,78 | 8,71 | 10,0 | 4090 | 12,2 | 3769 | 12,1 | 0,22 | 7,66 | 4090 | 11,81 |
| 2,2 | 12,2 | 12,5 | 14,2 | | | | | | | | |
| 2,4 | 16,1 | 16,8 | 19,9 | 12880 | 26,4 | 12189 | 26,1 | 1,58 | 44,91 | 8829 | 23,52 |
| 2,6 | 20,4 | 20,9 | 27,3 | 25690 | 40,4 | _ | | | | | |
| 2,8 | 25,2 | 25,2 | 36,8 | 36945 | 54,6 | 24490 | 53,0 | 7,20 | 175,4 | 17658 | 40,9 |
| 3,0 | 30,4 | 30,1 | 48,9 | >45000 | ? | | | | | | |
| 3,2 | 36,0 | 35,8 | 63,8 | > 90000 | ? | ~ 45000 | >90 | >18 | > 380 | 31788 | 66,1 |

Таблица 4. Свойства моделей ОЦК-калия при 298 К и на УА. Потенциал ЕАМ-2. $V_0 = 45,46 \text{ см}^3$ моль⁻¹, p_{eT} и E_{eT} — электронные вклады

Таблица 5. Сравнение моделей калия на УА и при 298 К. $\Delta p = p_{\text{Hug}} - p_{298}$

| Потенциал | | УА при | Z = 3,2 | | | ОЦК | Жидкость при $T_{\rm m}$ и $p\approx 0$ | | |
|-------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|--|---|--------------------------------|--|
| | $p_{\rm Hug},$ ГПа | <i>p</i> ₂₉₈ , ГПа | Δp , ΓΠα | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | d_{298}^{0} , г см ⁻³ | E_{298}^{0} , кДж моль ⁻¹ | $d_{\rm m}$, г см $^{-3}$ | $E_{\rm m}$, кДж моль $^{-1}$ | |
| Опыт | 63,3 | 36,0 | 27,3 | — | 0,860 | -82,8 | 0,8293 | -78,5 | |
| EAM-1 | 63,9 | 24,5 | 39,4 | 31510 | 0,8258 | -82,06 | 0,8226 | -80,84 | |
| ЕАМ-2, паракалий | - | 35,8 | | > 90000 | 0,8280 | -82,00 | 0,8245 | -80,84 | |
| EAM-2, $\gamma_e = 2/3$ | > 90 | 35,8 | | > 45000 | 0,8280 | -82,00 | 0,8245 | -80,84 | |
| EAM-2, $\gamma_e = 0$ | 66,1 | 35,8 | 30,3 | 31790 | 0,8280 | -82,00 | 0,8245 | -80,84 | |

воспроизводит изотерму 298 К с $D_{cold} = 0,35$ ГПа. Небольшие величины D_{Hug} и D_{cold} характеризуют качество подгонки потенциалов ЕАМ по экспериментальным данным. Однако СКО расчётного холодного давления с потенциалом ЕАМ-1 (см. табл. 3) от фактического давления на изотерме 298 К равно $\Delta_{cold} = 7,03$ ГПа. Соответственно $\Delta_{\text{Hug}} = 1,96$ при $\gamma_{\text{e}} = 0$ и 8,74 при $\gamma_{\text{e}} = 2/3$. Высокие значения $\varDelta_{\rm cold}$ и $\varDelta_{\rm Hug}$ при $\gamma_{\rm e}=2/3$ характеризуют отклонение свойств моделей калия от свойств реального калия. Небольшое значение \varDelta_{Hug} при $\gamma_{\text{e}} = 0$ означает согласованность экспериментальных данных и приемлемую адекватность формы потенциала EAM-2 при $\gamma_e = 0.$ Отметим, что при $\gamma_e = 2/3$ получается $\varDelta_{cold} \approx \varDelta_{Hug}$. В таблице 5 дано сравнение свойств моделей калия на ударной адиабате и при 298 К, построенных с различными потенциалами ЕАМ. Мы видим, что вариант ЕАМ-2 с условием $\gamma_e = 0$ позволяет получить хорошее согласие с опытом во всех рассмотренных состояниях.

Таким образом, потенциал EAM-2 с корректировкой позволяет в принципе правильно предсказать свойства калия одновременно и на УА, и на изотерме 298 К.

В работе [77] были проведены расчёты изотерм давления Li, Na и K при 298 K псевдопотенциальным методом до давления 10 ГПа (с псевдопотенциалами Хейне – Абаренкова). Параметры псевдопотенциалов подгонялись по форме этих изотерм. В итоге удалось получить хорошее согласие с опытом не только для кристаллических, но и для жидких металлов вблизи от точек плавления. Теория предсказывает максимум линии плавления калия при 520 К и 5,5 ГПа. Расчётное давление на ударной адиабате лития завышено по отношению к реальным данным, занижено для натрия и согласуется с опытом для калия. Учёт/неучёт электронных вкладов мало влияет на расчётное давление на УА калия, в соответствии с данными табл. 4.

4.2. Тандем рубидия

Парный вклад в потенциал ЕАМ рубидия рассчитан в [73, 78] в соответствии с алгоритмом Шоммерса [9] по форме парной корреляционной функции жидкого рубидия. Он показан на рис. 9. Парный вклад обеспечивает очень хорошее согласие с дифракционными ПКФ жидкого рубидия вблизи точки плавления (рис. 10).

В случае рубидия имеются экспериментальные данные и для статического, и для ударного сжатия. Ударное сжатие рубидия исследовано в [24, 25, 79] вплоть до давления 39 ГПа, при Z < 3,0. Эти данные были использованы в [8, 73] для расчёта потенциала EAM-1 рубидия с учётом тепловых вкладов электронов в энергию и давление



Рис. 9. Парный вклад в потенциал рубидия [73, 78].

2,6

2.8

3,0

3.2

3,4

24,2

39,7

11180

16393

10,8

13,2

15,7

18.5

21,4



Рис. 10. Парные корреляционные функции жидкого рубидия. *1* — 323 К, *2* — 473 К. Штриховые линии — дифракционные данные [71], маркеры — метод МД.

по модели свободных электронов. Параметры потенциала ЕАМ-1 приведены также в [7]. Он описывает давление вдоль адиабаты при Z < 3,0 со сравнительно небольшим средним отклонением 1,06 ГПа. Расчётные значения холодного давления моделей рубидия при 298 К, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ-1, приведены в табл. 6. Они довольно близки к фактическим [75], и СКО расчётных давлений при 298 К от статических данных при Z < 3,0 равно 3,34 ГПа. В 7-й колонке табл. 6 показаны значения холодного давления, полученные в [80] стандартным методом без учёта электронных вкладов. Они немного ниже найденных методом МД, и разница давлений (~ 5 ГПа при Z = 3,4) меньше, чем в случае калия.

Статические данные для рубидия были получены в [75] при давлениях до 20 ГПа. Данные описываются уравнением (8) при значениях параметров $V_{00} = 55,86 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $m = 5, n = 3, K_0 = 1,92 \text{ ГПа}, K_1 = 3,42$; они приведены в 5-й колонке табл. 6 и во 2-й колонке табл. 7. В случае рубидия МД-расчёт с применением EAM-1 (6-я колонка табл. 6) несколько завышает холодное давление по сравнению с данными статического сжатия. Здесь также надо отметить различие структур моделей (ОЦК) и реального рубидия (ГЦК или тетрагональная ОЦТ). Однако и здесь давление моделей мало зависит от структуры. В случае

Ударное сжатие Холодное давление p_{298} , ГПа Опыт EAM-1 [7, 73] Опыт Стандартный Ζ *р*_{Hug}, ГПа [75] EAM-1 метод [80] $p_{\text{Hug}}, \Gamma \Pi a$ T_{Hug}, K [25, 79] 1 2 3 4 5 6 7 1,6 826 1.8 2.08 2,42 2,3 1.8 4.69 1448 4.9 3.16 35 3.72 2,0 7,80 2601 7,9 4,44 5,41 5,0 2,2 10.6 4478 11.4 5,01 7,00 6,7 2.4 15.3 7273 16,5 7,58 8,84 8,7

25,5

41,4

9,45

11,51

13,76

16,21

18,82

11,09

13,91

17,22

21.33

26,44

Таблица 6. Свойства моделей ОЦК-рубидия на ударной адиабате и

при 298 К. Потенциал EAM-1. $V_0 = 55,86 \text{ см}^3$ моль

ОЦК-модели рубидия при 298 К и Z = 2,5 давление равно 9,96 ГПа, а в модели ГЦК 9,65 ГПа.

Аналогично случаю калия можно рассчитать потенциал EAM-2 рубидия по данным для изотермы 298 К [75]. Параметры потенциала EAM-2 такие же, как у потенциала EAM-1, за исключением новых значений: $\rho_6 = 1,15$, $\rho_7 = 3,70$, $c_7 = 0,022$, $c_8 = -0,003$, m = 2,0, n = 3,5. Расчётные значения давления ОЦК-рубидия с потенциалом EAM-2 на изотерме 298 К приведены в 3-й колонке табл. 7. Согласие этих данных с опытом (2-я колонка) очень хорошее (СКО равно всего 0,41 ГПа).

Как и в случае калия, были построены три серии моделей рубидия с потенциалом EAM-2: без учёта электронных вкладов (парарубидий), с учётом этих вкладов в модели свободных электронов ($\gamma_e = 2/3$) и с учётом вкладов только в энергию ($\gamma_e = 0$). По этим данным рассчитаны VA рубидия. Результаты расчётов приведены в табл. 7. Переход от реального металла к парарубидию сопровождается небольшим понижением давления на VA, а затем при учёте электронных вкладов давление на VA дополнительно убывает к варианту $\gamma_e = 2/3$ и потом ещё к $\gamma_e = 0$, как и в случае калия.

В случае парарубидия при Z = 2,8 вблизи температуры 30000 К коэффициент Грюнайзена $\gamma = 0,737$. Выбирая $\gamma_e = 0,667$, получаем $\gamma_e < \gamma$, и включение электронных

| | - | 200 16 | | | | Ударная ад | иабата, поте | енциал ЕАМ | 1-2 | | | |
|----------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|--|
| Ζ | Давление : ГІ | при 298 К, Па | Опыт р _{Нид} , ГПа | Парар | Парарубидий | | $\gamma_{\rm e}=2/3$ | | | | $\gamma_e = 0$ | |
| | Опыт [75] | EAM-2 | [25, 79] | $T_{\mathrm{Hug}},\mathrm{K}$ | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | <i>р</i> _{еТ} , ГПа | $E_{ m eT},$ кДж моль $^{-1}$ | $T_{ m Hug}, { m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 1,6 | 2,08 | 2,15 | | 512 | 2,19 | 507 | 2,20 | 0,003 | 0,12 | 493 | 2,19 | |
| 1,8 | 3,16 | 3,14 | 4,69 | | | | | | | | | |
| 2,0 | 4,44 | 4,28 | 7,80 | 2636 | 6,2 | 2249 | 6,1 | 0,076 | 3,20 | 2202 | 5,95 | |
| 2,2 | 5,01 | 5,94 | 10,6 | 6603 | 12,1 | 5478 | 11,8 | 0,444 | 16,93 | 4883 | 11,07 | |
| 2,4 | 7,58 | 7,57 | 15,3 | 11212 | 16,7 | 8252 | 15,7 | 0,98 | 34,4 | 7126 | 13,9 | |
| 2,6 | 9,45 | 9,74 | 24,2 | 18970 | 24,2 | 13309 | 23,2 | 2,42 | 77,9 | 10414 | 19,2 | |
| 2,8 | 11,51 | 11,81 | 39,7 | 31100 | 35,3 | 20320 | 33,5 | 4,74 | 141,9 | 17538 | 25,0 | |
| 3,0* | 13,76 | 14,16 | | _ | | | | _ | _ | | | |
| 3,2* | 16,21 | 16,75 | | > 70000 | ? | 45580 | 68,6 | 15,86 | 415,4 | 24520 | 39,2 | |
| 3,4* | 18,82 | 19,26 | — | ? | ? | — | — | — | — | — | — | |
| * Экстра | поляция. | | | | | | | | | | | |

Таблица 7. Свойства моделей ОЦК-рубидия при 298 К и расчёты УА. Потенциал ЕАМ-2. $V_0 = 55,86$ см³ моль⁻¹

| | | Z = | = 2,8 | | 29 | 8 K | Жидкость при $T_{\rm m}$ и $p\approx 0$ | | |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|--|--|---|-------------------------------|--|
| Потенциал | р _{Нug} , ГПа | <i>р</i> ₂₉₈ , ГПа | <i>Δр</i> , ГПа | $T_{ m Hug},{ m K}$ | d ₂₉₈ , г см ⁻³ | $E_{298}^{0},$ кДж моль ⁻¹ | <i>d</i> _m , г см ⁻³ | $E_{\rm m},$ кДж моль $^{-1}$ | |
| Опыт | 39,7 | 11,5 | 28,2 | — | 1,530 | -74,7 | 1,4785 | -72,06 | |
| EAM-1 | 41,2 | 13,9 | 27,3 | 16393 | 1,528 | -75,23 | 1,483 | -72,49 | |
| ЕАМ-2, парарубидий | 35,3 | 11,8 | 23,5 | 31100 | 1,519 | -75,20 | 1,482 | -72,44 | |
| EAM-2, $\gamma_e = 2/3$ | 33,5 | 11,8 | 21,7 | 20320 | 1,519 | -75,20 | 1,482 | -72,44 | |
| EAM-2, $\gamma_e = 0$ | 25,0 | 11,8 | 13,2 | 17538 | 1,519 | -75,20 | 1,482 | -72,44 | |

Таблица 8. Сравнение моделей рубидия на УА и при 298 К

поправок приводит к понижению давления на УА в соответствии с данными табл. 7.

Оценим степень согласованности экспериментальных данных по статическому и ударному сжатию рубидия. При этом следует учитывать, что экспериментальные статические данные получены до давления 20 ГПа, а ударные — до 40 ГПа. Потенциал ЕАМ-1 воспроизводит ударную адиабату с СКО давления $D_{\text{Hug}} = 1,06$ ГПа. Потенциал ЕАМ-2 воспроизводит изотерму 298 К с СКО $D_{\rm cold} = 0,41 \ \Gamma \Pi a$. Как и в случае калия, величины $D_{\rm Hug}$ и $D_{\rm cold}$ невелики и характеризуют хорошую подгонку потенциалов ЕАМ. СКО расчётного холодного давления с потенциалом ЕАМ-1 от фактического давления на изотерме (6-я и 5-я колонки табл. 6) равно $\Delta_{cold} = 3,34$ ГПа. Стандартный метод даёт $\Delta_{cold} = 1,58$ ГПа. СКО расчётного давления на УА с потенциалом ЕАМ-2 и $\gamma_e = 2/3$ (см. табл. 7) от фактического давления на УА равно $\Delta_{Hug} =$ = 2,96 ГПа, а СКО при $\gamma_e = 0$ составляет $\Delta_{Hug} = 7,02$ ГПа. Относительно небольшое значение Δ_{Hug} при $\gamma_{\text{e}} = 2/3$ означает согласованность экспериментальных данных и приемлемую адекватность формы потенциала ЕАМ при $\gamma_e = 2/3$.

В таблице 8 дано сравнение свойств моделей рубидия на ударной адиабате и при 298 К, построенных с различными потенциалами ЕАМ. Мы видим, что варианты ЕАМ-1 (в МСЭ) и ЕАМ-2 (с условием $\gamma_e = 2/3$) позволяют получить неплохое согласие с опытом во всех рассмотренных состояниях.

Примеры калия и рубидия показывают, что без корректировки потенциалов ЕАМ не удаётся согласовать экспериментальные данные для статического и ударного сжатия. При использовании модели свободных электронов для расчёта электронных вкладов в энергию и давление можно достичь приближённого согласия. В случае калия наилучший результат достигается при использовании потенциала EAM-2 в варианте $\gamma_e = 0$, а в случае рубидия — при использовании потенциалов EAM-1 и EAM-2 с $\gamma_e = 2/3$.

4.3. Тандем алюминия

В случае алюминия имеются экспериментальные данные и для статического, и для ударного сжатия. Данные ударного сжатия компактного металла до давлений ~ 260 ГПа приведены в табл. 9 [24, 25, 81, 82]. Экспериментальные данные по статическому сжатию алюминия при давлениях до 125 ГПа неплохо описываются уравнением Берча-Мурнагана (7), где $Z = V_0/V$, $V_0 =$ = 9,807 см³ моль⁻¹, $K_0 = 84,93$ ГПа и $K_1 = 3,79$ [83, 84]. Они приведены в табл. 10.

Потенциал ЕАМ для ГЦК-алюминия был предложен во многих работах [2, 4, 7, 17, 85–92]. Электронные вклады в энергию и давление в этих работах не рассчитывали, т.е. в наших обозначениях моделировали параалюминий. В работе [92] при расчёте потенциала были использованы данные *ab initio*. Предложенный в [92] потенциал ЕАМ алюминия имеет несколько более крутую отталкивательную ветвь, чем реальный потенциал, и завышает давление на адиабате Гюгонио. Поэтому в [7, 8, 85] была рассчитана поправка к потенциалу [92]. Потенциал погруже-

| | | | Ударно | е сжатие | | | Холодное давление, 298 К, ГПа | | | | |
|---------------------|--|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|-------------|-------|-------------|--|
| Z | Опыт [2 | 4, 81, 82] | Пара-Al, I | EAM-1 [85] | EAM | [-2 [7] | Опыт | EAM-1 [85] | EAM-2 | Стандартный | |
| | T _{Hug} , K | $p_{\rm Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug}, { m K}$ | $p_{\rm Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{\rm Hug},$ ГПа | [83, 84] | при $T = 0$ | | метод [81] | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| 1,00 ^a | 298 | 0,0 | 298 | 0,23 | 298 | 0,23 | 0 | 0,03 | 0,26 | 0,0 | |
| 1,10 ^a | 348 | 8,8 | 325 | 10,45 | 325 | 10,48 | 9,7 | 10,8 | 10,35 | 7,8 | |
| 1,20 ^a | 488 | 20,8 | 425 | 21,86 | 405 | 21,76 | 21,9 | 19,1 | 19,86 | 19,7 | |
| 1,30 ^a | 818 | 37,2 | 830 | 35,3 | 843 | 35,68 | 36,6 | 31,9 | 31,85 | 34,5 | |
| 1,40 ^a | 1476 | 58,8 | 1590 | 58,5 | 1500 | 58,97 | 53,9 | 53,0 | 51,73 | 51,9 | |
| 1,50 ^a | 2640 | 86,6 | 2790 | 86,6 | 2619 | 88,26 | 73,9 | 81,1 | 78,77 | 72,7 | |
| 1,60 ^a | 4410 | 121,5 | 4590 | 118,6 | 3430 | 122,1 | 96,7 | 105,3 | 103,2 | 97,0 | |
| 1,70 | 6790 | 164,5 | 6130 | 160,7 | 5520 | 164,0 | 122,2 | 129,0 | 134,3 | 125,0 | |
| 1,75 | 8180 | 189,3 | 7850 | 186,7 | 6940 | 189,4 | 136,0 ^b | 139,4 | 149,0 | 140,0 | |
| 1,80 | 9670 | 216,5 | 9780 | 215,6 | 8580 | 218,21 | 150,5 ^b | 162,4 | 166,8 | 157,0 | |
| 1,8182 | | 226,9 ^b | 10600 | 227,6 | 9100 | 228,55 | | | | — | |
| 1,873 | | 260,6 ^b | 12510 | 260,8 | 10650 | 261,9 | _ | 173,4 | _ | | |
| ^а ГЦК-ст | ГЦК-структура, ^b интер/экстраполяция. | | | | | | | | | | |

Таблица 9. Свойства моделей пара-Al и Al на УА и при 298 К. Потенциалы EAM-1 и EAM-2. $V_0 = 9,993$ см³ моль⁻¹

| | Давление 1 | Давление при 298 К, | | Ударное сжатие, ЕАМ-3 | | | | | | | | |
|------------------------|--|---------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------------------|--|--|--|
| Z | Fila | | Опыт | Параал | юминий | $\gamma_{\rm e}=2/3$ | | $\gamma_{e}=0$ | | | | |
| | Опыт [83, 84] | EAM-3 | $p_{\text{Hug}}, 111a$ [81, 82] | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{\rm Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{\rm Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{\text{Hug}}, \Gamma \Pi a$ | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | |
| 1,00 ^a | 0 | 0,20 | 0,0 | 298 | 0,23 | 298 | 0,23 | 298 | 0 | | | |
| 1,10 ^a | 9,7 | 10,27 | 8,8 | 351 | 10,53 | 351 | 10,53 | 351 | 10,5 | | | |
| 1,20 ^a | 21,9 | 21,84 | 20,8 | 485 | 22,78 | 482 | 22,77 | 468 | 18,9 | | | |
| 1,30 ^a | 36,6 | 36,29 | 37,2 | 872 | 39,9 | 871 | 39,85 | 871 | 39,8 | | | |
| 1,40 ^a | 53,9 | 54,49 | 58,8 | 1811 | 63,8 | 1672 | 63,1 | 1679 | 63,2 | | | |
| 1,50 ^a | 73,9 | 75,23 | 86,6 | 2616 | 84,6 | 2497 | 84,3 | 2493 | 84,0 | | | |
| 1,60 ^a | 96,7 | 97,60 | 121,5 | 3820 | 111,5 | 3600 | 111,0 | 3587 | 110,4 | | | |
| 1,70 | 122,2 | 123,14 | 164,5 | 5405 | 148,2 | 5134 | 145,5 | 5120 | 144,6 | | | |
| 1,75 | 136,0 ^b | 135,68 | 189,3 | 6652 | 172,0 | 6193 | 166,6 | 6170 | 165 | | | |
| 1,80 | 150,5 ^b | 146,08 | 216,5 | 8659 | 204,3 | 7102 | 195,6 | 7107 | 194 | | | |
| ^а ГЦК-струк | ГШК-структура, ^b Экстраполяция. | | | | | | | | | | | |

Таблица 10. Свойства моделей алюминия при 298 К и расчёты УА. Потенциал ЕАМ-3

ния $\Phi(\rho)$ в работе [92] является гладкой функцией эффективной электронной плотности ρ и становится равным -2,6358 при $\rho \ge 1,20$. В [7, 8, 85] для потенциала погружения при $\rho \ge 1,20$ применили формулу

$$\Phi(\rho) = -2,6358 + a(\rho - 1,2)^{b}H(\rho - 1,2)$$
(15)

с оптимальными значениями параметров a = -1,301 и b = 2,500. Здесь функция Хевисайда H(z) = 1 при z > 0 и H(z) = 0 при $z \le 0$. С учётом этого потенциала (назовём его EAM-1) были рассчитаны давления на УА параалюминия. Расчётные давления показаны в 5-й колонке табл. 9. Они хорошо согласуются с опытом (3-я колонка, СКО расчётных давлений от измеренных равно 1,95 ГПа), что свидетельствует об адекватности потенциала EAM-1 для описания параалюминия.

Для выяснения роли электронных вкладов в [7] были проведены аналогичные расчёты потенциала погружения алюминия по данным ударного сжатия, но с учётом электронных вкладов в модели МСЭ (потенциал ЕАМ-2) по методу, описанному в [7, 8], с учётом $\gamma_e = 2/3$. Концентрацию коллективизированных электронов приняли равной 3 эл на атом. В этом случае поправка к потенциалу [92] имеет такой же вид (15), но со значением a = -0,900. Результаты расчётов с потенциалом ЕАМ-2 показаны в табл. 9 и на рис. 11. Они также хорошо согласуются с опытом (колонки 3 и 7, СКО = 1,12). Следовательно, потенциал ЕАМ-2 адекватен для описания алюминия с учётом тепловых вкладов электронов. При учёте этих вкладов расчётные температуры на адиабате T_{Hug} (колонка 6) заметно уменьшаются — примерно на 1000 К при Z = 1,800 (см. рис. 11).

На рисунке 12 и в табл. 9 показаны значения холодного давления, рассчитанные методом МД на моделях алюминия с потенциалами EAM-1 и EAM-2, а также вычисленные стандартным методом [81]. Все расчёты, использующие ударные данные, завышают холодное давление по отношению к статическим данным. При учёте электронных вкладов расчётное холодное давление увеличивается.

Мы рассчитали потенциал (EAM-3), который наилучшим образом описывает статические данные алюминия при 298 К. Этот потенциал имеет такой же вид, как и EAM-1, но с немного другой поправкой:

$$\Phi(\rho) = -2,6358 + a(\rho - 1,36)^{b}H(\rho - 1,36), \qquad (16)$$



Рис. 11. Температура на ударных адиабатах алюминия. *1* — потенциал EAM-1, *2* — потенциал EAM-2 с учётом вкладов электронов, *3* — потенциал EAM-3 без учёта вкладов электронов, *4* — потенциал EAM-3 с учётом вкладов электронов, *5* — стандартный расчёт [81].



Рис. 12. Холодное давление алюминия. *1* — параалюминий [85], *2* — модели алюминия с учётом электронных вкладов [7], *3* — стандартный расчёт по данным ударного сжатия без учёта электронных вкладов [81], *4* — статическое сжатие (уравнение Берча – Мурнагана (7)).

с оптимальными значениями параметров a = -1,600 и b = 1,700. Степень согласия расчётного холодного давления со статическими данными [83, 84] видна из табл. 10 (колонки 2 и 3). СКО между расчётными и опытными данными равно 0,73 ГПа.

Используя потенциал EAM-3, можно рассчитать описанным выше графическим методом соответствующую УА. Результаты этих расчётов показаны в табл. 10. Расчё-

| Потенциал | | Z = | = 1,7 | | Г | ГЦК, 298 К | Жидкость при $T_{ m m}$ и $p \approx 0$ | | |
|-------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|--|---|--------------------------------|--|
| | $p_{\rm Hug},$ ГПа | <i>p</i> ₂₉₈ , ГПа | Δp , ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | d_{298}^{0} , г см ⁻³ | E_{298}^{0} , кДж моль ⁻¹ | $d_{\rm m}$, г см ⁻³ | $E_{\rm m}$, кДж моль $^{-1}$ | |
| Опыт | 164,5 | 122,2 | 42,3 | 6790 | 2,700 | -323,8 | 2,377 | -295,0 | |
| EAM-1 | 160,7 | 132,9 | 27,8 | 6130 | 2,701 | -316,8 | 2,349 | -288,45 | |
| EAM-2 | 164,0 | 134,3 | 29,7 | 5520 | 2,693 | -316,8 | 2,350 | -288,54 | |
| ЕАМ-2, параалюминий | 148,2 | 123,1 | 25,1 | 5405 | 2,693 | -316,80 | 2,350 | -288,53 | |
| EAM-3, $\gamma_e = 2/3$ | 145,5 | 123,1 | 22,4 | 5134 | 2,693 | -316,80 | 2,350 | -288,53 | |
| EAM-3, $\gamma_e = 0$ | 144,6 | 123,1 | 21,5 | 5120 | 2,693 | -316,80 | 2,350 | -288,53 | |
| [17] | 187,1 | 137,5 | 49,6 | 7451 | 2,642 | -310,14 | 2,313 | -283,9 | |

Таблица 11. Сравнение моделей алюминия на УА и при 298 К

ты, использующие статические данные, занижают давление на ударной адиабате по отношению к фактическим значениям. Величина этого занижения при Z > 1,5 составляет 10-12 %.

Эти расчёты можно провести также с учётом тепловых вкладов электронов в энергию и давление. Результаты расчётов приведены в табл. 10. Учёт тепловых вкладов электронов в энергию и давление для случая $\gamma_e = 2/3$ дополнительно понижает расчётную УА, однако этот эффект невелик. Более заметно электронные вклады влияют на температуру. При учёте электронных вкладов температура при Z = 1,8 дополнительно снижается на 1500 К, т.е. примерно на 17 %. На рисунке 11 показаны расчётные температуры на ударной адиабате алюминия при использовании различных вариантов потенциала. Наивысшие значения температуры получаются при стандартном расчёте без учёта электронных вкладов [81]. Минимальные температуры получаются при использовании потенциала ЕАМ-3 с учётом электронных вкладов. Разница между этими данными при Z = 1,8 составляет ~ 30 %.

Оценим степень согласованности экспериментальных данных о статическом и ударном сжатии алюминия. При этом следует учитывать, что экспериментальные статические данные получены до давления 125 ГПа, а ударныедо 260 ГПа. Потенциалы ЕАМ-1 (без учёта электронных вкладов) и EAM-2 (с их учётом, при $\gamma_e = 2/3$) найдены по форме УА алюминия, а ЕАМ-3 рассчитан по форме изотермы сжатия при 298 К. Как видно из табл. 9, 10, расчётные потенциалы ЕАМ достаточно адекватны в области своего определения. Однако при сравнении расчётного холодного давления с потенциалом ЕАМ-1 и фактических данных на изотерме 298 К (табл. 9, 9-я и 8-я колонки, $p \leq 125$ ГПа) СКО равно $\Delta_{cold} = 5,05$ ГПа, и при $p = 125 \Gamma \Pi a$ потенциал EAM-1 даёт ошибку 5,6 %. В случае потенциала EAM-2 получается $\Delta_{cold} = 5,53$ ГПа. Стандартный метод [81] (без учёта электронных вкладов) даёт СКО $\Delta_{cold} = 1,82$ ГПа. Таким образом, учёт электронных вкладов относительно слабо влияет на холодное давление алюминия.

С другой стороны, расчёт УА алюминия с помощью потенциала ЕАМ-3 приводит к СКО между расчётным и фактическим давлениями на УА (при $p \leq 125$ ГПа) $\Delta_{\text{Hug}} = 7,15$ ГПа в случае параалюминия, $\Delta_{\text{Hug}} = 7,98$ ГПа с потенциалом ЕАМ-3 и $\gamma_e = 2/3$, и $\Delta_{\text{Hug}} = 8,36$ ГПа в случае $\gamma_e = 0.3$ десь расчётные давления на УА занижены по отношению к реальным данным при Z > 1,5, причём учёт/неучёт электронных вкладов мало влияет на резуль-

таты. Как и в случае калия и рубидия, величины $\Delta_{\rm cold}$ и $\Delta_{\rm Hug}$ близки.

Анализ данных табл. 9–11 показывает, что наилучшее (но довольно умеренное) согласие с опытом для давлений на УА и при 298 К получается с потенциалом ЕАМ-1. Возможно, это согласие можно ещё улучшить, подобрав потенциал ЕАМ иной формы.

4.4. Тандем железа

Для железа имеются экспериментальные результаты и для статического, и для ударного сжатия. Для анализа ударного сжатия ниже использованы данные работ [25, 42, 43, 45, 81, 93]. В таблице 12 приведено давление реального железа на основной ударной адиабате (колонка 2). Статическое сжатие железа в алмазных ячейках было проведено в [35] при давлениях до 360 ГПа, а также в [22, 23, 94] при давлениях до 200 ГПа. Уравнение состояния (8) для реального ГПУ-железа (ГПУ — гексагональная плотноупакованная структура) хорошо выполняется при 298 К при выборе параметров: V₀₀ = = 6,73 см³ моль⁻¹, m=2, n=1, $K_0=160,2$ ГПа, $K_1=5,82$ [35]. Это уравнение справедливо при давлениях до 300 ГПа и более (см. 5-ю колонку табл. 12). В [22] предложены другие параметры: $V_{00} = 7,08 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $m = 2, n = 1, K_0 = 165 \ \Gamma \Pi a, K_1 = 5,47.$

Для описания свойств железа было предложено немало потенциалов EAM [2, 5, 14, 55, 68]. В [14, 55] был применён потенциал (2) с параметрами: $\varepsilon = 0,0173$ эВ, C = 24,939, a = 3,4714 Å, m = 4,788, n = 8,137.

Для дальнейших расчётов мы использовали потенциал EAM-2 железа, рассчитанный по форме VA без учёта электронных вкладов (т.е. потенциал паражелеза) [7,95]. В этом потенциале функция $\Phi(\rho)$ железа из работы [68] кусочно-непрерывно продлена в область высоких значений эффективной электронной плотности ρ по формуле

$$\Phi_i(\rho) = a_i + b_i(\rho - \rho_i) + c_i(\rho - \rho_i)^{q_i}$$
при $\rho_i < \rho < \rho_{i+1}$.
(17)

Здесь приняты следующие значения параметров:

| Интервал ρ | $ ho_i$ | a_i | b_i | c_i | q_i |
|-----------------|---------|-----------|-----------|----------|-------|
| 38,0-60,0 | 38,0 | -6,675404 | -0,108005 | 0,00275 | 1,73 |
| > 60,0 | 60,0 | -8,473783 | -0,062574 | -0,00020 | 1,80 |

| | Ударное | е сжатие | | Холодное дал 298 К, ГІ | вление, Па | Ударное сжатие, EAM-2el [7] | | | |
|-----|------------------------------------|----------------------|-------------------|---------------------------|---------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| Z | Опыт <i>р</i> _{Hug} , ГПа | EAM- | 2 [7, 95] | Опыт | EAM-2 [7] | $T_{\rm Hug}, {\rm K}$ | $E_{\rm eT}$, | <i>p</i> _{eT} , ГПа | γ _e |
| | [25, 42, 43, 45, 81, 93] | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | [22, 23, 35, 94, 96] | | | кДж моль | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1,0 | 0 | 298 | 0 | 0 | 0,91 | 298 | 0 | 0 | |
| 1,1 | 14,0 | 430 | 14,3 | 9,7 | 14,8 | 330 | 0,10 | | |
| 1,2 | 35,1 | 580 | 36,1 | 31,8 | 30,6 | 417 | 0,38 | 0,17 | — |
| 1,3 | 68,6 | 953 | 69,1 | 62,1 | 49,2 | 937 | 3,38 | 2,58 | — |
| 1,4 | 118,3 | 1946 | 117,7 | 101,3 | 82,1 | 1930 | 12,53 | 5,24 | 2,12 |
| 1,5 | 188,1 | 4070 | 186,4 | 150,2 | 140,3 | 3534 | 31,05 | 11,5 | 1,75 |
| 1,6 | 281,7 | 7930 | 279,6 | 209,4 | 221,3 | 6116 | 67,79 | 20,9 | 1,37 |
| 1,7 | 403,1 | 14250 | 401,9 | 279,5 | 307,9 | 10012 | 143,9 | 38,0 | 1,10 |
| 1,8 | 555,9 | 23840 | 557,6 | 361,0 | 375,4 | 15655 | 268,3 | 62,6 | 0,92 |

Таблица 12. Свойства моделей ГЦК-паражелеза с потенциалом ЕАМ-2 [7, 95] на УА и при 298 К, а также с потенциалом ЕАМ-2еl [7] на УА. $V_0 = 7,093$ см³ моль⁻¹

Реальное железо при высоких давлениях имеет структуру ГПУ, но для моделирования можно выбрать структуру ГЦК, технически более подходящую для метода МД, поскольку свойства моделей ГЦК и ГПУ довольно близки. Свойства моделей ГЦК паражелеза на УА, построенных с потенциалом ЕАМ-2 и с параметрами из (17), приведены в табл. 12 (3-я и 4-я колонки). Сопоставляя данные для реальной и расчётной адиабат, мы видим, что потенциал ЕАМ-2 довольно точно описывает поведение железа на УА, и СКО между расчётным и измеренным давлением (4-я и 2-я колонки) составляят всего 1,22 ГПа.

Однако при расчёте давлений ГЦК-паражелеза с потенциалом ЕАМ-2 при температуре 298 К получаются результаты, которые обнаруживают знакопеременные отклонения от измеренных в статическом эксперименте. Здесь СКО между расчётом и экспериментом (6-я и 5-я колонки) довольно велико: около 14 ГПа. В [42] по данным ударного сжатия была рассчитана стандартным методом (без учёта электронных вкладов) функция холодного давления при 0 К. При Z > 1,5 холодное давление ниже величин, представленных в табл. 12, на 30-60 ГПа, в том числе ниже статических данных [22, 23, 35, 94, 96] на 20-40 ГПа. Следовательно, при переходе от реальной УА к функции холодного давления без учёта электронных вкладов происходит значительное занижение давления. Как уже отмечалось, учёт тепловых вкладов электронов должен повышать холодное давление.

Итак, хорошее согласие расчётного давления с фактическим на УА при использовании потенциала ЕАМ-2 не обеспечивает согласия с опытом по холодному давлению (и, соответственно, по теплоёмкости и т.д.). Следует проверить, можно ли улучшить согласие включением электронных вкладов. В [7] была рассмотрена возможность использовать для описания моделей железа потенциал EAM-2, но добавить к полученным значениям энергии и давления моделей тепловые вклады электронов E_{eT} и p_{eT} . При каждом значении Z находили новую температуру на адиабате T_{Hug} самосогласованно из условия, что сумма энергии модели с потенциалом ЕАМ-2 и энергии электронов E_{eT} по [56, 57] при этом значении T_{Hug} равна фактической энергии на адиабате. Разность между фактическим давлением железа на адиабате и давлением модели считалась равной тепловому вкладу рет электронов в давление. Такой вариант описания железа будем называть EAM-2el.

Результаты этих расчётов приведены в табл. 12. При учёте электронных вкладов температура на адиабате существенно понижается (при Z = 1,8 — на 35%). Расчётные значения p_{eT} и E_{eT} позволяют найти электронный коэффициент Грюнайзена $\gamma_e = p_{eT} V/E_{eT}$. Значения γ_e моделей железа лежат в интервале 0,9–2,1 и превышают величину 2/3, характерную для модели свободных электронов. При нагревании величина γ_e монотонно убывает. Описанный способ позволяет согласовать данные на УА и на изотерме 298 К. Что касается теплоёмкости, то учёт электронных вкладов улучшает согласие с опытом. Например, теплоёмкость C_p железа вблизи 4000 К при импульсном нагреве равна 44,7 Дж моль⁻¹ K⁻¹ [97], а расчёт с потенциалом ЕАМ-2еl даёт $C_V \approx 40,8$ (при 230 ГПа).

Аналогично предыдущим примерам проанализируем адекватность потенциала ЕАМ, двигаясь в обратном направлении. Выбрав в качестве исходных данных функцию холодного давления, измеренную в статических условиях [22, 23, 35, 94, 96], можно рассчитать соответствующий потенциал ЕАМ при температуре 298 К и затем построить серию моделей в условиях ударного сжатия. По статическим данным оптимальные параметры потенциала ЕАМ в соответствии с уравнением (17) имеют следующий вид:

| Интервал ρ | $ ho_i$ | a_i | b_i | c_i | q_i |
|-----------------|---------|-----------|-----------|---------|-------|
| 38,0-47,5 | 38,0 | -6,512968 | -0,108593 | 0,0088 | 1,4 |
| 47,5-60,0 | 47,5 | -7,454893 | -0,076444 | -0,0020 | 1,2 |
| > 60,0 | 60,0 | -8,451876 | -0,080421 | -0,0081 | 1,1 |

Далее будем называть этот потенциал EAM-3. Результаты расчётов свойств моделей паражелеза с потенциалом EAM-3 приведены в табл. 13. В 3-й колонке даны значения холодного давления при 298 К, рассчитанные на моделях с потенциалом EAM-3. Они хорошо согласуются с экспериментом [35] (2-я колонка, СКО = 1,34). Затем можно рассчитать характеристики состояний на ударной адиабате моделей паражелеза с потенциалом EAM-3 графическим методом, описанным в разделе 2.2 (при давлениях не выше фактических на "холодной" изотерме).

В 6-й колонке табл. 13 приведены значения расчётного давления на УА. Они отличаются от значений на реаль-

| | Давление при | 1 298 К, ГПа | | УА | | _ | |
|-----------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|--|
| Z | | | Опыт | EA | .M-3 | Δp , ГПа | |
| | Опыт [22, 23, 35, 95, 96] | EAM-3 | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| 1,0 | _ | _ | 0 | 298 | 0,70 | 0 | |
| 1,1 | 7,5 | — | 14,0 | — | — | — | |
| 1,2 | 29,7 | 30,8 | 35,1 | 460 | 32 | -3,1 | |
| 1,3 | 60,2 | 61,1 | 68,6 | 1260 | 70,1 | 1,5 | |
| 1,4 | 99,8 | 98,4 | 118,3 | 2750 | 124,5 | 6,2 | |
| 1,5 | 149,4 | 148,0 | 188,1 | 4300 | 179 | -9,1 | |
| 1,6 | 209,4 | 211,9 | 281,7 | 5850 | 250 | -31,7 | |
| 1,7 | 280,6 | 280,5 | 403,1 | 12000 | 371 ^a | _ | |
| 1,8 | 363,4 | 362,8 | 555,9 | 22840 | 540 ^a | — | |
| ^а Экстраполяния. | | | 1 | | | 1 | |

| Tuoming 15: Obolie ibu modelien i Lit nupukenesu nph 250 it n nu (duphon udhuou ie, iio endhui ibi ini | Таблица 13. | Свойства моделей ГЦ | К паражелеза п | ои 298 К и на уда | арной адиабате. | Потенциал ЕАМ-3 |
|---|-------------|---------------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|---|-------------|---------------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|

Таблица 14. Свойства моделей ГЦК-железа на основной УА. Потенциал ЕАМ-3 с учётом электронных вкладов

| | Опыт <i>р</i> _{Hug} , ГПа | EAM- | $3, \gamma_{\rm e} = 0$ | EAM-3, $\gamma_{e} = 1,55$ | | |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| Z | [25, 42, 43, 45, 81, 93] | $T_{ m Hug},{ m K}$ | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | $T_{ m Hug},{ m K}$ | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 1.0 | 0 | 298 | 0,70 | 298 | 0 | |
| 1,2 | 35,1 | 400 | 31,8 | 400 | 32,2 | |
| 1,3 | 68,6 | 970 | 67,1 | 1030 | 69,0 | |
| 1,4 | 118,3 | 1910 | 117,5 | 2163 | 124 | |
| 1,5 | 188,1 | 3050 | 170 | 2580 | 182 | |
| 1,6 | 281,7 | 3630 | 228,6 | 4213 | 249 | |
| 1,7 | 403,1 | 6020 | 317 | 7792 | 376 ^a | |
| 1,8 | 555,9 | 9030 | 424 | 13860 | 555 ^a | |
| ^а Экстраполяц | ия. | | | | | |

ной адиабате железа (4-я колонка). В 7-й колонке даны разности Δp давления моделей с потенциалом ЕАМ-3 и реального железа на ударной адиабате. При Z < 1,5 эти цифры невелики и ведут себя случайно, но при $Z \ge 1,5$ давление моделей паражелеза становится ниже реального давления на УА на 10–30 ГПа, т.е. УА моделей с потенциалом ЕАМ-3 проходит ниже реальной.

Итак, взяв за основу функцию холодного давления железа, удаётся рассчитать ударную адиабату паражелеза при степенях сжатия до Z = 1,5 без учёта тепловых вкладов электронов с ошибкой около 5%, однако уже при Z = 1,6 ошибка возрастает в 2–3 раза. Поэтому следует рассмотреть влияние электронных вкладов на свойства моделей, построенных с использованием потенциала ЕАМ-3. В таблице 14 приведены результаты графического расчёта УА железа с потенциалом ЕАМ-3 при добавлении тепловых вкладов электронов. Тепловую энергию электронов вычисляли по данным [56, 57]. Вклад электронов в давление учитывали по соотношению $p_{\rm eT} V = \gamma_{\rm e} E_{\rm eT}$. В таблице 14 представлены результаты расчётов УА с потенциалом ЕАМ-3 графическим методом при выборе двух значений $\gamma_{\rm e} = 0$ или 1,55.

Мы видим, что вариант с потенциалом EAM-3 и величиной $\gamma_e = 0$ приводит к сильному понижению давления на расчётной УА по сравнению с реальной. При выборе $\gamma_e = 1,55$ расчётная адиабата приближается к фактической. Заметные отклонения в 20–30 ГПа остаются только при Z = 1,6-1,7. Как и в случае потенциала EAM-2, учёт теплового вклада электронов в энергию же-

2 УФН, т. 190, № 12

леза, но без учёта вклада в давление, приводит к неприемлемым ошибкам расчёта УА.

При Z = 1,8 реальная разница давлений на адиабате и на изотерме 298 К равна 194,9 ГПа (см. табл. 12, колонки 2 и 5). В случае потенциала ЕАМ-2 она равна 182,2 ГПа (колонки 4 и 6). В случае потенциала ЕАМ-3 эта разница давлений равна 177,2 ГПа для паражелеза (см. табл. 13, колонки 3 и 6), 61,2 ГПа для железа при $\gamma_e = 0$ (см. табл. 14, колонка 4) и 192,2 ГПа при $\gamma_e = 1,55$ (см. табл. 14, колонка 6). Наилучшее согласие с опытом по разности давлений получается в вариантах ЕАМ-2 и ЕАМ-2el, а также ЕАМ-3 при $\gamma_e = 1,55$.

Расчётные температуры на адиабате при Z = 1,8 равны 23840 К с потенциалом EAM-2 [7, 95] без учёта электронных вкладов, 15655 К с потенциалом EAM-2el и с учётом электронных вкладов, 22840 К с потенциалом EAM-3 без учёта электронных вкладов, 9030 К с потенциалом EAM-3 и учётом электронных вкладов при $\gamma_e = 0$ и 13860 К при $\gamma_e = 1,55$. Графики температуры вдоль основной ударной адиабаты железа показаны на рис. 13.

Каковы возможные причины расхождений с опытом? Либо 1) опытные данные по холодному давлению и ударной адиабате не согласуются, либо 2) данные о тепловой энергии электронов железа неточны, либо 3) потенциал ЕАМ, найденный по функции холодного давления, неточен, либо 4) межчастичный потенциал железа изменяется при нагревании свыше 10000–20000 К. Факт изменения эффективного межчастичного потенциала при высоких температурах можно было бы проверить путём



Рис. 13. Температура на расчётных ударных адиабатах железа. *1* — потенциал EAM-2 для паражелеза, *2* — потенциал EAM-2el с учётом тепловых вкладов электронов в энергию и давление [7], *3* — потенциал EAM-3 для железа с учётом электронных вкладов при $\gamma_e = 0$ [7], *4* — потенциал EAM-3 с учётом электронных вкладов при $\gamma_e = 1,55$ [7].

расчётов методом *ab initio*. По-видимому, точность расчётов электронных свойств для этой цели достаточна. Например, в случае никеля при T = 40000 К получены довольно близкие к реальным расчётные теплоёмкости $C_{\rm V}$: 34,1 Дж моль⁻¹ К⁻¹ в [56, 57] и 35,7 в [59].

Потенциал из работы [55] сильно завышает давление и энергию модели ОЦК-железа при 298 К и при стандартной плотности 7,873 г см⁻³, а также занижает плотность и завышает энергию жидкости при температуре плавления $T_{\rm m}$. Например, при 2500 К плотность реального железа равна 6,397 [98], а плотность модели при $p \approx 0$ равна 4,32 г см⁻³. При таких исходных данных рассчитывать УА железа не имеет смысла.

Сравнение свойств моделей с различными потенциалами (табл. 15) показывает, что ни один из рассмотренных вариантов описания металла не даёт хороших результатов для тандема железа. Видимо, основной причиной является недостаточность сведений о поведении электронной подсистемы. Коррекция этих данных может улучшить согласие с опытом расчётных свойств с потенциалами типа EAM-2 и EAM-2el.

4.5. Тандем никеля

Аналогичные расчёты можно провести с другим переходным металлом — никелем. Ударное сжатие компактного и пористого никеля исследовано во многих работах [24]. Ниже будут использованы данные, полученные для компактного никеля при давлениях до ~ 760 ГПа [24–26, 40]. Статическое сжатие никеля до давления 150 ГПа исследовано в работах [22, 23]. Изотерма

Таблица 15. Сравнение свойств моделей ГЦК-железа на УА и при 298 К

холодного давления при 298 К описывается уравнением (8) при значениях m = 2, n = 1, $V_{00} = 6,589$ см³ моль⁻¹, $K_0 = 176,7$ ГПа, $K_1 = 5,23$ [23].

Опубликовано большое число работ по моделированию кристаллического никеля методом молекулярной динамики. В ранних работах по моделированию жидкого никеля применяли потенциалы, рассчитанные по известным дифракционным данным о структуре с помощью уравнения Перкуса – Йевика [99] или Борна – Грина – Боголюбова [100]. Этим методом можно достичь хорошего согласия ПКФ модели и дифракционной ПКФ, однако обычно энергия модели отличается от фактической в несколько раз. Впоследствии были предложены потенциалы ЕАМ для ГЦК [4, 88, 101–106] и жидкого [60, 67, 107, 108] никеля. В [108] получено хорошее согласие структурного фактора модели жидкого никеля с дифракционным, однако в целом потенциалы, предложенные для ГЦКникеля, недостаточно хороши для жидкого металла.

В [88] был применён метод *ab initio* для построения нескольких кристаллических структур никеля и для расчёта параметров соответствующего потенциала ЕАМ. Полученный потенциал позволил правильно описать основные физические свойства кристаллического никеля, однако этот потенциал завышает плотность жидкого никеля при 2500–3600 К на ~1 г см⁻³ и занижает энергию на 10–20 кДж моль⁻¹. Кроме того, плотность в моделях жидкости оказывается выше, чем у ГЦК-никеля, на ~ 0,2 г см⁻³.

В работах [7, 60] для моделирования жидкого никеля методом МД был применён потенциал ЕАМ в форме [1]. Однако этот потенциал оказался малопригодным для расчёта линии плавления никеля. Дальнейшие расчёты потенциала ЕАМ проведены в [109], где выбрана иная форма парного вклада в потенциал (функция Морса) и степенная (вместо экспоненциальной) зависимость для эффективной электронной плотности. Электронный вклад в энергию был описан в соответствии с расчётами [56, 57], в которых использована плотность d-состояний никеля (до 50000 К). В работе [109] рассмотрены два варианта поведения электронов. Первый — в предположении, что электроны не дают вклада ни в энергию, ни в давление (параникель, потенциал ЕАМ-А), а второй — в предположении, что электроны дают вклад в энергию, но не в давление (т.е. $\gamma_e = 0$, потенциал ЕАМ-В). При подборе параметров потенциала ЕАМ использованы данные ударного сжатия [24-26]. Параметры потенциалов ЕАМ никеля в этих двух случаях отличаются только значениями коэффициента c₈ в формулах (5) (2,71 в ЕАМ-А и 3,48 в ЕАМ-В). Соответствующие потенциалы погружения показаны на рис. 14. Оба варианта потенциалов хорошо

| | | Z = | 1,6 | | ОЦК при | 298 К и $p \approx 0$ | Жидкость при $T_{ m m}$ и $p \approx 0$ | | |
|--------------|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|---|-------------------------------|--|
| Потенциал | $p_{ m Hug},$ ГПа | <i>p</i> ₂₉₈ , ГПа | Δp , ГПа | $T_{\mathrm{Hug}}, \mathrm{K}$ | $d_{298}^{\ 0}$, г см $^{-3}$ | E_{298}^{0} , кДж моль ⁻¹ | $d_{\rm m}$, г см $^{-3}$ | $E_{ m m}$, кДж моль $^{-1}$ | |
| Опыт | 281,7 | 209,4 | 72,3 | _ | 7,873 | -407,8 | 6,999 | -366,6 | |
| EAM-2 | 279,6 | 221,3 | 58,3 | 7930 | 7,938 | -407,0 | 7,054 | -348,1 | |
| EAM-2el | 279,6 | 221,3 | 58,3 | 6160 | 7,938 | -407,0 | 7,054 | -336,8 | |
| EAM-3 | 250,0 | 211,9 | 38,1 | 5812 | 7,938 | -407,1 | 7,056 | -348,2 | |
| [68] | 231,0 | 159,4 | 71,6 | 3764 | 7,693 | -375,9 | 7,049 | -331,0 | |
| (2) [14, 55] | _ | 190,1 | _ | _ | 6,791 | -223,1 | 4,992 | -174,2 | |



Рис. 14. Потенциал погружения никеля. *1* — без учёта электронных вкладов [109], *2* — с учётом электронных вкладов в энергию [7, 85].



Рис. 15. Адиабата Гюгонио никеля. *1* — эксперимент [24–26], *2* — МД-расчёт с потенциалом ЕАМ-А (параникель, без учёта электронных вкладов), *3* — МД-расчёт с потенциалом ЕАМ-В (никель, с учётом электронных вкладов в энергию). *V*₀ = 6,6133 см³ моль⁻¹. Все данные аппроксимированы полиномами третьей степени.

согласуются с опытом в отношении формы адиабаты (рис. 15). Учёт электронных вкладов приводит к понижению температуры на адиабате: от 27360 до 16430 К при Z = 1,8 (табл. 16). Аналитические расчёты без учёта электронных вкладов [47] дают близкие к нашим оценкам результаты для параникеля (колонка 7 в табл. 16). В то же время включение в схему расчётов электронной



Рис. 16. Холодное давление никеля. *1* — при 0 К, ударное сжатие никеля [50], *2* — параникель при 0 К [47], *3* — параникель при 298 К [109], *4* — никель при 298 К [109].

теплоёмкости в работе [110] приводит к неплохому согласию с нашими данными для моделей никеля, построенных с учётом электронных вкладов (колонки 5 и 8 в табл. 16). Тепловая энергия электронов может достигать 32 % от полной энергии металла.

В таблице 16 приведены экспериментальные данные по статическому сжатию никеля в алмазных ячейках [22, 23] при давлениях до 150 ГПа. Построение моделей никеля при 298 К позволяет рассчитать холодное давление никеля в различных вариантах МД. Потенциалы ЕАМ-А и ЕАМ-В дают довольно близкие результаты при Z < 1,5(колонки 10, 11 в табл. 16), которые хорошо согласуются с оценками стандартным методом с учётом электронных вкладов [50], но немного выше экспериментальных данных (колонка 9). Наоборот, стандартный метод без учёта электронных вкладов [47] приводит к хорошему согласию с опытом. При Z > 1,5 учёт электронных вкладов несколько повышает холодное давление в соответствии с общим правилом (см. раздел 2.2). При Z = 1,8 разница холодных давлений в [109] и [47] достигает 145 ГПа. Графики холодного давления, полученные разными методами, показаны на рис. 16.

Аналогично предыдущим тандемам можно рассчитать потенциал EAM никеля по статическим данным для сжимаемости при 298 К и проверить, насколько пригоден

| | | | Уда | рное сжат | ие | | | | | | | |
|--------------------|--|------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------|--------------------|--------------------------------|----------------|----------------|-------|-------|
| Ζ | 0 | EAM- | A [109] | EAM- | EAM-B [109] | | _g , К | Холодное давление, 298 К, 1 Па | | | | |
| | Опыт <i>р</i> _{Hug} , ГПа [24–26] | $T_{ m Hug}, { m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа | $T_{ m Hug},{ m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа | [47] | [110] ^c | Опыт [22, 23] | EAM-A [109] | EAM-B [109] | [47] | [50] |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1,0 ^a | 0 | 298 | 0 | 298 | 4,75 | 298 | 298 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 ^a | 23,8 | 300 | 31,0 | 300 | 30,41 | 310 | 439 | 20,53 | 27,0 | 27,8 | 20,7 | 23,0 |
| 1,2 ^a | 54,9 | 316 | 60,1 | 336 | 59,12 | 676 | 667 | 49,83 | 56,6 | 56,0 | 49,7 | 54,3 |
| 1,3ª | 96,3 | 640 | 99,0 | 696 | 98,52 | 1400 | 1150 | 87,92 | 95,3 | 93,9 | 88,0 | 95,1 |
| 1,4 ^a | 155,5 | 1490 | 155,8 | 1620 | 156,2 | 2670 | 2060 | 135,31 | 146,7 | 146,5 | 136,8 | 146,6 |
| 1,5 ^a | 239,8 | 3500 | 238,6 | 3310 | 239,9 | 4910 | 3560 | | 214,5 | 218,9 | 197,3 | 210,2 |
| 1,6 ^b | 356,6 | 7600 | 355,5 | 6080 | 357,1 | 8710 | 5810 | | 302,4 | 316,1 | 270,5 | 286,9 |
| 1,7 ^b | 513,4 | 15040 | 514,4 | 10300 | 515,4 | 14870 | 8980 | | 414,0 | 443,4 | 357,8 | 377,8 |
| 1,75 ^b | 609,0 | 20480 | 612,2 | 13100 | 612,5 | 19150 | | | 479,8 | 519,8 | 407,1 | — |
| 1,8 ^b | 717,4 | 27360 | 723,6 | 16430 | 722,6 | 24410 | — | | 552,9 | 605,6 | 460,3 | 483,8 |
| ^а ГЦК-І | Ni, ^b ОЦК-Ni | , ^с интерпо | ляция. | | | | | | | | | |

Таблица 16. Свойства моделей никеля на ударной адиабате и при 298 К. Потенциалы ЕАМ-А и ЕАМ-В. $V_0 = 6,6133$ см³ моль⁻¹

| | Давление при | а 298 К, ГПа | Ударное сжатие, ЕАМ-С | | | | | | | | |
|-----|---------------|--------------|-------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|--|--|
| Z | | | Опыт p_{Hug} , | Параникель | | $\gamma_e = 0$ | | $\gamma_e = 1,55$ | | | |
| | Опыт [22, 23] | EAM-C | [24-26] | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | $T_{\mathrm{Hug}},\mathrm{K}$ | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | |
| 1,0 | 0 | 0 | 0 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| 1,1 | 20,53 | 21,7 | 23,8 | | | | | | | | |
| 1,2 | 49,83 | 49,86 | 54,9 | 439 | 49,9 | 300 | 49,8 | | | | |
| 1,3 | 87,92 | 87,56 | 96,3 | 873 | 89,6 | 734 | 89,2 | | | | |
| 1,4 | 135,31 | 135,7 | 155,5 | 2029 | 145,8 | 1771 | 144,3 | 1842 | 146,6 | | |
| 1,5 | _ | | 239,8 | | _ | | _ | _ | _ | | |

Таблица 17. Свойства моделей никеля при 298 К и расчёты УА. Потенциал ЕАМ-С. $V_0 = 6,6133$ см³ моль⁻¹

Таблица 18. Сравнение моделей ГЦК-никеля на УА и при 298 К

| - | | Z = | = 1,4 | | ГЦК при | 298 Ки $p\approx 0$ | Жидкость при $T_{\rm m}$ и $p\approx 0$ | | |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|--|---|--------------------------------|--|
| Потенциал | <i>p</i> _{Hug} , ГПа | <i>p</i> ₂₉₈ , ГПа | Δp , ГПа | $T_{\mathrm{Hug}}, \mathrm{K}$ | d_{298}^{0} , г см $^{-3}$ | E_{298}^{0} , кДж моль ⁻¹ | $d_{ m m}$, г см $^{-3}$ | $E_{\rm m}$, кДж моль $^{-1}$ | |
| Опыт | 155,5 | 135,2 | 20,2 | — | 8,875 | -424,8 | 7,839 | -390,0 | |
| EAM-A | 156,2 | 146,5 | 9,1 | 1490 | 8,748 | -420,63 | 7,843 | -364,5 | |
| EAM-B | 155,8 | 146,7 | 9,9 | 1620 | 8,748 | -420,53 | 7,843 | -364,5 | |
| EAM-C | 145,8 | 135,7 | 10,1 | 2029 | 8,756 | -420,40 | 7,856 | -364,7 | |
| [5, 13] (2) | 155,4 | 130,47 | 24,9 | 2784 | 9,170 | -467,33 | 8,041 | -417,5 | |
| [16, 17] (3) | 162,5 | 146,4 | 16,1 | 2386 | 8,830 | -420,07 | 7,626 | -363,7 | |

этот потенциал для описания состояний при высоких температурах. Исходную энергию при ударном сжатии принимали равной энергии модели при Z = 1 и 298 К. Полученный потенциал ЕАМ-С имеет такую же форму, как и ЕАМ-А и ЕАМ-В, но с коэффициентами $c_7 = 1,15$, m = 2,40. Он может применяться до давления 150 ГПа. Данные по холодному давлению, рассчитанные с потенциалом ЕАМ-С, приведены в табл. 17.

Рассмотрим расчётную разность Δp между давлением на УА никеля и холодным давлением при 298 К при использовании различных потенциалов ЕАМ. Эти данные приведены в табл. 18. Они выглядят неутешительно. Наилучшее согласие с опытом по давлениям *p*_{Hug} и *p*₂₉₈ получено с применением потенциала Саттона-Чена [5] (уравнение (2)), однако этот потенциал занижает энергию параникеля в стандартном состоянии на $\sim 40 \, \text{ кДж моль}^{-1}$ (при параметрах потенциала, указанных в [5], и при его сдвиге по условию $\psi(r) = 0$ на радиусе обрыва $r_c = 6,0$ Å) и завышает плотность жидкости. Потенциал [16, 17] (уравнение (3)) приводит к разумным значениям давлений, но сильно завышает энергию и занижает плотность жидкости. Потенциал [7, 101] завышает p_{Hug} и p₂₉₈ и приводит к минимуму давления на изохоре Z = 1,4вблизи 1500 К, т.е. моделирует аномальный металл. Потенциалы EAM-A, B, C занижают разность давлений Δp на ~ 10 ГПа по отношению к эксперименту. Ни один из этих потенциалов не даёт хорошего согласия с опытом по всем указанным реперным позициям. Таким образом, применимость потенциалов ЕАМ для описания никеля в широком диапазоне давлений и температур остаётся пока под вопросом.

4.6. Тандем олова

Ударная адиабата олова при давлениях до 300 ГПа показана на рис. 17 [7, 8, 25, 26, 39]. Статическое сжатие



Рис. 17. Адиабата Гюгонио олова. *I* — эксперимент [25, 26, 39], *2* — МД-расчёт с потенциалом ЕАМ-А (параолово, без учёта электронных вкладов), *3* — МД-расчёт с потенциалом ЕАМ-В (с учётом электронных вкладов в энергию [7, 8]). $V_0 = 16,262 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$.

олова исследовано в алмазных ячейках в работе [111] до давления 200 ГПа и в [112] до 230 ГПа. Зависимость давления от степени сжатия в [111, 112] описана выражением $p = p_0 + p(Z)$, где p(Z) задаётся выражением (7), а p_0 начальное давление на участке с данной кристаллической структурой. На участке с ОЦК-структурой (от 76 до 158 ГПа) параметры уравнения (7) таковы: $p_{76} = 76$ ГПа, $V_{76} = 33,46$ Å³ на 2 атома, $K_0 = 347$ ГПа, $K_1 = 3,84$ [112]. Для ГПУ-фазы (158 – 230 ГПа) параметры таковы: $p_{158} =$ = 158 ГПа, $V_{158} = 27,77$ Å³ на 2 атома, $K_0 = 631$ ГПа, $K_1 = 4,0$. Соответственно в [111] приведены значения для ОЦК-фазы $p_{100} = 100$ ГПа, $V_{100} = 15,78$ Å³ на атом, $K_0 = 400$ ГПа, $K_1 = 3,37$ и для ГПУ-фазы $p_{100} = 157$ ГПа, $V_{100} = 13,96$ Å³ на атом, $K_0 = 652$ ГПа, $K_1 = 4,0$. Эти

| | | У | /дарное сжати | e | Y EF | | | | |
|-----|-------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------|-------|------------------------------------|-------|-------|------|
| Z | Опыт p_{Hug} , | EAM-B | | EAM-C T _{Hug} , K | | Холодное давление p_{298} , I Па | | | |
| | [25, 26] | $T_{ m Hug},{ m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа | $p_{ m Hug},$ ГПа | [40] | Опыт [111, 112] | EAM-B | EAM-C | [40] |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1,0 | 0,0 | 298 | 1,0 | 0 | 298 | 0 | 1,6 | 1,57 | 0 |
| 1,2 | 14,4 | 300 | 13,1 | 17,7 | — | 17,5 | 16,6 | 17,2 | 13 |
| 1,4 | 42,9 | 1652 | 42,6 | 41,5 | 1450 | 38,3 | 31,5 | 33,7 | 37 |
| 1,6 | 97,4 | 5700 | 93,2 | 101,3 | 5360 | 73,0 | 53,6 | 67,0 | 74 |
| 1,8 | 184 | 13665 | 183 | 185,5 | 11700 | 122,5 | 102 | 130,5 | 125 |
| 2,0 | 300 | 24000 | 302 | 308,2 | 20540 | 187,7 | 178 | 217,5 | 189 |
| 2,1 | 367 | 30480 | 365 | — | — | 226,3 | 223 | — | 226 |

Таблица 19. Свойства моделей олова на ударной адиабате и при 298 К. ОЦК-кристалл. Потенциалы ЕАМ-В и ЕАМ-С. $V_0 = 16,262$ см³ моль⁻¹

Таблица 20. Свойства моделей олова при 298 К и расчёты УА. Потенциал ЕАМ-D. $V_0 = 16,262$ см³ моль⁻¹

| | Давление пр | и 298 К, ГПа | Ударное сжатие, ЕАМ-D | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|---------------|-------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|--|--|--|
| Z | Опыт | EAM-D | Опыт p_{Hug} , | Параолово | | $\gamma_{\rm e}=2/3$ | | $\gamma_{e}=0$ | | | | |
| | [111, 112] | | [25, 26] | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{ m Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | $p_{\rm Hug},$ ГПа | $T_{\rm Hug},{ m K}$ | <i>р</i> _{Hug} , ГПа | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | |
| 1 | 0 | 0,98 | 0,0 | 298 | 0 | 298 | 0 | 298 | 0 | | | |
| 1,2 | 17,5 | 17,7 | 14,4 | 393 | 15,8 | 392 | 15,8 | 390 | 15,8 | | | |
| 1,4 | 38,3 | 38,5 | 42,9 | 1616 | 47,4 | 1500 | 46,6 | 1500 | 46,6 | | | |
| 1,5 | 53,9 | 53,2 | 66,4 | 4719 | 82,6 | 4004 | 79,3 | 3901 | 78,0 | | | |
| 1,6 | 73,0 | 72,5 | 97,4 | 8788 | 122 | 6870 | 115 | 6518 | 112 | | | |
| 1,8 | 122,5 | 123,6 | 184 | 20888 | 217 | 14200 | 204 | 14018 | 182 | | | |
| 2,0 | 187,7 | 188,4 | 300 | 40100 | 343 | 24115 | 314 | 21124 | 284 | | | |
| Примечание. | ОЦК-модели | склонны к амс | орфизации. | | | | | | | | | |

данные в целом хорошо согласуются. Значения холодного давления олова приведены в табл. 19.

В работе [113] эффективный парный потенциал олова был рассчитан по дифракционным данным. Моделирование олова без учёта электронных вкладов описано в [8] (потенциал EAM-A), а с их учётом — в [7] (потенциал EAM-B) и в [114] (потенциал EAM-C). Олово моделировали также в [115–118] методом *ab initio*. Параметры потенциала EAM-B олова приведены в [7]; в частности, в формулах (5) приняты значения $c_8 = -0,040$, m = 1,24 и n = 1,50. При неучёте электронных вкладов (параолово) достаточно в потенциале (5) выбрать $c_8 = -0,240$ и n == 1,80, чтобы получить практически такую же расчётную адиабату Гюгонио (см. рис. 17).

Некоторые результаты расчётов с потенциалами ЕАМ-В и ЕАМ-С олова приведены в табл. 19. Расчётные значения давления на УА неплохо согласуются с фактическими в случае ЕАМ-В (4-я и 2-я колонки табл. 19, СКО = 2,05 ГПа) и хуже для ЕАМ-С (СКО = 4,03 ГПа). Потенциал ЕАМ-В заметно занижает холодное давление при Z = 1,4-1,8, потенциал ЕАМ-С завышает давление при Z = 2,0 на 30 ГПа, а результаты стандартного метода [40] неплохо согласуются со статическими данными.

Можно рассчитать потенциал ЕАМ, используя данные по холодному давлению [111, 112]. Этот потенциал совпадает с приведённым в [7], но с изменёнными параметрами: $\rho_6 = 1,20$, $\rho_7 = 2,00$, $\rho_8 = 2,94$, $c_7 = 1,054$, $c_8 = -0,18$, $c_9 = 1,425$, m = 1,54, n = 6,00, q = 2,00 (добавлено ещё одно деление оси ρ). Назовём его ЕАМ-D. Этот потенциал работает при $\rho < 3,1$. МД-расчёты с потенциа

лом ЕАМ-D приведены в табл. 20. Потенциал ЕАМ-D завышает расчётное давление на УА при учёте электронных вкладов в варианте $\gamma_e = 2/3$, а также при Z = 1,4-1,6 в варианте $\gamma_e = 0$. В итоге все потенциалы (ЕАМ-В, ЕАМ-С и ЕАМ-D) приводят к завышению разности давлений на УА и на изотерме 298 К при средних значениях Z по сравнению с опытом. Возможно, согласие с опытом может быть улучшено при использовании потенциала ЕАМ-D, но при более реалистичном учёте электронных вкладов.

4.7. Коэффициенты Грюнайзена

Один из вариантов использования функции холодного давления для расчётов свойств при повышенных температурах связан с оценкой коэффициента Грюнайзена $\gamma = (V/C_V)(\partial p/\partial T)_V$ по сжимаемости твёрдого металла при 0 или 298 К. В частности, для оценки коэффициента Грюнайзена при расчётах холодного давления по стандартному методу используются формулы типа (12) и (13) [51, 52]. Имея данные по статическому сжатию металла, можно выполнить проверку этих формул. При этом удобно проводить анализ именно на моделях металлов, так как в этом случае можно точно рассчитать давление при 0 или 298 К, все его производные по объёму и сам коэффициент у. На рисунке 18 дано сравнение коэффициентов Грюнайзена, найденных для моделей лития в [7], с рассчитанными по формуле (13). Зависимость p(Z)аппроксимировали полиномом третьей степени. Фактическая величина у моделей зависит от температуры, а формула (13) даёт результаты, не зависящие от температуры и завышенные почти в два раза.



Рис. 18. Коэффициенты Грюнайзена моделей лития с потенциалом ЕАМ и учётом всех тепловых электронных вкладов [7]. *1* — давление моделей лития при 298 К [7], *2* — расчёт коэффициентов Грюнайзена у по формуле (12), *3* — коэффициенты у моделей лития при 700 К, *4* коэффициенты у при 4000 К [7].



Рис. 19. Коэффициенты Грюнайзена моделей меди с потенциалом ЕАМ и учётом тепловых электронных вкладов [7]. *1* — давление моделей меди при 298 К [7], 2 — расчёт коэффициентов Грюнайзена *γ* по формуле (12), *3* — коэффициенты *γ* моделей меди при 298 К, *4* коэффициенты *γ* при 10000 К [7].

На рисунке 19 приведены такие же данные для моделей меди. Здесь согласие расчётных значений γ с формулой (13) лучше, чем для лития, и формула (13) завышает значения γ в среднем на 20 %.

Можно также проверить точность уравнения (13) для расчёта коэффициентов Грюнайзена γ по данным холодного давления алюминия. Функция холодного давления алюминия (табл. 10, 2-я колонка) очень хорошо описывается полиномом

$$p_{298}[\Gamma\Pi a] = 9,605Z^3 + 93,007Z^2 - 130,29Z + 27,693$$

Формула (13) даёт при этом значения γ от 1,77 при Z = 1,0 до 1,21 при Z = 1,8 (рис. 20, кривая 2). Расчёты с потенциалом ЕАМ-2 приводят к близким значениям: от $\gamma = 1,55$ при Z = 1,0 до $\gamma = 1,21$ при Z = 1,8 [7]. Прямой расчёт коэффициента Грюнайзена при 298 К на моделях алюминия с потенциалом ЕАМ-2 при Z = 1,0 даёт $\gamma = 1,53$, а с потенциалом ЕАМ-3 получается $\gamma = 1,77$. Фактические значения коэффициента Грюнайзена при 350 К заметно отклоняются от предсказаний формулы (13).



Рис. 20. Коэффициенты Грюнайзена моделей алюминия с потенциалом EAM-3. *1* — давление моделей алюминия при 298 К [83, 84], 2 — расчёт коэффициентов Грюнайзена γ по формуле (13), *3* — коэффициенты γ моделей алюминия с потенциалом EAM-3 при 350 К.

Стандартный метод расчёта по ударным данным даёт при Z = 1,05 значение $\gamma = 2,0$ [81].

В итоге мы видим, что при расчётах по формуле (13) наблюдается как занижение, так и завышение коэффициентов Грюнайзена. Кроме того, во всех случаях видна тенденция к завышению величины у в области небольших давлений. В целом эта формула даёт лишь ориентировочную оценку коэффициента Грюнайзена.

4.8. Заключительный комментарий

Каковы возможные причины расхождений между расчётом и экспериментом? Это неточные значения исходных параметров, прямые ошибки при проведении довольно сложных экспериментов по статическому и ударному сжатию, термодинамическая неравновесность вещества позади фронта ударной волны, отклонения от модели свободных электронов, изменение электронной структуры атомов металла при высоких давлениях и температурах, а также общая недостаточность модели погружённого атома. В проведённом анализе работ по моделированию все эти эффекты фактически проявляются в форме тепловых вкладов электронов в энергию и давление. Особенно важна верификация потенциала ЕАМ при экстраполяции результатов расчёта на высокие температуры, например, при расчёте фазовых диаграмм.

В таблице 21 собраны воедино результаты анализа применимости ЕАМ для описания поведения рассмотренных металлов в широких диапазонах давления. Эти данные показывают, что потенциалы модели погружённого атома (ЕАМ) с учётом тепловых вкладов электронов приводят в наилучших случаях к расхождениям с опытом по разности $\Delta p = p_{\text{Hug}} - p_{298}$ на 1–4 ГПа для щелочных металлов, на 12-20 ГПа для алюминия, на ~ 12 ГПа для олова, на ~ 30 ГПа для железа и на ~ 10 ГПа для никеля. Неучёт электронных вкладов (т.е. случай параметаллов) приводит к расхождению с опытом на 5-42 ГПа, причём в обе стороны. Это относится и к производным свойствам (теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, термический коэффициент давления и т.д.); точность предсказания этих свойств на основе ЕАМ невысока. Наблюдается тенденция к росту расхождений при уменьшении сжимаемости металла.

| | | 12 |
|--|--|----|
| | | |

| | - | $\Delta p,$ опыт, ГПа | Учёт электронных вкладов | Δp , расчёт по | По данным статического сжатия | | | | |
|--------|-----|-----------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|-------------------|--|
| Металл | Z | | | данным УА, ГПа | Параметалл | $\gamma_e=2/3$ | $\gamma_{e}=0$ | $\gamma_e = 1,55$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| К | 2,8 | 11,6 | МСЭ | 17,6 | 29,4 | 27,8 | 15,7 | _ | |
| Rb | 2,8 | 28,2 | МСЭ | 27,5 | 23,8 | 22,0 | 13,5 | — | |
| Al | 1,7 | 42,3 | МСЭ | 31,7 | 25,0 | 22,3 | 21,4 | — | |
| Fe | 1,4 | 17,0 | [56, 57] | 35,6 | 26,1 | | — | — | |
| Fe | 1,7 | 123,6 | [56, 57] | 94,0 | 90,5 | | 36,5 | 95,5 | |
| Ni | 1,4 | 20,2 | [56, 57] | 9,3 | 10,1 | | 8,6 | 10,9 | |
| Sn | 2,0 | 112,3 | МСЭ | 124 | 154,6 | 125,6 | 95,6 | _ | |

Таблица 21. Разности давлений $\Delta p = p_{\text{Hug}} - p_{298}$

В итоге приходится констатировать, что модель погружённого атома с трудом справляется с описанием температурной зависимости свойств металлов. Температурные зависимости свойств в ЕАМ обусловлены, главным образом, изменениями эффективной электронной плотности вследствие теплового расширения. При этом определяющим фактором становится форма потенциала погружения и чувствительность функции $\psi(r)$ к изменениям объёма. Если же приписывать все расхождения с опытом именно электронным вкладам в энергию и давление, то эти расхождения должны будут управляться закономерностями, выходящими за рамки собственно модели погружённого атома.

Следует сказать, что во многих работах с применением ЕАМ исследуются системы при изотермических условиях, например, при абсолютном нуле. В этом случае вопросы о влиянии температуры не возникают. Однако они появляются, в частности, при расчётах фазовых диаграмм с применением ЕАМ. Благоприятным обстоятельством является то, что если две фазы с близкими тепловыми вкладами электронов находятся в равновесии, то они останутся в равновесии и при отключении этих вкладов. Поэтому положение линий на фазовой диаграмме может мало изменяться при переходе от металлов к параметаллам. Пример такого положения рассмотрен далее. Однако игнорирование проблемы тепловых электронных вкладов может приводить к серьёзным ошибкам.

5. Температура плавления в рамках модели погружённого атома

Выше были рассмотрены методы расчёта потенциала EAM металла, для которого известны данные о статическом и ударном сжатии. Учтём теперь, что температура плавления и её зависимость от давления также являются важными характеристиками моделей и позволяют судить о качестве используемых межчастичных потенциалов.

5.1. Определение температуры плавления моделей металла

Довольно несложно определять температуру плавления моделей методом отогрева [7, 8]. В этом методе температура плавления определяется в серии длительных изотермических прогонов путём наблюдения за средним квадратом смещений частиц $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ и за максимальной величиной структурного фактора $S(\mathbf{K})$, где \mathbf{K} — вектор рассеяния:

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i} \exp\left(-\mathrm{i}\mathbf{K}\mathbf{R}_{i}\right) \right|^{2}.$$
 (18)

Здесь **R**_i — координаты атомов, N — число частиц модели, и усреднение по всем направлениям не проводится. Для монокристалла при невысоких температурах максимальные значения $S(\mathbf{K}) \sim N$ достигаются при векторах рассеяния К, являющихся векторами узлов обратной решётки. При плавлении модели величина $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ резко возрастает, а $S_{\max}(\mathbf{K})$ убывает скачком от $\sim N$ до $\sim 20-30$. При определении температуры плавления $T_{\rm m}$ можно использовать модель либо идеального кристалла, либо кристалла с небольшим количеством дефектов (например, вакансий). Если при данной температуре плавление не наступает за 100-200 тыс. шагов по времени, то температуру можно повысить на определённую величину и т.д. Метод отогрева достаточно прост, но подвержен опасности перегрева твёрдой фазы. Величина перегрева обычно невелика — порядка десятков кельвин.

С другой стороны, известна двухфазная методика, при которой модель состоит из двух слоёв: кристаллического и жидкого — с плоской границей между ними и подбирается такая температура, при которой оба слоя находятся в равновесии [21]. Сравнить эти методы можно, используя результаты моделирования плавления моделей лития с потенциалом [7, 73, 78]. В работе [21] применяли двухфазный метод, а в [7] — метод отогрева. Результаты приведены в табл. 22. Двухфазный метод демонстрирует сравнительно небольшое завышение $T_{\rm m}$ над реальными значениями (на 30–70 K) из-за неполной адекватности потенциала, а метод отогрева завышает $T_{\rm m}$ дополнительно на 60–80 K из-за перегрева твёрдой фазы.

Третий метод заключается в расчёте температуры, при которой при заданном давлении равны энергии Гиббса жидкой и твёрдой фазы. Далее обсуждаются результаты, полученные преимущественно более простым методом отогрева.

Отметим сразу, что согласие между расчётными давлениями моделей при статических условиях и/или на ударной адиабате и реальными давлениями не гарантирует согласия расчётных и фактических линий плавления. Расчётные линии плавления могут идти как выше, так и ниже реальных линий. Далее это будет показано на не-

Таблица 22. Температуры плавления T_m моделей и реального лития

| | Τ _m , К | | | | | |
|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|--|--|--|
| Давление, ГПа | [21] | [7] | Реальный Li [27] | | | |
| 0 2,5 4,0 | 482 570 | 556 647 634 | 454 505 520 | | | |

600

5332 5281

скольких примерах. При наличии таких расхождений требуется корректировка межчастичного потенциала. Поэтому необходимо выяснить, какие коррекции потенциала ЕАМ приведут к нужному изменению формы линии плавления.

5.2. Учёт электронных вкладов в энергию и давление

Анализ можно начать с вопроса, как влияет на расчётную линию плавления учёт или неучёт электронных вкладов в энергию и давление. В таблице 23 приведены результаты расчётов (методом отогрева) линии плавления моделей алюминия. Исследованы варианты протоалюминия, а также алюминия с потенциалами EAM-1, EAM-2 и EAM-3, с учётом и без учёта электронных вкладов в энергию и давление (см. раздел 4.3). Видно, что расчётные температуры плавления в этих вариантах довольно близки, и только при давлении 200 ГПа наблюдается значимая разница между ними (но всего на 2 %). Расчётные температуры плавления алюминия сильно завышены по отношению к опытным данным [34].

Аналогично случаю алюминия можно рассчитать зависимости температуры плавления $T_{\rm m}$ моделей никеля от давления в случае учёта (ЕАМ-В) или неучёта (параникель, ЕАМ-А) электронных вкладов в энергию. Результаты приведены в табл. 24 для вариантов плавления решёток ГЦК и ОЦК. Сравнивая температуры плавления различных структур никеля с разными потенциалами,

мы видим, что: 1) на линии плавления решётка ГЦК более устойчива по отношению к ОЦК при давлениях меньше 120 ГПа (её температура плавления выше) и менее устойчива при более высоких давлениях, 2) разница температур плавления при потенциалах ЕАМ-А и ЕАМ-В невелика и даже при давлениях ~ 600 ГПа составляет всего 50–80 К, т.е. около 1,5 %, 3) вблизи 120 ГПа на линии плавления должна существовать тройная точка ГЦК – ОЦК – жидкость, 4) на фазовой диаграмме моделей никеля с потенциалами ЕАМ-А, В должна существовать область ОЦК-фазы при давлениях свыше 120 ГПа.

Реальные температуры плавления никеля обнаруживают большой разброс. Согласно [36], значения $T_{\rm m}$ в работах [121–123] занижены по методическим причинам. Если согласиться с этой оценкой и ориентироваться на опытные данные [36], то расчёты с потенциалами EAM занижают температуру плавления никеля на 300–600 К.

Наконец, рассмотрим поведение линии плавления олова. Эта линия была определена в алмазных ячейках при давлениях до 30–68 ГПа в [124–126], до 105 ГПа в [127] и до 40 ГПа методом *ab initio* [118]. Температуры плавления моделей олова были рассчитаны в [7] методом отогрева. Значения $T_{\rm m}$ моделей протоолова, параолова и олова приведены на рис. 21 и в табл. 25. Расчётные значения $T_{\rm m}$ не согласуются с опытными данными [127]. Однако и

| | Давление, ГПа | | | | | | | | | |
|-----------|---------------------------------|------|------|------|------|--|--|--|--|--|
| Модель | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | | | | | |
| | Температура плавления, К (±5 К) | | | | | | | | | |
| Прото-Al | 790 | 3943 | 4944 | | | | | | | |
| EAM-1 | 1132 | 3734 | 5093 | 5982 | 6792 | | | | | |
| EAM-2 | 1132 | 3918 | 5062 | 5965 | 6665 | | | | | |
| EAM-3 | 1132 | 3806 | 5106 | | _ | | | | | |
| [92] | 930 | — | _ | | _ | | | | | |
| [119] | _ | 3100 | 4000 | _ | _ | | | | | |
| Опыт [34] | 933,4 | 2910 | _ | | | | | | | |

Таблица 23. Температура плавления моделей алюминия

[120]

[36]

[121 - 123]

Ab initio

Статический

Статический

1750

2440

2635

2200

3000

3000

2400



Рис. 21. Температуры плавления. *1* — реальное олово, 2 — модели Sn с учётом электронных вкладов, 3 — модели параолова без учёта электронных вкладов.

| 0.5 | Метод | Давление, ГПа | | | | | | | | | |
|-------------------|---------------|---------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Объект, ссылка | | 0 | 25 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 |
| | | | Температура плавления, К | | | | | | | | |
| ОЦК | EAM-A | 1437 | _ | 2544 | 3231 | 3706 | 4056 | 4356 | 4518 | 4843 | 5118 |
| ОЦК | EAM-B | 1437 | _ | 2544 | 3231 | 3706 | 4090 | 4332 | 4518 | 4806 | 5040 |
| ГЦК | EAM-A | 1656 | 2332 | 2733 | 3283 | 3668 | 4018 | 4281 | 4456 | _ | |
| ГЦК | EAM-B | 1656 | 2332 | 2733 | 3283 | 3668 | 4031 | 4318 | 4456 | _ | |
| ГЦК | EAM-D | 1656 | _ | _ | 3356 | 3878 | 4394 | _ | 5294 | _ | |
| [110] | Аналитический | 1728 | | 2870 | 3760 | 4290 | 4810 | 5190 | 5510 | | _ |

3690

4280

Таблица 24. Зависимость температуры плавления моделей параникеля и никеля от давления

| | Потенциал | Давление моделей, ГПа | | | | | | | | |
|------------|--------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| Система | | 7,5 | 10,0 | 20 | 32,2 | 44,8 | 57,3 | 75 | 125 | |
| | | Температура плавления, К | | | | | | | | |
| Прото-Sn | Парный вклад | 1623 | — | — | — | — | 6100 | — | 9910 | |
| Пара-Sn | EAM-A | 741 | 894 | 1468 | 2268 | — | 4088 | 5506 | 8556 | |
| Sn | EAM-B | 741 | 894 | 1468 | 2268 | — | 4088 | 5375 | 8268 | |
| Опыт [127] | | | 1150 | 1620 | 1920 | 2200 | 2430 | | | |

Таблица 25. Зависимость температуры плавления ГЦК-моделей олова от давления

здесь разница между величинами $T_{\rm m}$ моделей с потенциалами EAM-A и EAM-B невелика и не превышает 3,4 %.

В таблице 25 показана также температура плавления моделей протоолова, построенных с учётом только парного вклада в потенциал ЕАМ. С ростом давления она постепенно приближается (сверху) к значениям $T_{\rm m}$ моделей параолова и олова. Это связано с тем, что силы отталкивания, которыми управляет отталкивательная ветвь парного вклада в потенциал, играют всё бо́льшую роль при сжатии металла и сближении атомов.

Во всех рассмотренных случаях температура плавления мало зависела от учёта или неучёта электронных вкладов. Причина заключается в том, что в точке равновесия двух фаз равны их энергии Гиббса, но они будут также равны и для соответствующих параметаллов, если близки их электронные вклады в энергию и давление. Этот результат очень благоприятен, в частности, для молекулярно-динамических расчётов линии плавления, так как даёт возможность приближённо определять линию плавления без рассмотрения электронных вкладов, часто не известных по величине.

5.3. Коррекция формы линии плавления моделей металла

При применении методики расчёта потенциала ЕАМ, описанной в [7], парный вклад в потенциал рассчитывается по форме парной корреляционной функции жидкости немного выше точки плавления (алгоритм Шоммерса), а потенциал погружения определяется по форме УА или по данным статического сжатия. Казалось бы, не остаётся никаких степеней свободы для уточнения потенциала ЕАМ с учётом формы линии плавления. Однако это не так. Парный вклад в потенциал определяется алгоритмом Шоммерса только для расстояний r, превышающих минимальное межчастичное расстояние r_{min} в жидкости вблизи от точки плавления, а форма потенциала погружения при $r < r_{min}$ остаётся неизвестной и её следует выбрать дополнительно.

Итак, необходимо выяснить, в какой мере чувствительной для расчёта температуры плавления модели является форма потенциала ЕАМ при $r < r_{min}$. Проще всего проверить это на примере протометалла, когда потенциал погружения отключён. С этой целью были рассчитаны температуры плавления моделей протосвинца, отличающиеся крутизной отталкивательных ветвей парного вклада в потенциал ЕАМ. В таблице 26 приведены значения температуры плавления свинца, измеренные методом статического сжатия [31, 128, 129], ударного сжатия [130], молекулярной динамики с учётом электронных вкладов [7, 131] (далее ЕАМ-1), а также с потенциалом ЕАМ-1, но при отключении потенциала погружения,

Таблица 26. Температура плавления моделей свинца

| | Давление, ГПа | | | | | | | | |
|---|--------------------------|------|------|--------|-------|--|--|--|--|
| Модель | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | | | | |
| | Температура плавления, К | | | | | | | | |
| [21, 128] | _ | 1880 | 2490 | 3030 | 3450 | | | | |
| [130] | | 2100 | 3200 | 4000 ° | ? | | | | |
| [129] | _ | 1830 | 2770 | 3510 | 4180° | | | | |
| Прото-Pb | 662 | _ | 3583 | _ | 4981 | | | | |
| Прото-1 ^а | 662 | | 4332 | _ | 6893 | | | | |
| Прото-2 ^b | 662 | | 2768 | _ | 2994 | | | | |
| EAM-1 [7, 112] | 531 | 1967 | 2834 | 3381 | 3805 | | | | |
| EAM-2 | | 1943 | 2866 | 3483 | 4006 | | | | |
| ^а Крутизна отталкивательной ветви увеличена, ^ь крутизна умень- шена, ^с экстраполяция. | | | | | | | | | |

т.е. для протосвинца (прото-Pb, прото-1, прото-2). Парный вклад в потенциал EAM-1 [7, 131] при r < 2,60 Å имеет вид

$$\varphi(r)[\Im \mathbf{B}] = 0.438472 + (1.49474 - 5.488)(2.60 - r) + + 2.8\{ \exp[1.96(2.60 - r)] - 1 \}.$$
(19)

Именно этот парный потенциал на участке расстояний *r* < 2,60 Å использован при построении модели прото-Pb. В случае модели прото-1 крутизна потенциала увеличена:

$$\varphi_{1}(r)[\Im \mathbf{B}] = 0,438472 + (1,49474 - 2 \times 5,488)(2,60 - r) + + 2,8 \times 2\{\exp[1,96(2,60 - r)] - 1\}, \qquad (20)$$

а в случае модели прото-2 крутизна потенциала уменьшена:

$$\varphi_{2}(r)[\Im \mathbf{B}] = 0,438472 + \left(1,49474 - \frac{5,488}{2}\right)(2,60-r) + \frac{2,8}{2} \left\{ \exp\left[1,96(2,60-r)\right] - 1 \right\}.$$
(21)

Три варианта парных вкладов в потенциал свинца изображены на рис. 22. Из таблицы 26 видно, что при увеличении крутизны парного вклада в потенциал на малых расстояниях температура плавления моделей возрастает, а при уменьшении крутизны убывает, причём чувствительность температуры плавления к крутизне до-



Рис. 22. Парные вклады в потенциал протосвинца. *1* — формула (19), *2* — (20), *3* — (21).

вольно высока. Таким образом, подбором крутизны парного вклада в потенциал при $r < r_{\min}$ можно улучшить согласие температуры плавления моделей с реальной линией плавления.

С учётом данных табл. 26 в случае свинца можно улучшить согласие по температуре плавления с опытом [129], увеличив крутизну отталкивательной ветви парного вклада в потенциал. В таблице 26 приведены температуры плавления модели свинца с парным вкладом при r < 2,60 Å в виде

$$\varphi(r)[\mathbf{\mathfrak{s}B}] = 0,438472 - 4,83326(2,60 - r) + + 2,8\{ \exp[2,26(2,60 - r)] - 1 \}$$
(22)

(потенциал EAM-2), где коэффициент в экспоненте увеличен от 1,96 до 2,26. Из таблицы 26 видно, что потенциал EAM-2 приводит к гораздо лучшему согласию с опытом [129]. Вариацией отталкивательной ветви потенциала можно значительно улучшить согласие с опытом по форме линии плавления.

Отметим, что переход от выражения (19) к (22) очень слабо влияет на свойства моделей свинца. При плотности 18,768 г см⁻³ и температуре 4012 К давление жидкого свинца увеличивается при этом от 98,75 до 99,95 ГПа, а энергия убывает от 106,21 до 104,79 кДж моль⁻¹.

Аналогичные расчёты были проведены для моделей никеля. Крутизна отталкивательной ветви парного вклада в потенциал ЕАМ-В (потенциала Морса [109]) была увеличена добавлением в потенциал выражения $\Delta \varphi(r) = a_d(1,85-r)^2 H(1,85-r)$, где H(t) — функция Хевисайда, а r выражено в Å. Обозначим потенциал с этой добавкой через ЕАМ-D. При значении $a_d = 45,0$ эВ Å⁻² получены величины T_m , приведённые в табл. 24. Действительно, при введении добавки $\Delta \varphi(r)$ температура плавления в моделях никеля увеличивается на 70–800 К и приближается к результатам аналитического расчёта [110].

Итак, в модели погружённого атома важную роль играет выбор отталкивательной ветви потенциала на расстояниях $r < r_{min}$, к которой чувствительна температура плавления модели. Существенную помощь в этом выборе может оказать метод *ab initio*, который позволяет оценивать силы межчастичного взаимодействия на расстояниях значительно меньше r_{min} . Поэтому использование метода *ab initio* для нахождения функций, задающих потенциал EAM, может оказаться весьма эффективным.

6. Заключение

Возвращаясь к обсуждению рассмотренных моделей металлов и параметаллов, мы видим, что учёт/неучёт тепловых вкладов электронов в энергию/давление может сильно влиять на расчётные свойства вещества при высоких давлениях и температурах. Поэтому при верификации потенциала ЕАМ желательно оценивать его предсказательную силу и анализировать согласие с опытом как при 0 или 298 К, так и в условиях ударного сжатия (т.е. для тандема). Однако расчётные линии плавления без учёта тепловых электронных вкладов и при их учёте оказываются довольно близкими, редко различаясь на величину свыше 100 К. Такое положение очень благоприятно для расчёта линий плавления (и вообще линий двухфазного равновесия), так как в этом случае можно не учитывать электронные вклады, о которых в большинстве случаев мало что известно. Хороший результат был получен таким методом, например, для железа [95]. Для этой цели достаточно, используя данные ударного сжатия, рассчитать потенциал ЕАМ для параметалла, что значительно проще, чем при учёте тепловых электронных вкладов. Данным обстоятельством часто пользуются при расчётах состояния ядер планет.

Близость температур плавления моделей металла и параметалла при одинаковом давлении должна обеспечиваться близкими амплитудами межчастичных сил, возникающих при локальном искажении решётки, приводящем к плавлению. Силы с такими же по величине амплитудами управляют процессом самодиффузии в жидкости. Поэтому интересно сравнить коэффициенты самодиффузии в моделях жидкого металла и параметалла при одинаковом давлении или одинаковой плотности. В таблице 27 приведены расчётные коэффициенты самодиффузии Al, Sn, Bi, Ni и их парадвойников при одинаковых температурах и плотностях/давлениях. Действительно, коэффициенты самодиффузии в моделях металла и параметалла при одинаковых температурах и плотностях согласуются очень хорошо. Таким образом, оценку коэффициентов самодиффузии можно проводить на моделях параметалла, если отсутствует информация о тепловых вкладах электронов. Особенно полезна эта возмож-

Таблица 27. Коэффициенты самодиффузии в моделях металлов

| Модель | Плотность, г см ⁻³ | Давление, ГПа | Т, К | $D 	imes 10^5, \ { m cm}^2 { m c}^{-1}$ |
|---------|----------------------------------|------------------|------|---|
| Al | 4,86 | 205,2 | 7000 | 11,92 |
| Пара-Аl | 4,86 | 197,0 | 7000 | 11,86 |
| Пара-Аl | 4,93 | 205,2 | 7000 | 11,76 |
| Sn | 12,33 | 125,0 | 8500 | 9,57 |
| Пара-Sn | 12,33 | 119,7 | 8500 | 10,49 |
| Пара-Sn | 12,51 | 124,9 | 8500 | 8,64 |
| Bi | 15,77 | 50,19 | 3000 | 6,39 |
| Пара-Ві | 15,77 | 47,64 | 3000 | 6,05 |
| Пара-Ві | 16,10 | 50,22 | 3000 | 5,72 |
| Ni | 15,14 | 500 | 5200 | 6,97 |
| Пара-Ni | 15,14 | 465 | 5200 | 6,90 |
| Пара-Ni | 15,37 | 500 | 5200 | 7,07 |

ность при расчётах свойств переходных металлов, в которых электронные вклады особенно велики.

Если учесть также известное соотношение Стокса– Эйнштейна между коэффициентами самодиффузии D и вязкости η , $D = kT/(4\pi\eta r_a)$ (r_a — эффективный радиус атома), то близость коэффициентов самодиффузии моделей металлов и параметаллов приводит к близости их сдвиговой вязкости. Это также благоприятно для МДрасчётов свойств жидких металлов.

Список литературы

- 1. Daw M S, Baskes M I Phys. Rev. B 29 6443 (1984)
- 2. Finnis M W, Sinclair J E Philos. Mag. A 50 45 (1984)
- 3. Foiles S M, Baskes M I, Daw M S Phys. Rev. B 33 7983 (1986)
- 4. Voter A F, Chen S P *MRS Proc.* **82** 175 (1986)
- 5. Sutton A P, Chen J Philos. Mag. Lett. 61 139 (1990)
- Норман Г Э, Стегайлов В В Матем. моделирование 24 (6) 3 (2012); Norman G E, Stegailov V V Math. Models Comput. Simul. 5 305 (2013)
- Belashchenko D K Liquid Metals: From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth s Core and Nanoclusters (New York: Nova Science Publ., 2018)
- Белащенко Д К УФН 183 1281 (2013); Belashchenko D K Phys. Usp. 56 1176 (2013)
- 9. Schommers W Phys. Lett. A 43 157 (1973)
- 10. Reatto L Philos. Mag. A 58 37 (1988)
- 11. Munejiri Sh et al. J. Non-Cryst. Solids **205–207** 278 (1996)
- Belashchenko D K, Gelchinski B R J. Non-Cryst. Solids 353 3515 (2007)
- 13. Pozzo M, Alfè D Phys. Rev. B 88 024111 (2013)
- 14. Cao Q-L et al. J. Chem. Phys. 140 114505 (2014)
- 15. Cao Q-L et al. Chinese Phys. Lett. 32 086201 (2015)
- 16. Banerjea A, Smith J R Phys. Rev. B 37 6632 (1988)
- 17. Cai J, Ye Y Y Phys. Rev. B 54 8398 (1996)
- 18. Baskes M I *Phys. Rev. B* **46** 2727 (1992)
- 19. Lee B J et al. *Phys. Rev. B* **64** 184102 (2001)
- 20. Doyama M, Kogure Y Comput. Mater. Sci. 14 80 (1999)
- 21. Vella J R et al. J. Phys. Chem. B 119 8960 (2015)
- 22. Vinet P et al. J. Geophys. Res. 92 9319 (1987)
- 23. Dewaele A et al. Phys. Rev. B 78 104102 (2008)
- 24. Shock Wave Database, http://www.ihed.ras.ru/rusbank/
- 25. Marsh S P (Ed.) *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley, CA: Univ. of California Press, 1980)
- 26. Альтшулер Л В и др. *Журн. приклад. мех. mex. физ.* (2) 3 (1981); Al'tshuler L V et al. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **22** 145 (1981)
- 27. Guillaume Ch L et al. Nat. Phys. 7 211 (2011)
- 28. Gregoryanz E et al. Science 320 1054 (2008)
- 29. Narygina O et al. Phys. Rev. B 84 054111 (2011)
- 30. Boehler R, Zha C *Physica B* + C **139–140** 233 (1986)
- 31. Tonkov E Yu, Ponyatovsky E G Phase Transformations of Elements under High Pressure (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005)
- 32. Jayaraman A, Newton R C, McDonough J M Phys. Rev. 159 527 (1967)
- 33. Boehler R, Ross M Earth Planet. Sci. Lett. 153 223 (1997)
- 34. Hänström A, Lazor P J. Alloys Compd. 305 209 (2000)
- 35. Hemley R J, Mao H-K Int. Geology Rev. 43 1 (2001)
- 36. Lord O T et al. Earth Planet. Sci. Lett. 408 226 (2014)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М Механика сплошных сред (М.: Гостехтеориздат, 1954); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M Fluid Mechanics (London: Pergamon Press, 1959)
- 38. Зельдович Я Б, Райзер Ю П Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений (М.: Наука, 1966); Пер. на англ. яз.: Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena (New York: Academic Press, 1966, 1967)
- 39. McQueen R G, Marsh S P J. Appl. Phys. 31 1253 (1960)
- Альтшулер 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)
- 41. Walsh J M et al. Phys. Rev. 108 196 (1957)

- Альтшулер Л В и др ЖЭТФ 34 874 (1958); Al'tshuler L V et al. Sov. Phys. JETP 7 874 (1958)
- Альтшулер Л В и др ЖЭТФ 38 1061 (1960); Al'tshuler L V et al. Sov. Phys. JETP 11 766 (1960)
- Альтшулер Л В, Чекин Б С, в сб. Доклады I Всесоюз. симпозиума по импульсным давлениям, Москва, 24–26 октября 1973 г. Т. 1 (М.: ВНИИФТРИ, 1974) с. 5
- 45. Brown J M, Fritz J N, Hixson R S J. Appl. Phys. 88 5496 (2000)
- 46. Трунин Р Φ и др. Экспериментальные данные по ударноволновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ (Под ред. Р Φ Трунина) (Саров: РФЯЦ— ВНИИЭФ, 2001)
- Жарков В Н, Калинин В А Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах (М.: Наука, 1968); Пер. на англ. яз.: Zharkov V N, Kalinin V A Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures (New York: Consultants Bureau, 1971)
- 48. Трунин Р Ф и др. ЖЭТФ 103 2189 (1993); Trunin R F et al. J. Exp. Theor. Phys. 76 1095 (1993)
- Медведев А Б, Трунин Р Ф УФН 182 829 (2012); Medvedev A B, Trunin R F Phys. Usp. 55 773 (2012)
- 50. Кормер С Б и др. ЖЭТФ **42** 686 (1962); Kormer S B et al. Sov. Phys. JETP **15** 477 (1962)
- 51. Slater J C Introduction to Chemical Physics (New York: Dover Publ., 1939)
- 52. Ландау Л Д, Станюкович К П ДАН СССР 46 399 (1945)
- Boness D A, Brown J M, McMahan A K Phys. Earth Planet. Inter. 42 227 (1986)
- 54. Wasserman E, Stixrude L, Cohen R E Phys. Rev. B 53 8296 (1996)
- 55. Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B Phys. Rev. Lett. 84 3638 (2000)
- 56. Lin Z, Zhigilei L V, Celli V Phys. Rev. B 77 075133 (2008)
- 57. Lin Z, Zhigilei L V Appl. Surf. Sci. 253 6295 (2007)
- Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity in Metals at High Electron Temperatures, http://www.faculty.virginia.edu/ CompMat/electron-phonon-coupling/
- 59. Bévillon E et al. Phys. Rev. B 89 115117 (2014)
- Белащенко Д К ЖФХ 87 633 (2013); Belashchenko D K Russ. J. Phys. Chem. A 87 615 (2013)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М Статистическая физика (М.: ГИТТЛ, 1951); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M Statistical Physics (London: Pergamon Press, 1958)
- Альтшулер Л В и др. ЖЭТФ 78 741 (1980); Al'tshuler L V et al. Sov. Phys. JETP 51 373 (1980)
- 63. Levashov P R et al. J. Phys. Condens. Matter 22 505501 (2010)
- 64. Мигдал К П, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ВНИИА им. Н.Л. Духова, 2017)
- 65. Louis A A J. Phys. Condens. Matter 14 9187 (2002)
- Brommer P, G\u00e4hler F Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 15 295 (2007)
- 67. Mendelev M I et al. Philos. Mag. 92 4454 (2012)
- 68. Mendelev M I et al. Philos. Mag. 83 3977 (2003)
- 69. Alfè D, Price G D, Gillan M J Phys. Rev. B 65 165118 (2002)
- Белащенко Д К, Смирнова Д Е ЖФХ 85 2048 (2011); Belashchenko D K, Smirnova D E Russ. J. Phys. Chem. A 85 1908 (2011)
- 71. Waseda Y The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids (New York: McGraw-Hill, 1980)
- Баканова A A, Дудоладов И П, Трунин Р Φ ΦΤΤ 7 1615 (1965); Bakanova A A, Dudoladov I P, Trunin R F Sov. Phys. Solid State 7 1307 (1965)
- Белащенко Д К *TBT* 51 697 (2013); Belashchenko D K *High Temp*. 51 626 (2013)
- 74. Быстров П И и др. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок (Отв. ред. В А Кириллин) (М.: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Bystrov P I et al. Liquid-Metal Coolants for Heat Pipes and Power Plants (Ed. V A Kirillin) (New York: Hemisphere Publ. Corp., 1990)
- 75. Winzenick M, Vidjayakumar V, Holzapfel W B Phys. Rev. B 50 12381 (1994)
- 76. McBride E E "On structural studies of high-density potassium and sodium", Thesis (Edinburgh: Univ. of Edinburgh, 2013) submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy

- 77. Young D A, Ross M Phys. Rev. B 29 682 (1984)
- Белащенко Д К *ТВТ* 50 354 (2012); Belashchenko D K *High Temp.* 50 331 (2012)
- 79. Rice M H J. Phys. Chem. Solids 26 483 (1965)
- 80. Grover R et al. J. Phys. Chem. Solids 30 2091 (1969)
- Альтшулер Л В и др. ЖЭТФ 38 790 (1960); Al'tshuler L V et al. Sov. Phys. JETP 11 573 (1960)
- Глушак Б Л и др. ЖЭТФ 96 1301 (1989); Glushak B L et al. Sov. Phys. JETP 69 739 (1989)
- 83. Garai J, Chen J, Telekes G Calphad 33 737 (2009)
- 84. Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M Phys. Rev. B 70 094112 (2004)
- 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)
- 86. Oh D J, Johnson R A J. Mater. Res. 3 471 (1988)
- 87. Rohrer C L Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2 119 (1994)
- 88. Mishin Y et al. *Phys. Rev. B* **59** 3393 (1999)
- 89. Morozov I V et al. Comput. Phys. Commun. 182 1974 (2011)
- 90. Ercolessi F, Adams J B Europhys. Lett. 26 583 (1994)
- 91. Mendelev M I et al. *Philos. Mag.* 88 1723 (2008)
- Liu X-Y, Ercolessi F, Adams J B Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 12 665 (2004)
- 93. McQueen R G et al., in *High-Velocity Impact Phenomena* (Ed. R Kinslow) (New York: Academic Press, 1970) p. 293; "Appendix A shock wave data for standard materials", in *High Velocity Impact Phenomena* (Ed. R Kinslow) (New York: Academic Press, 1970) appendices on p. 515
- 94. Dewaele A et al. Phys. Rev. Lett. 97 215504 (2006)
- Белащенко Д К, Островский О И ЖΦХ 85 1063 (2011); Belashchenko D K, Ostrovskii O I *Russ. J. Phys. Chem. A* 85 967 (2011)
- 96. Dorogokupets P I et al. Sci. Rep. 7 41863 (2017)
- 97. Hixson R S, Winkler M A, Hodgdon M L Phys. Rev. B 42 6485 (1990)
- 98. Assael M J et al. J. Phys. Chem. Ref. Data 35 285 (2006)
- 99. Белащенко Д К, Магидсон И А *Изв. вузов. Черная металлургия* (3) 4 (1983)
- 100. Менделев М И, Белащенко Д К Металлы (3) 21 (1995)
- 101. Landa A et al. Acta Mater. 46 3027 (1998)

- 102. Vitek V, Ackland G J, Cserti J MRS Proc. 186 237 (1990)
- 103. Baskes M I Mater. Chem. Phys. 50 152 (1997)
- 104. Zhang Q, Lai W S, Liu B X J. Non-Cryst. Solids 261 137 (2000)
- 105. Koči L et al. Phys. Rev. B 74 012101 (2006)
- 106. Özgen S, Sonğur L, Kara İ Turk. J. Phys. 36 59 (2012)
- 107. Cherne F J, Baskes M I, Deymier P A Phys. Rev. B 65 024209 (2001)
- 108. Alemany M M G et al. J. Non-Cryst. Solids 250-252 53 (1999)
- 109. Белащенко Д К *TBT* **58** 61 (2020); Belashchenko D K *High Temp*. **58** 64 (2020)
- 110. Урлин В Д ЖЭТФ **49** 485 (1965); Urlin V D Sov. Phys. JETP **22** 341 (1966)
- 111. Salamat A et al. *Phys. Rev. B* 84 140104(R) (2011)
- 112. Gavriliuk A G et al. *Письма в ЖЭТФ* **106** 702 (2017); *JETP Lett*. **106** 733 (2017)
- Белащенко Д К ЖФХ 75 89 (2001); Belashchenko D K Russ. J. Phys. Chem. 75 81 (2001)
- 114. Белащенко Д К *TBT* **59** (2021) в печати; Belashchenko D K *High Temp.* **59** (2021) in press
- 115. Itami T et al. Phys. Rev. B 67 064201 (2003)
- 116. Munejiri S et al. J. Phys. Conf. Ser. 98 042010 (2008)
- 117. del Rio B G, González L E EPJ Web Conf. 151 03003 (2017)
- 118. Bernard S, Maillet J B Phys. Rev. B 66 012103 (2002)
- 119. Gubin S A et al. Phys. Procedia 72 338 (2015)
- 120. Minakov D V, Levashov P R Phys. Rev. B 92 224102 (2015)
- 121. Japel S et al. Phys. Rev. Lett. 95 167801 (2005)
- 122. Errandonea D Phys. Rev. B 87 054108 (2013)
- 123. Lazor P, Shen G, Saxena S K Phys. Chem. Minerals 20 86 (1993)
- 124. Weir S T et al., LLNL-JRNL-522418 (Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory, 2012)
- 125. La Lone B M et al. J. Appl. Phys. 126 225103 (2019)
- 126. Schwager B et al. J. Chem. Phys. 133 084501 (2010)
- 127. Briggs R et al. Phys. Rev. B 95 054102 (2017)
- 128. Godwall B K et al. Science 248 462 (1990)
- 129. Dewaele A et al. Phys. Rev. B 73 144106 (2007)
- 130. Partouche-Sebban D et al. J. Appl. Phys. 97 043521 (2005)
- 131. Белащенко Д К *TBT* **55** 386 (2017); Belashchenko D K *High. Temp.* **55** 370 (2017)

Does the embedded atom model have predictive power?

D.K. Belashchenko

National University of Science and Technology MISIS, Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation E-mail: dkbel75@gmail.com

Potassium, rubidium, aluminum, iron, nickel, and tin embedded atom models (EAMs) have been used as examples to ascertain how well the properties of a metal are described by EAM potentials calculated from the shape of shock adiabats and/or static compression data (from a function of cold pressure). Verification of the EAM potential implies an evaluation of its predictive power and an analysis of the agreement with experiment both at 0 or 298 K and under shock compression. To obtain consistent results, all contributions of collectivized electrons to energy and pressure need to be taken into consideration, especially in transition metals. Taking account of or ignoring electronic contributions has little effect on the calculated melting lines of the models, self-diffusion coefficients, and viscosity. The shape of the melting line is sensitive to the behavior of the repulsive branch of the pair contribution to the EAM potential at small distances.

Keywords: embedded atom model (EAM), molecular dynamics method, embedding potential, electronic contributions, predictive power, tandem, static compression, shock compression

PACS numbers: 02.70.-c, 64.30.-t, 64.70.D-

Bibliography - 131 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 190 (12) 1233-1260 (2020)

Received 1 November 2019, revised 19 January 2020

Physics – Uspekhi 63 (12) (2020)

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038761

DOI: https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.01.038761