

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФГБОУ ВПО "ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ" (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Воронцов Александр Геннадьевич

Структурообразование в простых металлических системах в  
жидкой фазе и при переходе пар - жидкость

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант  
доктор физико-математических наук  
Бескачко В.П.

Челябинск 2014

## Оглавление

<b>Введение</b>	<b>6</b>
<b>1 Неупорядоченное состояние вещества</b>	<b>18</b>
1.1 Формирование представлений о структуре жидкости . . . . .	18
1.1.1 Фазы вещества. Кристалл - газ - жидкость . . . . .	18
1.1.2 Модели жидкости . . . . .	20
1.2 Структура жидкого состояния . . . . .	28
1.2.1 Экспериментальные данные о структуре . . . . .	28
1.2.2 Аналитические теории жидкости . . . . .	35
1.2.3 Моделирование структуры жидкости . . . . .	39
1.3 Структурные и фазовые переходы . . . . .	46
1.3.1 Проблема определения фазового состояния . . . . .	46
1.3.2 Проблема описания фазовых переходов . . . . .	52
1.3.3 Фазовые переходы и структурные изменения в жидкости . . . . .	54
1.4 Опытные данные о свойствах простых жидкостей . . . . .	57
1.4.1 Непроводящие жидкости . . . . .	58
1.4.2 Металлические жидкости . . . . .	61
1.5 Формирование частиц при конденсации паров металла . . . . .	72
1.5.1 Макропроцессы . . . . .	75
1.5.2 Теория нуклеации и конденсации . . . . .	78

1.5.3 Моделирование конденсации . . . . .	81
1.5.4 Формирование атомной структуры кластеров . . . . .	83
<b>2 Моделирование неупорядоченных состояний вещества и анализ их структуры</b>	<b>87</b>
2.1 Моделирование неупорядоченного состояния . . . . .	90
2.1.1 Использование экспериментальных данных . . . . .	91
2.1.2 Метод Молекулярной динамики . . . . .	94
2.1.3 Выбор потенциала взаимодействия . . . . .	97
2.1.4 Особенности моделирования жидкости . . . . .	106
2.2 Анализ структуры моделей . . . . .	114
2.2.1 Динамическая атомная структура . . . . .	115
2.2.2 Геометрическая атомная структура . . . . .	118
2.2.3 Метод Вороного - Делоне для описания геометрической атомной структуры . . . . .	121
2.2.4 Геометрия межатомного пространства как альтернативный способ описания геометрической атомной структуры . . . . .	127
2.2.5 Классификация текущих систем по степени упорядоченности . . . . .	131
2.3 Особенности атомистического моделирования конденсации .	144
2.3.1 Основные параметры моделей . . . . .	148
2.3.2 Нуклеация. Возможности экстраполяции результатов	157
2.3.3 Результаты моделирования и классическая теория .	160
2.3.4 Статистический анализ соударений атомных комплексов	165

<b>3 Структура "простых" жидкостей в области низких плотностей</b>	<b>171</b>
3.1 Система твёрдых сфер . . . . .	173
3.1.1 Аналитические результаты . . . . .	174
3.1.2 Геометрическое описание системы ТС . . . . .	175
3.1.3 Результаты моделирования . . . . .	179
3.1.4 Геометрическая атомная структура . . . . .	184
3.1.5 Динамическая атомная структура . . . . .	185
3.2 Система Леннард-Джонса . . . . .	193
3.2.1 Геометрическая атомная структура . . . . .	195
3.2.2 Динамическая атомная структура . . . . .	196
3.2.3 Обсуждение. Дисперсия звука . . . . .	201
3.3 Расплавы металлов . . . . .	204
3.3.1 Железо, Галлий, Золото . . . . .	209
3.3.2 Щелочные металлы . . . . .	214
3.3.3 Ртуть . . . . .	217
<b>4 Электронные свойства металлических расплавов при высоких температурах</b>	<b>224</b>
4.1 Моделирование методом ЛМТО-рекурсии. Результаты для железа . . . . .	226
4.1.1 Схема метода . . . . .	227
4.1.2 Потенциальные параметры модельного гамильтониана	232
4.1.3 Плотность электронных состояний. Метод рекурсии .	234
4.1.4 Расчет электропроводности. Метод рекурсии . . . . .	237

4.1.5 Локализация электронов . . . . .	241
4.2 Цезий . . . . .	242
4.2.1 Плотность электронных состояний . . . . .	243
4.2.2 Электропроводность . . . . .	244
4.2.3 Локализация электронов . . . . .	248
4.2.4 Магнетизм . . . . .	251
4.3 Ртуть . . . . .	255
4.3.1 Плотность электронных состояний . . . . .	256
4.3.2 Электропроводность . . . . .	258
4.3.3 Изменение характера электронных состояний . . . . .	260
<b>5 Процессы структурообразования при конденсации из газовой фазы . . . . .</b>	<b>265</b>
5.1 Энергетическое состояние атомных комплексов и кластеров при интенсивной конденсации . . . . .	266
5.1.1 Энергия атомных комплексов . . . . .	268
5.1.2 Энергетическое состояние кластеров в процессе роста . . . . .	272
5.1.3 Режим охлаждения кластеров . . . . .	274
5.2 Структура кластеров и атомных комплексов . . . . .	277
5.2.1 Структура и стабильность малых атомных комплексов . . . . .	278
5.2.2 Зависимость структуры кластера от размера и внутренней энергии . . . . .	282
<b>Литература . . . . .</b>	<b>296</b>

## Введение

Объект исследования и актуальность темы. Развитие технологий привело к тому, что для экспериментального изучения и использования стали доступны вещества, находящиеся в экстремальных условиях: температурах до нескольких тысяч Кельвин и давлениях в тысячи атмосфер. Интерес к изучению веществ в таких состояниях связан с расширяющейся областью их применения в современных технологических процессах. Примерами могут служить использование жидких металлов в качестве теплоносителей в атомных реакторах и тепловых энергетических установках (температуры до 0,5 кК), модификация свойств поверхности металлических материалов при воздействии на них мощных энергетических пучков (температуры до 10кК), метод сверхкритической экстракции химических соединений из растительного и животного сырья (давления до 100 атмосфер) и т.д. Дополнительный интерес к данным состояниям возникает в связи с безопасностью энергетических установок повышенной мощности, нештатные режимы работы которых могут приводить к появлению высоких температур и давлений. Эксплуатация материалов в таких условиях делает актуальной задачу теоретического описания и прогнозирования их свойств в широкой области параметров состояния, на основе данных о их внутреннем строении.

В данной работе объектом исследования являются текучие фазы систем с ненаправленным ненасыщаемым взаимодействием (простые систе-

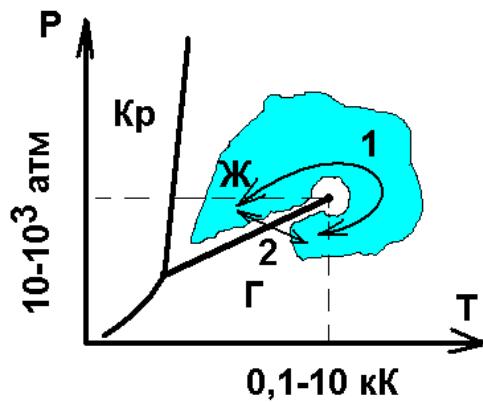


Рис. 0.1: Фазовая диаграмма простой жидкости.  $K_p$  - кристаллическая фаза,  $J$  - жидкая фаза,  $\Gamma$  - газовая фаза.

мы), к которым относят расплавы металлов и сжиженные состояния инертных газов. На рис. 0.1 схематически изображена фазовая диаграмма простой системы и область однофазных текучих состояний Жидкость - сверхкритический Флюид - Газ ( $J\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$ ), огибающая критическую точку, и вызывающая интерес из-за возможности плавного изменения свойств системы в широких пределах: от свойств, присущих жидкостям до свойств, характерных для газов. Эта область слабо изучена и теоретически и экспериментально, особенно в случае металлических систем, для которых критические температуры превышают 2 кК.

Существование критической точки жидкость - пар свидетельствует об отсутствии качественных различий между жидкостью и газом, что подтверждается возможностью единого аналитического описания этих состояний уравнением Ван-дер-Ваальса. Однако, в начале 20-го века стало понятно, что в жидкости расположение атомов, в отличие от газа, не является случайным, в ней существует близкий порядок. Это обстоятельство, а также то, что многие свойства плотной жидкости (плотность, сжимаемость и др.) близки к свойствам соответствующей твёрдой фазы, поставило под со-

мнение представление о сугубо количественном характере различия между жидкостью и газом. На данную проблему обратили внимание Я.Б. Зельдович и Л.Д. Ландау [1], предсказав возможность фазового перехода металл - неметалл в проводящей жидкости. Несмотря на экспериментальное подтверждение этой гипотезы, задача теоретического описания структурных изменений, сопутствующих переходу металл - неметалл, до сих пор не решена. Таким образом, развитие представлений о неупорядоченных системах и описание процессов структурообразования в них является актуальным направлением исследований.

Предметом исследования данной работы являются процессы формирования структуры и свойств конденсированной фазы в простых системах. Вопрос о формировании структуры жидкости имеет два аспекта. При гомогенном механизме формирования можно рассмотреть термодинамический путь вокруг критической точки (кривая 1 на рис. 0.1) и определить последовательность изменений структуры при переходе газ - флюид - жидкость. При гетерогенном механизме формирования можно проследить процесс увеличения размеров атомных комплексов (кластеров), появляющихся при конденсации пара (кривая 2 на рис. 0.1). Процессы конденсации интересны также в связи с применением их в одной из технологий получения металлических нанопорошков из газовой фазы.

Цель диссертационной работы состоит в установлении с помощью компьютерных экспериментов закономерностей изменения структуры атомных комплексов (кластеров), возникающих из пара, а также объемной структуры металлических систем вследствие изменения термодинамических параметров во всей области существования однофазного текучего

состояния (Ж-Ф-Г).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать статистико-геометрический метод анализа атомной структуры неупорядоченных систем, эффективный для систем в области Ж-Ф-Г;
- Исследовать изменения в атомной структуре вещества при постепенном переходе Жидкость - Флюид - Газ для систем с различным характером межчастичного взаимодействия;
- Исследовать изменения электронной структуры расплавов металлов во всем температурном диапазоне существования проводящей фазы;
- Выявить взаимосвязь между изменениями в электронной структуре, атомной структуре и свойствами расплавов металлов при переходе Ж-Ф-Г;
- Провести моделирование процесса конденсации пара металла в среде инертного газа;
- Изучить термодинамические состояния атомных комплексов и кластеров металла при конденсации пара металла в среде инертного газа;
- Провести анализ атомной структуры конденсированной фазы металла при ее формировании из пара.

Научная новизна:

1. В рамках статистической геометрии предложен метод анализа структуры текучих фаз (Ж-Ф-Г), основанный на изучении геометрии межатомного пространства, позволяющий проводить сравнение систем по степени их упорядоченности.
2. На фазовой диаграмме установлена область перехода между плотными и рыхлыми состояниями, в которой происходит качественное изменение свойств текучей фазы веществ (жидкости и сверхкритического флюида).
3. Впервые показана связь изменений в структуре расплавов металлов с особенностями на зависимостях их свойств от термодинамических параметров.
4. Впервые определена связь геометрических параметров кластеров металла со степенью их нагрева.

Научная и практическая ценность данной работы состоит в том, что в диссертации исследован переход между жидким, флюидным и газообразным состоянием вещества для систем с разным характером межчастично-го взаимодействия. Показано, что в относительно малой области фазовой диаграммы происходит качественное изменение свойств текучей фазы веществ разной природы. Это необходимо учитывать при разработке новых установок и эксплуатации существующих, работающих с жидкостями при экстремальных условиях.

Результаты моделирования процессов конденсации металлического пара могут быть применены для усовершенствования методики получения нанопорошков методом испарение - конденсация, а сама методика мо-

делирования может быть встроена в систему мульти尺度ного моделирования физико - химических процессов в газодинамических системах с химическими превращениями.

Разработаны алгоритмы и созданы программы для расчёта электронной структуры и свойств расплавов металлов в широком диапазоне температур, которые могут быть использованы для прогнозирования поведения расплавов при экстремальных условиях.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Способ анализа структуры неупорядоченных текучих фаз;
2. Результаты анализа геометрической и динамической атомных структур систем с различным характером межчастичного взаимодействия;
3. Положение о том, что состояния вещества в текучей фазе можно разделять на плотные и рыхлые, отличающиеся атомной структурой;
4. Результаты, показывающие связь между параметрами геометрической атомной структуры и свойствами жидких металлов;
5. Результаты изучения состояния атомных комплексов и кластеров при конденсации металлических систем с высокой степенью начального пересыщения;
6. Результаты анализа структуры кластеров в зависимости от их размеров и энергетического состояния.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в период 2000-2013 г. на кафедре общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного

университета. В получении всех представленных результатов автор принимал непосредственное участие. В работах по применению метода ЛМТО для определения электронной структуры и свойств расплавов металлов (Cs, Hg, Fe), расчёты электропроводности и коэффициента пространственной локализации были сделаны Соболевым А.Н. Работы по анализу атомных конфигураций модельных систем были выполнены совместно с Куцем Д.А. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами Мирзоевым А.А., Гельчинским Б.Р., Коренченко А.Е., причём вклад диссертанта в материалы, представленные в диссертации, был определяющим.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: International Conferences on Liquid and Amorphous Metals (2004 - Metz, France; 2007 - Ekaterinburg, Russia; 2010 - Rome, Italy; 2013 - Beijing, China); Российских конференциях "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (2004 - Екатеринбург; 2011 - Екатеринбург); Российских конференциях по теплофизическим свойствам веществ (2005 - Санкт-Петербург; 2011 - Новосибирск); XXXI международной зимней школе физиков - теоретиков "Коуровка-2006" (2006 - Екатеринбург); Российских семинарах "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (2006 - Курган; 2010 - Курган); Первом международном симпозиуме "Плавление и кристаллизация металлов и оксидов" - МСМО-2007 (2007 - Ростов-на-Дону, п. Лоо), Всероссийских конференциях "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях" (2008 - Москва; 2009 - Москва); Третьей всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО 2009" (2009 - Екатеринбург);

19-th European conference on thermophysical properties (2011 - Thessaloniki, Greece); XVI-th Research Workshop "Nucleation Theory and Applications" (2012 - Dubna, Russia); XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (2013 - Elbrus, Russia).

Материалы диссертации опубликованы в **51** печатных работах, из них **1** монография, **1** свидетельство на программу для ЭВМ, **27** статей в рецензируемых журналах в том числе **22** из списка ВАК, **16** статей в сборниках трудов конференций.

Диссертация состоит из введения, 5-и глав, заключения и списка цитированной литературы.

**Во введении** обоснована актуальность темы, ее научное и практическое значение, сформулирована цель работы и решаемые задачи, указаны выносимые на защиту научные положения и дана краткая характеристика разделов диссертации.

**В первой главе** рассмотрена проблема формирования единого подхода для описания однофазного текущего состояния вещества. Приведён обзор публикаций, отражающий историю развития представлений о структуре жидкостей и газов, начиная с работ Ван-дер-Ваальса и Дебая и заканчивая современными исследованиями. Отмечено отсутствие универсальной теории жидкого состояния в рамках традиционных статистических методов из-за практической невозможности описания многочастичных корреляций, существующих в системе. Проанализированы экспериментальные результаты и теоретические положения, относящиеся к вопросу о структурных переходах типа жидкость - жидкость при движении в однофазной области состояний вокруг критической точки Жидкость - сверхкритический

Флюид - Газ. Рассмотрены особенности изменения свойств металлических и неметаллических жидкостей при движении вдоль указанного термодинамического пути. Сделан вывод, что несмотря на большое количество экспериментальных данных, указывающих, на качественные изменения в жидкой фазе, отсутствуют структурные модели для их описания.

Рассмотрены экспериментальные и теоретические результаты, по изучению процесса формирования объёмной конденсированной фазы из пара. Рассмотрена совокупность макроскопических и микроскопических процессов, протекающих в системе. Указано, что данные процессы оказывают сильное влияние друг на друга, затрудняющее разработку моделей для описания всей совокупности наблюдаемых явлений. Найдено, что в литературе основное внимание уделяется описанию структуры и свойств малых объектов (кластеров и наночастиц), находящихся при невысоких температурах, близких к условиям эксплуатации, а вопрос формирования структуры при конденсации пара практически не рассматривается.

**Вторая глава** посвящена описанию методик компьютерного моделирования и анализа атомной структуры веществ в неупорядоченном состоянии. Обсуждены особенности компьютерного моделирования неупорядоченных сред. С помощью численных экспериментов оценены параметры модели и условия моделирования, обеспечивающие надёжность статистических оценок свойств веществ и их независимость от выбора граничных условий. Приведён критический анализ методик получения из экспериментальных данных информации о строении веществ, которая напрямую может быть использована при атомистическом моделировании.

Дано сравнение эффективности современных методик оценки струк-

турных параметров неупорядоченных веществ. В работе предложена методика анализа геометрической атомной структуры, в которой независимо анализируются топологические и метрические параметры структуры для моделей произвольной плотности. Показана статистическая надёжность предложенного набора параметров для оценки топологических свойств модельных систем.

Проведено обсуждение принципов атомистического моделирования процесса формирования атомных комплексов (кластеров) при конденсации пара металла в среде инертного (буферного) газа для условий, реализующихся в установках для получения ультрадисперсных порошков. Приведены результаты моделирования, полученные при использовании различных термодинамических условий. Показано качественное согласие результатов с предсказаниями теории нуклеации, но отмечено значительное количественное различие. Сделан вывод, что моделирование конденсации требует детального изучения энергетического состояния кластеров и других параметров, влияющих на вероятность присоединения атомов к кластеру.

**В третьей главе** диссертации проведено обсуждение изменений, происходящих в простых моноатомных системах, вследствие изменения термодинамических параметров во всей области существования текущего однофазного состояния (Жидкость - Флюид - Газ). Использованы модели неупорядоченного состояния обладающие разным характером ненаправленного межчастичного взаимодействия. Сначала рассмотрены наиболее сильные эффекты отталкивания атомных остовов (модель твёрдых сфер); затем учтено притяжение между атомами (потенциал Леннард-Джонса); и наконец - эффекты, связанные с многочастичной природой химической

связи (модели металлов).

При обобщении исследований, собранных в третьей главе, сделано заключение, что в простых жидкостях переход от плотной жидкости к рыхлой связан с упаковкой атомных остовов и проявляется при плотностях упаковки твёрдых сфер около 0,3. Для моделей реальных веществ этот переход расположен в жидкостной и флюидной (сверхкритической) части фазовой диаграммы. Изменение структуры жидкости сопровождается изменением типа коллективного движения атомов и может наблюдаться в прецизионных экспериментах по изучению распространения звука и сжимаемости вещества.

**В четвёртой главе** диссертации рассмотрено поведение электронной структуры и свойств металлических расплавов при изменении состояний вдоль кривой равновесия жидкость - пар вплоть до критической точки. Обсуждены механизмы перехода металл - неметалл и корреляции в изменении электронных свойств и атомной структуры.

На основе результатов, полученных при помощи оригинальной методики моделирования электронной структуры и свойств расплавов металлов при пониженных плотностях, и анализа структуры, выполненного во второй главе, сделано заключение, что наблюдаемые аномалии температурных зависимостей магнитной восприимчивости, сдвига Найта, электропроводности расплавов и положение перехода металл-неметалл в щелочных металлах и ртути объясняются совместным изменением пространственных атомных конфигураций и перестройкой электронных состояний.

**В пятой главе** рассмотрены энергетическое состояние и структурные особенности атомных комплексов (кластеров малых размеров), обра-

зующихся при конденсации пара металла на примере формирования кластеров меди в среде аргона. Показано, что поступательные и вращательные степени свободы кластеров находятся в тепловом равновесии со средой, а внутренние степени свободы значительно перегреты, причём степень перегрева зависит от размера кластера. Найдено, что процесс остывания кластеров занимает время, большее, чем время нуклеации, что может объяснить количественное расхождение результатов моделирования и предсказаний существующих теорий в системах с большими степенями пересыщения.

Показано, что процесс формирования структуры кластера состоит из нескольких этапов: формирования псевдогазового атомного комплекса, появления в данном комплексе уплотнённой центральной части при увеличении количества частиц, разрастании уплотнённого слоя с формированием в центре ядра кластера. Дальнейшее увеличение количества частиц приводит к росту внутренней части кластера, при этом псевдогазовая оболочка и уплотнённый слой сохраняют свою толщину.

**В заключении** Сформулированы основные выводы по диссертации.

# 1. Неупорядоченное состояние вещества

## 1.1. Формирование представлений о структуре жидкости

### 1.1.1. Фазы вещества. Кристалл - газ - жидкость

Изучение кристаллической структуры материалов, т.е. положений атомов в кристалле, лежит в основе физики твёрдого тела. Основные положения кристаллографии были сформированы к середине 20-го века. Однако задолго до этого высказывались предположения о том, что внешние формы кристаллов отражают правильное (регулярное) внутреннее расположение сферических или эллипсоидальных частиц. Исходя из такого представления, Вейсс в начале 19-го века ввёл систему кристаллографических осей. Кристаллические решётки были описаны Браве, а пространственные группы симметрии - Федоровым и Шенфлисом. В 1912 при пропускании рентгеновских лучей через кристалл Лауэ наблюдал дифракционную картину в виде набора пятен, при помощи которой удалось восстановить расположение атомов в кристаллической решётке. Дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов является основой и всех современных экспериментальных методов определения структуры различных материалов.

Представления о строго упорядоченных положениях атомов в кристалле и их тепловом движении около этих положений позволяет количественно описать их термодинамические свойства (теория Дебая - Эйнштейна), электронные спектры и разделение материалов на проводники и

диэлектрики (теория Блоха), объяснить магнитные свойства (модели Изинга и Гейзенберга) и т.д. Все это оказалось возможным благодаря наличию "отправной точки" всех теорий - представления об идеальном упорядочении расположения атомов в кристалле при низких температурах. Повышение температуры нарушает идеальное состояние, однако при не слишком высоких температурах можно использовать концепцию квазичастиц - возбуждённых энергетических состояний, наделённых свойствами частиц (энергией, импульсом, эффективной массой). Квазичастицы могут иметь различную природу: фононы - тепловые колебания решётки, экситоны - образование пары электрон - дырка, и т.д. Так же хорошо изучено полностью разупорядоченное состояние вещества - идеальный газ. Как это ни парадоксально, но и в случае идеальных кристаллов, и в случае идеальных газов достигнутый успех обусловлен наличием в системе слабо взаимодействующих друг с другом объектов: атомов в случае идеального газа и квазичастиц в случае кристалла. Движение отдельных частиц независимы, поэтому ансамбль таких частиц хорошо описывается в рамках статистической физики, а многое из предложенных моделей допускают строгое аналитическое решение.

Ситуация кардинально меняется в случае, когда частицы (или квазичастицы) начинают взаимодействовать друг и с другом. При взаимодействии частиц / квазичастиц начинает формироваться структура, т.е. формируются дополнительные внутренние связи, изменяющие основные термодинамические функции системы. Жидкость в этом смысле уникальна - в ней нельзя пренебречь ни взаимодействием между атомами, ни взаимодействием между квазичастицами. Таким образом понятие "структура"

для жидкости становится многогранным и включает в себя не только закономерности расположения отдельных атомов, но и закономерности их колективного движения. В дальнейшем мы будем различать *геометрическую атомную структуру*, т.е. корреляции в пространственном расположении атомов, и *динамическую атомную структуру*, т.е. пространственно-временные корреляции в движении атомов. Наличие многочастичных корреляций разной природы делает построение полной единой теории жидкого состояния крайне сложной задачей.

### **1.1.2. Модели жидкости**

Установленное Эндрюсом в середине 19-го века наличие критической точки при переходе жидкость - пар, дало основание полагать, что жидкость принципиально не отличается от газа, и говорить, что жидкость это "плотный газ". Это утверждение подкреплялось теорией Ван-дер-Ваальса, предложившего в 1873 году единое уравнение состояния, которое описывает все основные закономерности перехода газ - жидкость. Согласно этой теории жидкость является непрерывным продолжением газовой фазы, в которой тепловое движение атомов уже не способно преодолеть силы межмолекулярного притяжения. Из этого был сделан вывод, что расположение частиц в жидкости и их движение так же беспорядочно, как и в газах.

Это положение подверглось резкой критике в начале 20-го века, когда были поставлены эксперименты по дифракции рентгеновских лучей в жидкости. Оказалось, что на рентгенограммах жидкостей, как и в поликристаллах, видны дифракционные кольца, что указывало на характерные закономерности в размещении ее молекул. Причём параллельные рент-

генографические исследования плотных газов позволили установить, что появление дифракционных колец связано именно со взаимным пространственным расположением молекул, а не с особенностями их внутреннего строения.

Отсутствие адекватного аппарата для расшифровки рентгенограмм не позволило определить особенности структуры жидкостей и послужило поводом для появления различных модельных предположений. Стюард [2] на основе качественного анализа рентгенограмм и сопоставления свойств жидкости, твёрдого тела и газа предложил теорию сиботактических групп. Он пришёл к выводу, что для жидкого состояния характерны две фазы — мелкокристаллическая и истинно жидкая (газоподобная). Т.е. текучесть жидкости и высокий коэффициент диффузии обусловлены присутствием газоподобной фазы, а получающиеся рентгенограммы объясняются наличием небольших областей с кристаллическим упорядочением. Кристаллические области ориентированы беспорядочно, поэтому на рентгенограммах размытые дифракционные кольца. Стюард предполагал, что сиботактические группы могут появляться уже в плотном газе, а их размер и относительное положение определяется плотностью системы, а не температурой. С развитием методик исследования жидкости стало ясно, что жидкость однородна и от теории сиботактических групп Стюарда пришлось отказаться.

Отправной точкой современного представления о структуре жидкости стали работы Дебая, проведённые в 1916–1933 годах. В обобщающей работе [3] он продемонстрировал применение экспериментальных методов изучения геометрической атомной структуры жидкости (взаимного распо-

локации атомов) и динамической атомной структуры жидкости (индивидуального и коллективного движения атомов), которые являются основными методами изучения жидкости до сегодняшнего дня. Для определения взаимного расположения атомов он использовал результаты Менке [4] по дифракции рентгеновских лучей на жидкой ртути. Полученные рентгенограммы были интерпретированы при помощи теории Принса–Цернике [5], и определена парная корреляционная функция распределения атомов в жидкой ртути. Оказалось, что в жидкой ртути имеется высокая степень ближнего порядка в областях с размерами  $1,0 - 2,0$  нм: в области размером в несколько средних межатомных расстояний от каждого атома расположение атомов упорядочено, подобно тому, как это наблюдается в твёрдых телах. Природу этой упорядоченности удалось подтвердить при помощи ещё одной новаторской методики – натурного моделирования беспорядочного расположения атомов и последующего сравнения результатов с данными эксперимента. Оказалось, что беспорядочное расположение стальных шариков в точности воспроизводит распределение атомов в жидкой ртути. Таким образом, структура жидкости сходна со структурой беспорядочно расположенных твёрдых шаров с такой же плотностью упаковки. Это позволило Дебаю сделать вывод о том, что структура одноатомной жидкости имеет общность не только с газовой фазой, но и с кристаллической, т.е. структура жидкости скорее похожа на структуру искажённого кристалла. Методики, использованные в работе Дебая предопределили широкое использование дифракционных методик и методик моделирования (механического, а в последствии компьютерного) для изучения расположения атомов в неупорядоченных средах.

Еще одним вкладом Дебая в объяснение структуры жидкости стали его исследования по неупругому рассеянию света. В этих экспериментах он с коллегами (Майером и Раммом) [6] наблюдали не только за изменением интенсивности рассеянного света в зависимости от угла рассеяния, но и за сдвигом частоты при рассеянии. Ожидалось, что если свет в жидкости рассеивается так же как в газе, то в спектре рассеянного излучения должна присутствовать одна компонента, уширенная из-за теплового движения атомов газа. Однако в спектре отражённого света присутствовали три компоненты: несмещённая и две смещённые в разные стороны на частоту, равную частоте распространения звука. Дуплет со смещёнными частотами, возникающий при отражении, характерен для кристаллов. Он появляется при отражении света от тепловых колебаний определённого направления и длины волны, которые присутствуют в кристаллах при конечных температурах (фононы). Наличие несмещённой компоненты объясняется некоторой подвижностью атомов жидкости, в сравнении с кристаллом. Этот эксперимент позволил утверждать, что жидкость похожа на кристалл не только расположением атомов, но и ее динамическая структура (тепловое движение молекул) является близкой к динамической структуре кристалла и связана с распространением волн. В подтверждение этой гипотезы говорит и тот факт, что теплоёмкость жидкости хорошо описывается законом Дюлонга – Пти, а электропроводность жидких металлов – формулой Займана [7]. Таким образом, Дебай в своих работах обозначил круг методов для изучения атомной и динамической структуры жидкостей, а также способов оценки и анализа результатов.

Первой после Ван-дер-Ваальса теорией, позволяющей предсказывать

свойства жидкостей, была "Кинетическая теория жидкости" Я.И. Френкеля [8]. Сам Френкель постарался построить идеально простое, полу количественное описание, объясняющее текучесть жидкости. Работы П. Дебая однозначно установили, что расположение атомов в плотной жидкости (вблизи температуры плавления) в значительной мере однородно, имеет локальное упорядочение, и принципиально не отличается от такового в нагретом кристалле. Френкель, поддерживая идеи Дебая о жидкости, как о плотной субстанции, предложил механизм прыжкового движения атомов в твёрдом теле и жидкости. Движение атомов в нагретом кристалле и жидкости он разделил на две части: колебательное движение вокруг локального положения равновесия с периодом порядка  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с, и прыжками в новое положение равновесие, которые происходят за время  $\tau \approx 10^{-10}$  с. Таким образом, согласно Френкелю, существует 2 типа движения атомов, одно из которых преобладает в твёрдом (нетекучем) состоянии, а второе в жидкости. Различие между твёрдым аморфным и кристаллическим состояниями заключается в количестве дефектов – атомов, покинувших узлы решётки и перемещающихся по телу. Ключевым пунктом теории Френкеля является положение о потенциальном барьере  $E_a$ , создаваемом соседними атомами, который необходимо преодолеть атому для очередного прыжка и тепловой энергии  $k_B T$ , которая обеспечивает прыжки атомов. В соответствии с распределением Больцмана, частота перескока при этом определяется как

$$1/\tau \propto e^{-E_a/k_B T} \quad (1.1)$$

Энергия активации  $E_a$  зависит от объёма, локального окружения ато-

мов и их природы и слабо зависит от температуры. Это объясняет особенности изменения кинетических параметров тел при нагревании, растяжении и сжатии. Плавление в модели Френкеля происходит при условии, что времена колебаний и прыжкового движения становятся одного порядка, т.е. жидкость заметно течёт. Оказалось, что в рамках этой модели можно качественно представить переходы кристалл - жидкость - аморфное тело и объяснить текучесть кристаллов и аморфных тел (стёкол).

Отметим, что теория Френкеля описывает только плотные жидкости и твёрдые тела, т.е. она перестаёт работать в области нагретой жидкости, когда время между прыжками становится сравнимым со периодом колебаний. При этих условиях становится невозможno разделить прыжки и колебания относительно положения равновесия, поскольку положение равновесия быстро смещается. Более того, работы по компьютерному моделированию движения атомов в жидкости показали [9], что движение единичного атома не является прыжковым и может рассматриваться, как колебательное около положения равновесия только с учётом постоянно-го дрейфа этого положения равновесия вместе с атомным окружением, т.е. течение жидкости обеспечивается не отдельными прыжками атомов, а кол-лективным движением групп атомов. Поэтому, несмотря на то, что теория Френкеля качественно правильно описывает многие свойства жидкости и аморфного тела, говорить о ее универсальности нельзя.

Ещё одним подходом к объяснению природы жидкого состояния, яв-ляется структурная модель жидкого состояния Дж. Бернала [10]. Она яви-лась результатом обобщения огромного количества работ по восстановле-нию пространственной атомной структуры различных объектов: кристал-

лов, жидкостей, биологических молекул по данным экспериментов. Методика Бернала заключалась в поиске конфигурации атомных центров, правильность которой оценивалась по сопоставлению кривых рассеяния, полученных численно для модели, и данных натурного дифракционного эксперимента. Согласно Берналу [10]: "Жидкость есть однородное, связанное силами сцепления, существенно нерегулярно построенное скопление молекул не содержащее никаких кристаллических участков или дырок, достаточно больших чтобы позволить другим молекулам внедрится в них." Его описание жидкого состояния основано на геометрическом построении объёмов пространства, принадлежащих каждому атому (сейчас говорят "многогранников Вороного"). Полученные геометрические объекты он предлагает подвергнуть строгому математическому анализу, геометрическому и статистическому. При этом он ограничивается эмпирическими закономерностями, которые ему удалось установить [10]:

1. Самая плотная жидкость имеет плотность упаковки примерно на 10 процентов ниже, чем кристаллическая плотноупакованная структура. Невозможно получить упаковки шаров с промежуточной плотностью (между плотной жидкостью и кристаллом).
2. Структура жидкости содержит большое число фигур с симметрией 5-го порядка, т.к. локальную плотнейшую упаковку даёт икосаэдр. В отличие от кристаллов, где симметрия 5-го порядка невозможна. Это объясняет тот факт, что переохлаждённые жидкости скорее остаются в аморфном состоянии, чем переходят в кристаллическое.
3. Структура жидкости изменяется при нагревании путём изменения

среднего количества "физических связей", приходящихся на 1 атом.

Для плотных жидкостей число соседей атома 12 - 14, а при нагревании оно понижается до 3 - 4.

4. Движение атомов в жидкости происходит не прыжками, как считал Френкель, а посредством "смены соседа", т.е. непрерывного "течения" атомов друг относительно друга. Т.е. "текучесть жидкости является следствием ее нерегулярного строения, а не наоборот."

К четвёртому выводу Бернала нужно отнестись внимательно, т.к. известно, что твёрдые тела тоже "текут". По-видимому теорию Френкеля и теорию Бернала можно объединить, если говорить не о "прыжке атомов", а о "прыжке связей". Т.е. "прыжок" это не перемещение атома в другое окружение, а обрыв части связей со старыми соседями и образование связей с новыми. С этой точки зрения движение отдельного атома в жидкости (по Берналу) напоминает движение ядра дислокации в кристалле, которая тоже является дефектом и может быть описана теорией Френкеля. В результате подход Бернала обобщил представления Дебая, Стюарда и Френкеля о расположении и движении атомов в жидкости и предложил программу построения строгой теории, основанной на статистико-геометрическом подходе.

В заключении стоит отметить, что современные методы изучения структуры жидкости хоть и обладают большими техническими возможностями, но не могут предоставить иной качественной картины для описания закономерностей расположения и движения атомов в жидкости в сравнении с работами Дебая, Френкеля и Бернала и, как будет показано ниже,

не способны объяснить все свойства простых жидкостей во всем диапазоне температур существования жидкой фазы.

## **1.2. Структура жидкого состояния**

Параллельно с концептуальными теориями строения жидкости Вандер-Ваальса, Стюарда, Бернала и Дебая – Френкеля развивался математический аппарат, при помощи которого качественные представления о микроскопическом строении жидкости удалось бы превратить в количественную оценку её свойств. Работы велись по нескольким основным направлениям: анализ и интерпретация данных эксперимента; построение общей теории, основанной на корреляционных функциях; развитие методов статистической геометрии и идей, высказанных Берналом. Каждое из перечисленных направлений за более, чем полувековую историю получило определённое развитие, на результатах которого остановимся подробнее.

### **1.2.1. Экспериментальные данные о структуре**

Методики изучения структуры жидкости основаны на изучении упругого и неупругого рассеяния пучков электронов, нейтронов, рентгеновских лучей. Современные оборудование способно генерировать пучки с различными энергиями и обеспечивать высокую степень их монохроматичности, а также предоставляет более точные методы регистрации угла, амплитуды и фазы рассеянных пучков. Тем не менее, принципы измерений восходят к работам Дебая и условно подразделяются на две большие группы: изучение кривой рассеяния и изучение спектрального состава рассеянного излучения. В первом случае регистрируется амплитуда излучения, рассеянного

на волновой вектор  $k$ , и вычисляется структурный фактор  $S(k) = I(k)/I_0$ , который связан с парными корреляциями в расположении атомов. Во втором случае дополнительно регистрируется спектр рассеянного сигнала и вычисляется динамический структурный фактор  $S(k, \omega) = I(k, \omega)/I_0$ , который позволяет судить о движениях атомов в жидкости. Из-за различной точности и полноты экспериментальных данных, анализ результатов в этих двух случаях проводят по-разному.

## Структурный фактор

Математический аппарат для анализа  $S(k)$  был впервые предложен Принсом и Цернике [5] и развит в работах Дебая [3]. Структурный фактор  $S(k)$ , получаемый в результате эксперимента связан с парной корреляционной функцией расположения атомов  $g(r)$  при помощи преобразования Фурье:

$$S(k) - 1 = n \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr \quad (1.2)$$

и обратно:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3 n} \int_0^\infty (s(k) - 1) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi k^2 dk. \quad (1.3)$$

Эти уравнения позволяют восстановить парную корреляционную функцию (ПКФ) по данным дифракционного эксперимента. На практике же подобная процедура содержит неустранимые ошибки, которые обсуждались в многочисленных работах в 70x-90-х годах прошлого века (см. [11–13] и ссылки в них). Единая причина этого заключается в неполноте экспериментальных данных:

1. неизвестно поведение  $S(k)$  для  $k > k_{max} \approx 10 \text{ \AA}^{-1}$ , где  $k_{max}$  опре-

деляется длинной волны используемого излучения и необходимостью наблюдать рассеяние при углах близких к 180 градусам, что конструктивно невозможно из-за невозможности разместить источник и приёмник излучения в одной точке.

2. неизвестно поведение  $S(k)$  для малых значений  $k < k_{min} \approx 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ , где  $k_{min}$  определяется размером сечения используемого пучка, т.к. рассеянный луч должен быть зарегистрирован отдельно от проходящего.
3. статистическими погрешностями данных измерений, связанных низкими интенсивностями рассеянных пучков.

Каждая из указанных причин приводит к неопределённости в функции  $S(k)$ , что вместе с неустойчивостью процедуры преобразования Фурье (формула 1.3), приводит к неоднозначности получаемой  $g(r)$ , особенно в области малых и больших расстояний. Дополнительные сведения о поведении структурного фактора, которые можно получить из экспериментальных данных:

1. Значение структурного фактора при  $k = 0$ , которое связано с изотермической сжимаемостью вещества  $S(0) = \frac{k_B T}{V^2} \left( -\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
2. Согласно теории Орнштейна-Цернике [14], для системы твердых шаров поведение структурного фактора при малых значениях  $k$  описывается функцией вида  $S(k) = S(0)/(1 + \xi^2 k^2)$ , где  $\xi$  - корреляционная длина. Это выражение позволяет оценить размеры и масштаб флюктуаций в системе, что безусловно полезно вблизи перехода жидкость – пар и вблизи критической точки.

В качестве примера возможностей современной экспериментальной техники на рисунке 1.1 показаны результаты эксперимента по рассеянию нейтронов, полученные в 1980 году [15], и сравнительно недавние результаты по рассеянию рентгеновских лучей [16] (2007 г.). Эксперименты выполнялись для расплава рубидия при различных температурах и давлениях. Из графиков видно, что современные методики эксперимента охватывают больший диапазон волновых векторов и дают меньшие погрешности, однако и они не лишены недостатков.

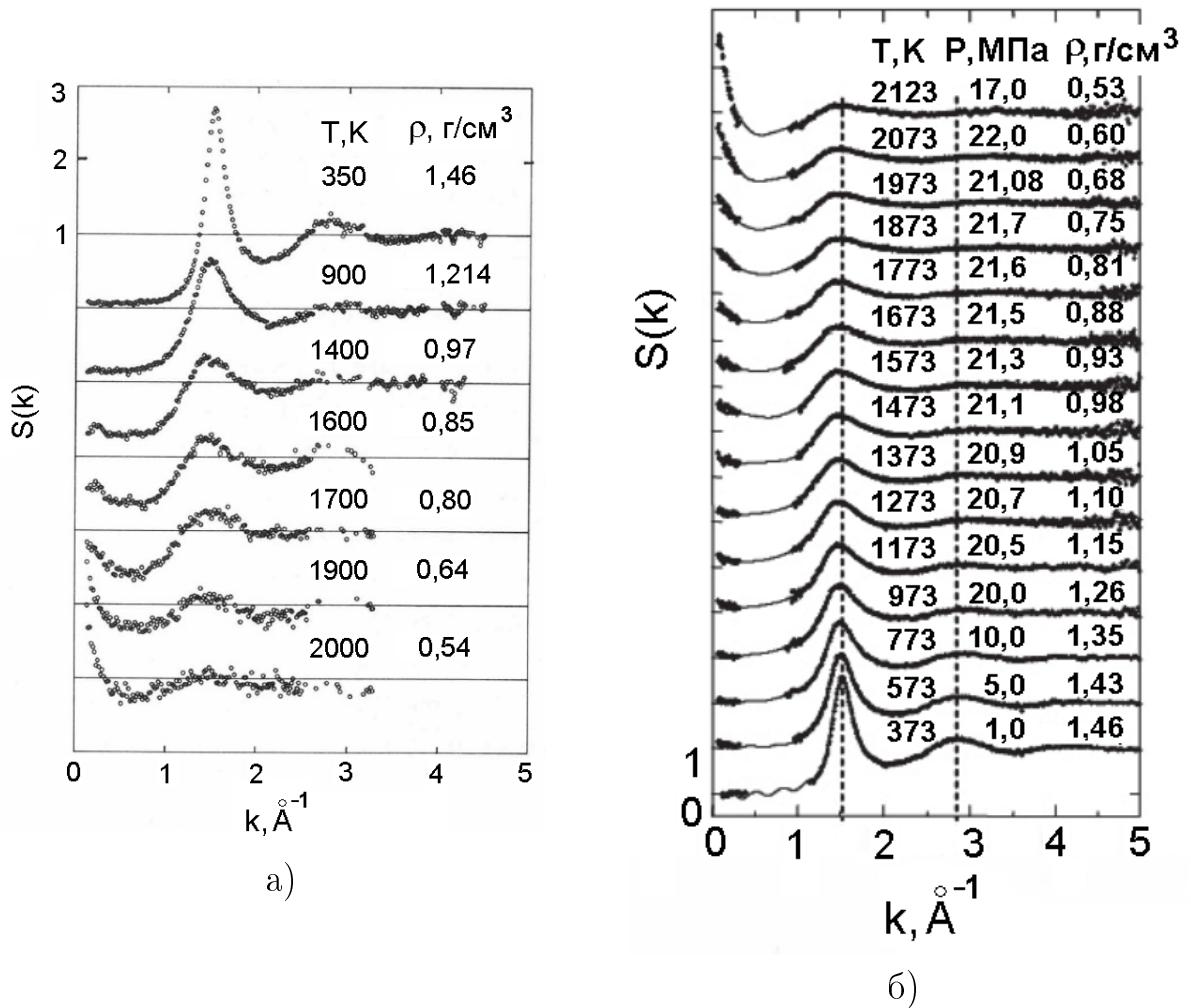


Рис. 1.1: Структурные факторы расплава рубидия. а) - полученные методом дифракции нейтронов 1980 г. [15], б) - методом дифракции рентгеновских лучей 2007 г. [16].

Перед применением Фурье-преобразования (формула 1.3) к данным

эксперимента необходимо провести их обработку и сглаживание. Обычно используются простейшие процедуры сглаживания по 3-м 5-и и 7 точкам в зависимости от полноты и зашумленности данных. Кроме сглаживания для предварительного уменьшения ошибок в экспериментальных данных целесообразно использовать процедуру построения сглаживающего сплайна с учётом особенности поведения функции  $S(k)$  при больших и малых  $k$ . На рисунке 1.2 приведены данные Матсуды и др. [16] для  $S(k) - 1$  и результаты обработки. Крестами показаны необработанные данные, точки - данные сглаженные по 3-м точкам, линия - интерполяция сглаживающим сплайном. На правом рисунке - парная корреляционная функция, вычисленная по формуле 1.3 для сглаженных данных (кресты) и для сплайн интерполяции (сплошная линия).

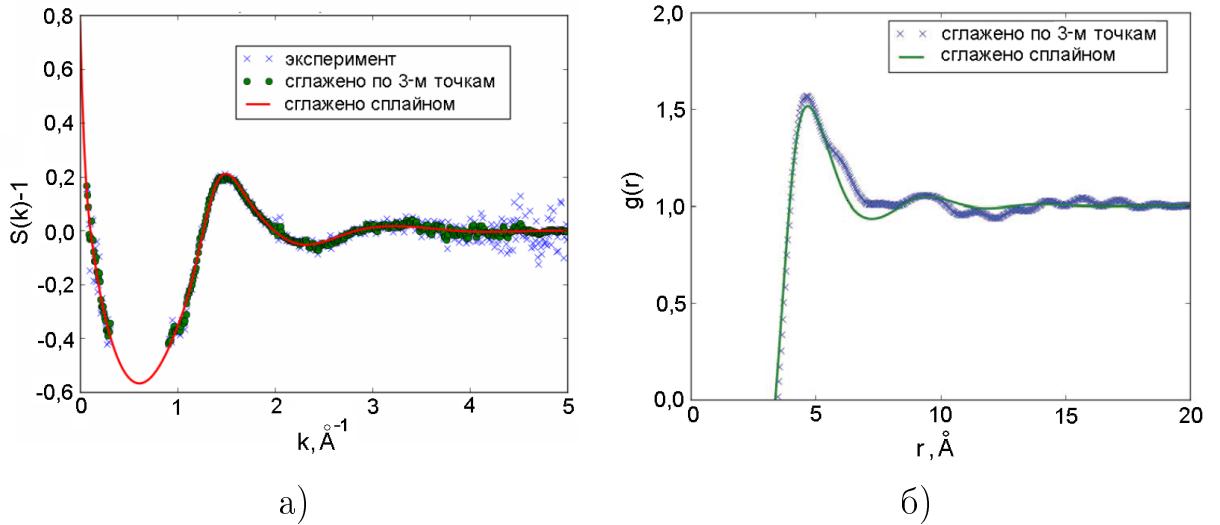


Рис. 1.2: Структурный фактор (а) и парная корреляционная функция (б) для расплава рубидия при температуре 1700К. Использованные разные методики обработки экспериментальных данных. 1 - экспериментальные данные [16], 2 - усреднение по трем точкам, 3 - аппроксимация сглаживающим сплайном.

Из рисунка 1.2 видно, что форма кривой существенно зависит от методики обработки, поэтому при использовании парных корреляционных

функций необходимо критически оценивать достоверность начальных экспериментальных данных и учитывать получающиеся погрешности, особенно после первого пика ПКФ. Недостатки процедуры восстановления парной корреляционной функции подробно рассмотрены в монографиях [13] и [11]. Там же приведены некоторые из способов устранения нефизичных эффектов поведения парной корреляционной функции, восстановленной по данным эксперимента, однако ни один из предложенных методов не претендует на универсальность. Для низких температур экспериментальные данные имеют большую точность (см. рисунок 1.1), но и для этих условий корреляционные функции удовлетворительно определены только до второй - третьей координационной сферы.

Ситуация постепенно улучшается, т.к. ведётся большая экспериментальная и теоретическая работа для устранения влияния негативных факторов. Достаточно сказать, что использование синхротронного излучения вместо обычного излучения рентгеновской трубки повышает точность единичного измерения на 2 порядка, а комбинирование различных методик измерения (например использование нейtronов и рентгеновских лучей) позволяет получать структурный фактор для диапазона волновых векторов от  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  в малоугловой области дифракции и до  $15 \text{ \AA}^{-1}$  для больших углов дифракции. Среди работ, отличающихся высокой степенью проработанности методики эксперимента, можно выделить работы Тамуры с коллегами [16–19], в которых изучаются расплавы металлов вплоть до температур в 2100 К и давлений до 22 МПа. При этом сочетаются методики малоуглового рассеяния с методиками рассеяния под углами почти до 180 градусов. Суммарная информация, полученная в его экспериментах такова, что поз-

воляет восстанавливать парную корреляционную функцию на расстояниях до 15 Å. Большая теоретическая работа по возможным способам регуляризации задачи получения корреляционной функции проведена Белащенко и представлена в его монографии [11].

## Динамический структурный фактор

Динамический структурный фактор  $S(k, \omega)$  содержит больше информации, чем  $S(k)$ , достаточно сказать, что по определению

$$S(k) = \int_{-\infty}^{\infty} S(k, \omega) \frac{d\omega}{2\pi}, \quad (1.4)$$

однако его получение существенно более трудоёмко, поэтому данные  $S(k, \omega)$  сильно ограничены по значениям волнового вектора, имеют большие статистические погрешности и не используются для восстановления парных корреляционных функций. Однако они предоставляют дополнительную информацию о зависящих от времени характеристиках структуры (звуковых волнах). Дебай с коллегами [6] впервые наблюдал, что спектр  $S(\omega)$  при некотором значении  $k$  состоит из трех линий: несмешённой – линии релеевского рассеяния и двух симметрично смешённых в разные стороны линий бриллюэновского рассеяния. Уширение несмешённой линии связано с доплеровским сдвигом на единичных атомах, т.е. с индивидуальным движением атомов в системе. Дуплет Бриллюэна появляется при смещении частоты рассеянного излучения на величину равную частоте собственных колебаний среды (звуковых волн) в обе стороны от центрально-го максимума. Ширина его линий связана с диссипативными процессами, происходящими на молекулярном уровне. Обе компоненты рассеянного из-

лучения описываются функциями Лоренца. Интенсивности рэлеевской и бриллюэновской компонент связаны соотношением Ландау - Плачека [20]:

$I_R/I_B = (c_P - c_V)/c_V$ , где  $c_V$  и  $c_P$  - теплоёмкости при постоянном объеме и давлении.

До недавнего времени разрешение этих трех компонент и определение точной формы кривых рассеяния возможно было сделать только для плотной жидкости. Лишь недавно были предложены методики экспериментов [21], которые позволили получить достоверные данные для предкритических и сверхкритических условий. С помощью данной методики удалось наблюдать существенное изменение формы кривой рассеяния и трансформацию дуплета Бриллюэна в "крылья" центрального пика для жидкости при низких плотностях. Это означает, что жидкость с низкой плотностью теряет некоторые свойства, описанные Дебаем и уже не может считаться близкой к твёрдой фазе. Более полное рассмотрение экспериментальных результатов проведено в разделе 1.4.

### 1.2.2. Аналитические теории жидкости

Вопросы качественного статистического описания жидкого состояния вещества оказываются настолько сложными, что аналитические теории жидкого состояния ограничиваются рассмотрением одного из простейших случаев - атомарной жидкости с парным ненаправленным взаимодействием между атомами. При этом потенциальная энергия системы может быть представлена в виде суммы:

$$U = \sum_{1 < i < j < N} \phi(R_{ij}), \quad (1.5)$$

где функция  $\phi(R_{ij})$  зависит только от расстояния между парой атомных центров. Если рассматривается атомарная однородная система, то парная корреляционная функция  $g(r)$  и парный потенциал  $\phi(r)$  определяют внутреннюю энергию и уравнение состояния [22]:

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + (N\rho/2) \int_0^\infty \phi(r)g(r)4\pi r^2 dr, \quad (1.6)$$

$$P = \rho k_B T - \rho^2/6 \int_0^\infty r \frac{\partial \phi}{\partial r} g(r) dr, \quad (1.7)$$

здесь  $\rho$  и  $N$  - плотность системы и число частиц в ней,  $T$  - температура. Отсюда следует, что возможность получения парной функции радиального распределения по известному значению потенциальной функции решает проблему описания неупорядоченного состояния. Здесь важно заметить, что потенциалы взаимодействия и корреляционные функции должны быть найдены с высокой точностью и на всей числовой оси. Эти условия практически невозможно выполнить, если речь идёт о данных эксперимента или результатах численного моделирования. Т.е. в силу естественных ограничений, накладываемых на точность экспериментальных данных и размер моделей, практическое использование соотношений 1.6 и 1.7 имеет ограниченную ценность.

Аналитический способ получения  $s$ -частичных функций распределения  $G_s(r_1, r_2, \dots, r_s, p_1, p_2, \dots, p_s, t)$  - по известному потенциалу межчастичного взаимодействия  $\phi(R_{ij})$  может быть реализован при помощи цепочки уравнений Боголюбова - Борна - Грина - Киркуда - Иова (ББГКИ), кото-

рая является следствием теоремы Лиувилля:

$$\frac{\partial G_s}{\partial t} = \sum_{i=1}^s \left\{ -\frac{\bar{p}_i}{m} \frac{\partial G_s}{\partial \bar{r}_i} + \frac{\partial U_s}{\partial \bar{r}_i} \frac{\partial G_s}{\partial \bar{p}_i} + \frac{\rho}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \int_V d\bar{r}_{s+1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\phi(R_{i,s+1})}{d\bar{r}_i} \frac{\partial G_{s+1}}{\partial \bar{p}_i} d\bar{p}_{s+1} \right\} \quad (1.8)$$

здесь  $r_i, p_i, m$  - координаты, импульсы и массы  $i$ -й частицы,  $U_s = \sum_{1 < i < j < s} \phi(R_{ij})$  - потенциальная энергия взаимодействия группы из  $s$  частиц.

Проблема использования цепочки уравнений ББГКИ заключается в необходимости свести бесконечную систему уравнений 1.8 к приближенной системе конечного размера. Для этого ограничиваются первыми уравнениями цепочки ББГКИ, а остальную часть системы аппроксимируют некоторым выражением. Например для равновесной однородной системы с парным межчастичным взаимодействием достаточно одночастичной и двухчастичной функций распределения [23]. Для этого случая первые два уравнения цепочки ББГКИ сводятся [24] к определению активности  $z$ :

$$\ln(z) = -\rho \int_V C^{(1)}(r_{12}) dr_2 \quad (1.9)$$

и уравнению Орштейна - Цернике [14]:

$$h(r_{12}) = C^{(2)}(r_{12}) + \rho \int_V C^{(2)}(r_{13}) h(r_{23}) d^3 r_3. \quad (1.10)$$

Здесь  $C^{(1)}(r), C^{(2)}(r)$  - прямые корреляционные функции первого и второго порядков,  $h(r) = g(r) - 1$  - общая корреляционная функция. В функцию  $h(r)$  входят корреляции в расположении двух частиц обусловленные действием всего их окружения и определяемые отброшенной частью уравнений цепочки ББГКИ. Вводя в рассмотрение так называемый

термический потенциал  $\omega(r)$ , определяемый выражением:

$$g(r) = \exp\left[-\frac{\phi(r)}{kT} + \omega(r)\right], \quad (1.11)$$

можно получить [24] уравнение замыкания уравнения Орнштейна - Цернике в форме:

$$\omega(r) = h(r) - C^{(2)}(r) + B^{(2)}(r), \quad (1.12)$$

где  $B^{(2)}(r)$  некоторый бридж-функционал, описывающий опосредованное взаимодействие двух атомов. Система уравнений 1.10, 1.11 и 1.12 является достаточной для описания состояния вещества при названных выше условиях, поэтому уравнению Орнштейна - Цернике (1.10) отводится особая роль в построении аналитической теории жидкого состояния. Несмотря на то, что нет возможности найти точные значения бридж функционала, он может быть записан через бесконечный ряд интегралов [24, 25], т.е. формально может быть найден. На практике бридж-функционал заменяют какими-нибудь аналитическими выражениями. Известны и широко используются гиперцепное приближение ( $B^{(2)} = 0$ ), приближение Перкуса - Йевика [26] ( $B^{(2)} = -(\exp(\omega(r)) - 1 - \omega(r))$ ), приближение Мартынова - Саркисова [27] ( $B^{(2)} = -1/2\omega^2$ ) и т.д. Несмотря на существование удачных бридж функционалов, допускающих описание жидкости во всем диапазоне температур и плотностей с точностью не хуже 10% [24], их дальнейшее улучшение связано с принципиальными трудностями. Основной проблемой при этом остается корректный учёт многочастичных корреляций в жидкости, которые до сих пор недостаточно изучены.

### 1.2.3. Моделирование структуры жидкости

Последние десятилетия стали временем значительного прогресса, как в теории, так и в развитии средств компьютерного моделирования в физике конденсированных сред. Сегодня компьютерное моделирование часто называют "компьютерным экспериментом", подчёркивая схожесть методик исследования моделей и реальных объектов. Компьютерный эксперимент предоставляет возможность изучения сложных систем, фундаментальные принципы функционирования которых известны. В случае жидкостей методы натурного, а затем компьютерного моделирования внесли неоценимый вклад в понимание структуры и внутренних процессов, происходящих в них.

Методики моделирования атомной структуры можно разделить на несколько групп в соответствии с целью исследования.

1. Получение атомной структуры, соответствующей данным дифракционных и термодинамических экспериментов. Это направление является компьютеризированным аналогом методики Бернала (см. раздел 1.1.2), и реализовано в методе Обратного Монте - Карло [28].
2. Получение эффективного потенциала взаимодействия между частицами, который обеспечивает соответствие параметров модели данным экспериментов. Это методы Шоммерса [29], Белащенко [11] и др.
3. Получение структуры и свойств материала для заданного межчастичного потенциала. При этом потенциал может быть модельным (эмпирическим) или первопринципным (полученным из расчёта электронной структуры). К этой группе относятся методы молекулярной

динамики [30] и первопринципной молекулярной динамики, например метод Кара - Паринелло [31].

Первые две группы методов используют экспериментальную парную корреляционную функцию в качестве исходных данных. При этом моделирование даёт возможность изучить корреляции высоких порядков в расположении атомов и позволяют изучить динамику атомного движения. Эти методы основаны на экспериментальных данных, поэтому в них не делается допущений о потенциале межчастичного взаимодействия. ВВ этом их несомненное достоинство при изучении структуры металлических расплавов, в которых потенциал взаимодействия зависит от распределения электронов, изменяющегося при изменении плотности.

Последняя группа методов позволяет получить структуру вещества, если известен межчастичный потенциал взаимодействия. В настоящий момент большинство работ по атомистическому моделированию неупорядоченных систем проводится методом молекулярной динамики (МД, Molecular Dynamics, MD) [30]. Суть метода молекулярной динамики, состоит в численном решении уравнений движения атомов и получении совокупности классических фазовых траекторий системы. Таким образом, оказывается возможным непосредственно "наблюдать" за поведением атомной системы и устанавливать закономерности в расположении и движении групп атомов.

Для атомов или молекул без внутренних степеней свободы, их траектории определяются в первую очередь потенциалами межчастичного взаимодействия, которое в случае компьютерного моделирования можно выбрать произвольным. Можно изучать системы с парными, многочастичны-

ми, первопринципными (полученными после минимизации энергии электронной подсистемы) и т.д. потенциалами. Существующие ограничения, в первую очередь связанны с вычислительными мощностями компьютеров. Несмотря на перспективность одновременное моделирование электронной и атомной составляющих структуры, не находит широкого применения при работе с неупорядоченными системами, т.к. не может обеспечить вычисления для большой модели. Для проведения расчётов предельно больших систем используют потенциалы простейших форм: парного взаимодействия атомов или парного взаимодействия плюс добавка, зависящая от локального окружения конкретного атома.

Казалось бы, что при совместном использовании метода молекулярной динамики и аналитической теории, термодинамические свойства жидкости могут быть полностью определены, т.к. согласно уравнениям 1.6 и 1.7 можно найти калорическое и барическое уравнения состояния. Однако, в данных подходах возникают препятствия, связанные необходимостью знать парные корреляционные функции с высокой степенью точности и физической невозможностью получить эти данные в моделях с числом атомов много меньшем термодинамического предела.

## **Локальное описание структуры**

В случае модельных систем интересной альтернативой протяжённым корреляционным функциям низких порядков является изучение локальных корреляций высоких порядков, так называемой локальной атомной структуры. Изучение локальной атомной структуры наиболее естественно для моделей жидкости, т.к. они содержат всю информацию о положениях

частиц. В то же время модели имеют ограниченные размеры (до  $10^8$  атомов), поэтому вычисление различных функций на больших расстояниях обычно имеет значительную погрешность.

Одной из первых работ, посвящённых выявлению наиболее распространённых взаимных расположений частиц жидкости, является работа Дж. Бернала [10], в которой исследовались плотноупакованные насыпки металлических шаров. В таких насыпках было обнаружено несколько типичных упаковок соседних шаров: тетраэдры; октаэдры; тригональные призмы, прикрытые по прямоугольным граням тремя полуоктаэдрами; архимедовы антипризмы, прикрытые двумя полуоктаэдрами; тетрагональные додекаэдры. Это привело к идее об определённом конфигурационном состоянии неупорядоченной системы, т.е. о структуре с определёнными метрическими и топологическими характеристиками. Берналом в исследуемых насыпках также были обнаружены коллинеации - близкие к прямым линиям направления, вдоль которых выстраиваются шары, являющиеся друг другу ближайшими соседями.

С работ Бернала не прекращается поиск наиболее оптимальных способов описания структуры жидкости. Расширяющиеся возможности атомистического компьютерного моделирования выводят на новый уровень проблему интерпретации результатов моделирования и извлечения физически значимой информации из них. Число частиц при моделировании неупорядоченного состояния измеряется тысячами и миллионами, при этом физически значимыми являются лишь несколько ключевых величин, получаемых после усреднения. Трудность введения единого параметра упорядочения для разных систем заключается в необходимости статистиче-

ского рассмотрения структуры и использовании непрерывных числовых характеристик для ее описания. Сравнение двух статистических распределений не может быть сделано с достаточной точностью из-за малости числа атомов в моделях ( $\approx 10^6$  атомов) в сравнении с термодинамическим пределом ( $\approx 10^{23}$  атомов), при приближении к которому свойства системы приобретают однозначность. Для систем с малыми флуктуациями плотности (жидкости вблизи температуры плавления, аморфные вещества, нагретые кристаллы), недостаток размера модели частично компенсируется узостью получаемых распределений. Для них оказывается возможным отнести окружение единичного атома к некоторому типу псевдокристаллической структуры. Этот подход реализован в изучении параметра центросимметрии (CSP) [32], параметра общего окружения (CNP) [33], параметра ориентации связей (BOP) [34], анализа общих соседей (CNA) [35] и др.

Простейшим критерием присутствия кристаллического упорядочения является параметр центросимметрии (CSP) [32], который определяется для определенного типа кристалла, чтобы в идеальном случае он был равен 0. В случае ГЦК кристалла он определяется по формуле:

$$P = \sum_{i=1,6} \left| \bar{R}_i + \bar{R}_{i+6} \right|^2, \quad (1.13)$$

где суммирование проводится по парам противоположно направленных векторов - направлений на ближайших соседей. Параметр общего окружения (CNP) [33] имеет более сложный вид и позволяет одновременно находить ГЦК или ОЦК упорядочение. Он также "сконструирован", чтобы для идеальных решеток данный параметр был равен 0:

$$Q_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \left| \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{R}_{jk} + \bar{R}_{kj}) \right|^2, \quad (1.14)$$

где индекс  $j$  нумерует  $n_i$  соседей атома  $i$ , а индекс  $k$  нумерует  $n_{ij}$  общих соседей атомов  $i$  и  $j$ . Вектор  $\bar{R}_{ij}$  соединяет атомы  $i$  и  $j$ . В методе анализа общих соседей (СНА) [35] структура представляется в виде диаграммы, состоящей из четырех индексов: первый определяет, что пара атомов является ближайшими соседями, второй показывает число общих соседей у первого и второго атома, третий показывает число связей между общими соседями двух атомов, четвёртый - разделяет диаграммы с одинаковыми первыми тремя индексами, но имеющие разный порядок (например ГЦК и ГПУ структуры). Легко заметить, что все перечисленные параметры имеют общий недостаток - структура должна быть близкой к идеальному кристаллу с известным упорядочением. В противном случае данные параметры теряют свой смысл.

Более универсальный параметр ориентации связей (ВОР) был предложен Стрейнхардом и др. [34]. Для его построения выбирался центральный атом и каждому направлению на его ближайшего соседа, ставился в соответствие набор сферических гармоник  $Q_{lm}(\bar{r}) = Y_{lm}(\theta(\bar{r}), \phi(\bar{r}))$ , где  $\theta(\bar{r})$  и  $\phi(\bar{r})$  - полярные углы, соответствующие вектору  $\bar{r}$  в выбранной системе координат. Из величин  $Q_{lm}(r)$  конструировался параметр не зависящий от системы координат:

$$Q_l = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \| \langle Q_{ml} \rangle \| \right)^{1/2}, \quad (1.15)$$

где усреднение  $\langle Q_{lm} \rangle$  производится по всем направлениям на ближайших соседей. Было показано, что для икосаэдрического кластера первое ненулевое значение  $Q_l$  соответствует  $l > 6$  (константа  $Q_0$  во внимание не принимается). Значение  $Q_6$  оказалось чувствительным к появлению кри-

сталлизации любого вида [34, 36], поэтому его стали использовать в качестве параметра порядка. При помощи данного параметра было обнаружено, например, [34], что жидкость с потенциалом межчастичного взаимодействия Леннарда-Джонса при температурах на 10% ниже температуры плавления обладает икосаэдрическим упорядочением, которое быстро разрушается при увеличении температуры.

Наиболее строгим геометрическим подходом для изучения пространственного расположения атомов в неупорядоченной системе является использование разбиения Вороного - Делоне [37]. Метод Вороного - Делоне основан на однозначном разбиении пространства модели на непересекающиеся геометрические области (многогранники Вороного или симплексы Делоне), форма которых характеризует взаимное расположение атомов. Однозначность этих разбиений позволяет ввести топологические и метрические характеристики для данной атомной структуры. Подробное описание метода и возможность его использования обсуждаются в разделе 2.2.3. Метод Вороного - Делоне был успешно применён для анализа нагретых кристаллов [38], жидкостей [39], молекулярных систем [40]. В этих случаях удалось найти характеристики разбиения Вороного - Делоне, с помощью которых в кристаллах были выделены области сискажённой кристаллической структурой [38], в жидкостях - элементы кристаллического строения [39], в молекулярных системах - полости определённого размера и формы [40].

Несмотря на существенные успехи различных методик обнаружения закономерностей изменения структуры в неупорядоченных системах, в каждой из них используется параметр с непрерывным спектром значе-

ний, что существенно снижает качество анализа, т.к. для обнаружения изменений необходима его дискретизация, которая не может быть сделана однозначно, особенно для систем с низкими плотностями. Поэтому изложенные выше методики и характеристики разбиения Вороного - Делоне быстро перестают работать при отдалении состояния системы от идеального кристалла.

Подводя итоги можно сказать, что данные экспериментов по рассеянию не позволяют надёжно зафиксировать изменения, происходящие в структуре, из-за ограниченного углового диапазона измерений и недостаточной точности единичных измерений. Проблемы построения аналитической теории жидкости связаны с неизвестностью многочастичных корреляций, что не позволяет получить точность выше 10%, при рассмотрении всей совокупности данных о жидком состоянии. В связи с этим перспективным направлением исследования являются методы компьютерного моделирования жидкости, однако существует необходимость создания универсальной методики описания локальной атомной структуры моделей.

### **1.3. Структурные и фазовые переходы**

#### **1.3.1. Проблема определения фазового состояния**

Понятие "фаза" носит существенно макроскопический смысл, поэтому обсуждение фаз и фазовых переходов на молекулярном уровне требует уточнения традиционных понятий. В классической термодинамике (до середины 20-го века) под фазой понималась однородная по составу и свойствам часть термодинамической системы, отделённая от других фаз по-

верхностями раздела [41]. Однако это определение не может охватить того многообразия систем, которые интенсивно изучаются в последнее время: нанообъекты, метастабильные системы, системы с плавно изменяющимся составом или структурой и т.д. Пожалуй, главной проблемой применимости классического понятия фазы стало требование наличия у неё границы. Термодинамические свойства объёмной фазы и понятие границы фазы формируется для нанообъектов размером около 100 нм, а объекты меньшего размера полностью состоят из "приграничных" атомов. Также показано [42, 43], что для равновесия жидкость - кристалл граница раздела фаз составляет несколько десятков атомных слоев, что существенно для малых систем и должно быть учтено при разработке микроскопических теорий фазовых переходов. Термодинамическое понятие фазы теряет однозначность для неравновесных состояний вещества, в которых присутствуют значительные градиенты концентрации какого-либо компонента, возникающие, например, при росте дендритов при кристаллизации растворов и т.д.

При определении понятия фаза, Ландау [41] поясняет, в каком случае можно отнести данное состояние вещества к той или иной фазе: "Строго говоря можно говорить о двух фазах лишь тогда, когда они существуют обе одновременно, соприкасаясь друг с другом, т.е. в точках, лежащих на кривой равновесия ... Ясно, что критическая точка может существовать лишь для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер". Это утверждение подчёркивает необходимость введения *количественного* параметра, позволяющего непосредственно отнести часть системы к той или иной фазе. Введение количественного парамет-

ра привело к появлению так называемого "однофазного" подхода в теории фазовых переходов [44]. Разработанная Ландау теория показала, что коренное различие между фазами заключается в их внутренней структуре (симметрии внутреннего строения). Вместо рассмотрения границы между фазами Ландау использует параметр порядка - числовой критерий, характеризующий наличие симметрии, который в одной фазе отличен от нуля, а в другой тождественно равен нулю. По значению этого параметра состояние системы можно отнести к той или иной фазе без явного выделения в ней границы раздела.

После появления теории Ландау сформировалось более общее понятие фазы. Фаза - однородная по составу и свойствам часть термодинамической системы, обладающая определённым параметром порядка, т.е. определённой симметрией структуры. Стоит оговориться, что под структурой могут пониматься различные закономерности внутреннего строения: взаимное расположение отдельных атомов или групп атомов в веществе, колективные движения того или иного сорта, корреляции в электрических или магнитных свойствах и т.д.

В теории фазовых переходов Ландау [44] параметр порядка является макроскопическим, т.е. он вычисляется для ансамбля атомов порядка  $10^{23}$  и ориентирован на описание корреляций на больших расстояниях. При этом исключается из рассмотрения межфазная область, т.к. ее размером при таком рассмотрении можно пренебречь. Для аналитических теорий данные ограничения являются несущественными, но для реальных структурных экспериментов и компьютерных моделей параметр порядка в трактовке Ландау практически не может быть использован из-за ограни-

ченности размеров системы. Например теория ББГКИ и уравнение Перкуса - Йевика говорят о достаточности парной корреляционной функции для описания структуры простых конденсированных фаз (см. раздел 1.3.2). Однако детальное изучение такой возможности показывает, что структура фаз, а следовательно и фазовые переходы, описываются асимптотическим поведением парных корреляционных функций на бесконечности [45], т.е. данные критерии практически не могут быть использованы.

Трудности использования традиционного параметра порядка (по Ландау) для изучения перехода кристалл - жидкость проиллюстрированы на рисунке 1.3. На нем показаны три модели меди, содержащие 3500 атомов, в состоянии нагревенного кристалла, частично расплавленного кристалла и расплава. На нем же приведены парные корреляционные функции для этих моделей. Можно заметить, что визуально каждая из фаз хорошо различима, а парные корреляционные функции в этих системах совпадают с точностью, сравнимой с точностью их экспериментального определения (см. раздел 1.2.1). Конечно качественные различия в парных корреляционных функциях существуют, но они заключены прежде всего в поведении функций на больших расстояниях, которое не может быть корректно получено ни при моделировании, ни в эксперименте.

Практическая неприменимость параметра порядка в смысле Ландау при моделировании привела к активному поиску локальных параметров порядка, т.е. параметров для вычисления которых достаточно небольшого фрагмента структуры. Данное направление исследований можно рассматривать, как попытку заменить информацию, содержащуюся во всей парной корреляционной функции (от нуля до бесконечности) на альтернатив-

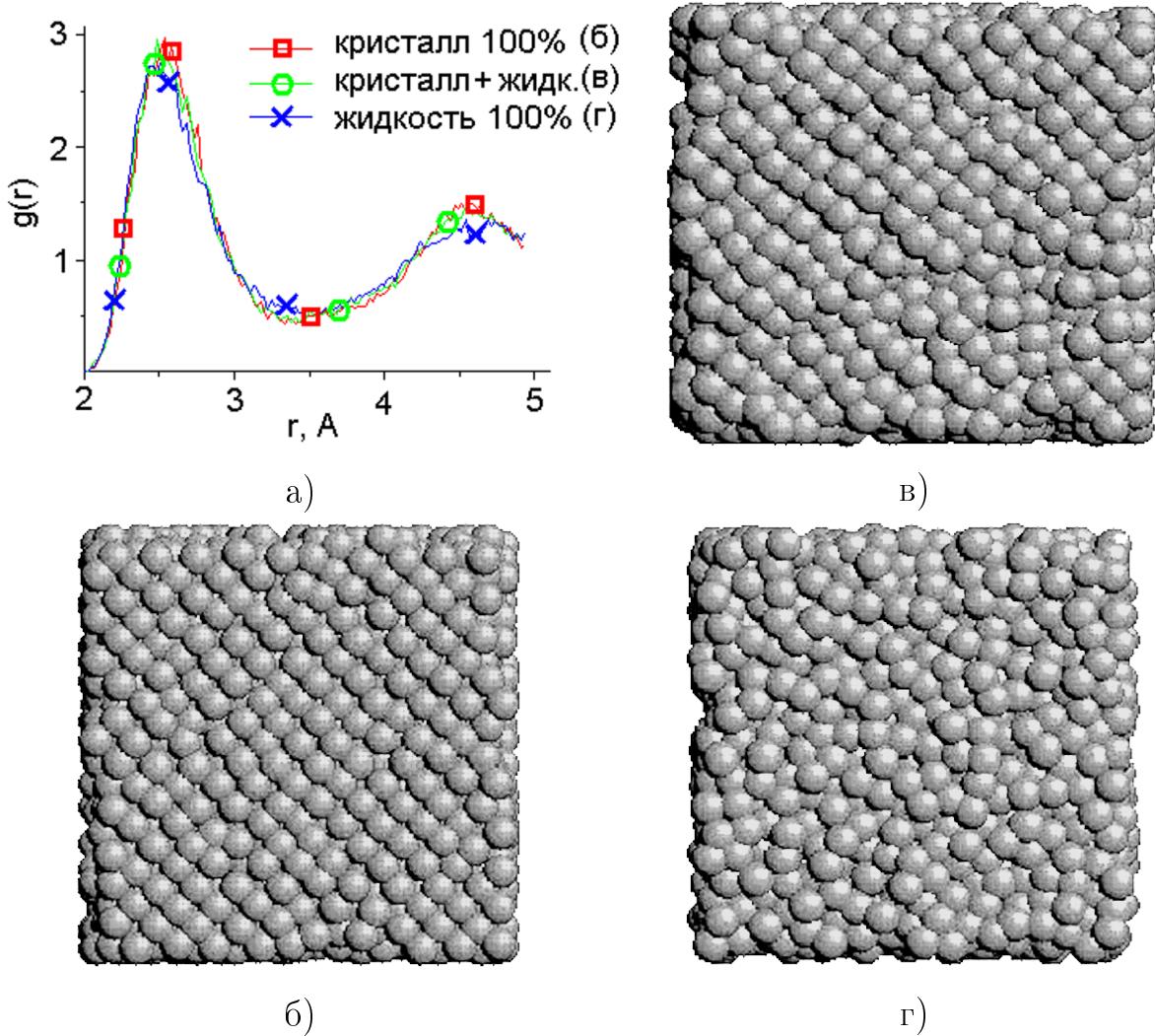


Рис. 1.3: а) - парные корреляционные функции для нагретого кристалла, системы кристалл - жидкость и жидкости. Модели, соответствующие этим состояниям: б) - кристалл, в) - кристалл с жидкостью, г) - жидкость.

ное локальное описание, содержащее корреляции более высоких порядков (тройные, четверные и т.д.). К сегодняшнему дню накоплено большое количество материала по изучению корреляций высоких порядков, которое, впрочем, не получило законченного теоретического описания. Начиная с работ Делоне для кристаллов [46] и Бернала для жидкостей [10] в моделях выявляются локальные структурные корреляции, характерные для различных фаз, однако до сих пор не существует сформированной теории для локального описания фаз и фазовых переходов, даже для простых систем.

Один из фундаментальных вопросов, на который до сих пор не получено однозначного ответа: "Каков минимальный размер локальной конфигурации атомов, которая достоверно представляет атомную структуру макроскопических объемов вещества?" Подход к этой проблеме уже обозначен. Он заключается в статистическом анализе геометрической информации о локальных атомных конфигурациях, который будет рассмотрен в главе 2.

Интерпретация понятия фаза, как "часть системы, обладающая определённой симметрией внутреннего строения", а также бурное развитие компьютерного моделирования и нанотехнологий привело к тому, что, зачастую, под фазой стали подразумевать часть системы, обладающую определённой симметрией структуры, независимо от ее размера и корректности определения для неё термодинамических параметров. Симметрия структуры при этом определяется по локальным критериям, описанным ранее в разделе 1.2.3. Эта ситуация встречается особенно часто при обсужденииnanoобъектов (кластеров, нанослоев материала и т.д.). И хотя для таких объектов понятие фаза не совсем корректно, но наблюдаемые процессы изменения структуры: ГЦК-упорядочение, икосаэдрическое упорядочение, разупорядочение, позволяют говорить о таких переходах, как о фазовых переходах, а о подобных состояниях, как о фазах.

Одной из попыток применения классической термодинамики к микропетрогенным системам являются работы Хилла [47]. Он рассматривал термодинамические системы, состоящие из сложных объектов (кластеры атомов, полимерные молекулы). При этом внутренняя энергия содержит кроме обычных слагаемых слагаемое, связанное с энергией взаимодействия частей друг с другом или энергия поверхности, разделяющей части системы

мы друг от друга [47, 48].

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + WdN_A, \quad (1.16)$$

здесь  $W$  - энергия внутренних поверхностей,  $N_A$  - количество объектов в полной макроскопической системе. Поверхностной энергией в этой ситуации пренебречь нельзя, т.к. поверхность пронизывает всю систему и ее вклад в полную энергию остаётся конечным при переходе к термодинамическому пределу. Это приводит к дополнительным эффектам, таким как изменение температуры плавления наночастиц на величину большую, чем предсказывает обычная термодинамика [49] или появление нового типа фазовых диаграмм [50]. Однако данная теория не снимает необходимости определения вспомогательных термодинамических параметров, которые для подобных структур непосредственно не измеряются.

### 1.3.2. Проблема описания фазовых переходов

Изменение понятия "фаза" привело к изменению точки зрения на фазовые переходы. На сегодняшний день отчётливо выделилось несоответствие между макроскопическим рассмотрением границы фаз и ее микроскопической природой. Для микроскопической модели структура вещества меняется непрерывно на границе фаз, но параметр порядка (по Ландау) обязан на ней иметь особенность (скачок функции либо производной). Физическое требование непрерывности, совместно с резким изменением параметра порядка на границе поднимает вопрос о введении количественных критериев, определяющих допустимый градиент параметра порядка, который соответствует границе раздела фаз. Для методов компьютерного мо-

делирования это особенно актуально, т.к. рассматриваемые модели обычно сравнимы с шириной границы раздела.

Еще одним фактором, затрудняющим разделение фаз и определения фазовых переходов в малых системах (и моделях), является присутствие значительных флуктуаций всех величин, в том числе и параметра порядка. Это происходит из-за малости числа атомов модели ( $10^6$  атомов) в сравнении с термодинамическим пределом ( $10^{23}$  атомов), при приближении к которому свойства систем приобретают однозначность. Следствием же этого является необходимость сравнения двух величин, которое не может быть сделано с достаточной точностью. В малых моделях особенности всех функций сглаживаются, и точка фазового перехода размывается на некоторую область термодинамических параметров ( $T, V, P$ ), что опять же требует введения численных критериев "резкости" происходящих изменений.

Вышесказанное позволяет заключить, что различие между фазами в малых системах (и моделях) носит не столько качественный, сколько количественный характер. В случае неупорядоченных систем ситуация усугубляется тем, что на истинные фазовые переходы могут накладываться постепенные структурные изменения в рамках одной фазы, например изменение степени диссоциации молекул при повышении температуры. Этот процесс происходит во всем объёме одновременно и связан с постепенным изменением внутренних химических свойств системы. Разрушении комплексов различной природы в объёме вещества может приводить к накоплению значительных изменений в свойствах, однако комплексы не образуют отдельной фазы, т.к. они распределены по всему объёму системы. Особен-

ностью постепенных структурных изменений является то, что изменение структуры носит динамический и постепенный характер и происходит в определённом *интервале* температур, что не свойственно обычным фазовым переходам. Рассмотрение фазовых переходов в малых системах с точки зрения теории Гиббса - Ландау не позволяет указать принципиальных различий между фазовыми переходами и структурными превращениями, т.к. в обоих случаях переход "размыт" на некоторую область термодинамических параметров и происходит постепенно.

### **1.3.3. Фазовые переходы и структурные изменения в жидкости**

Вопрос о фазовых переходах жидкость - жидкость появился, когда стало понятно, что жидкость обладает структурой, т.е. расположение атомов в жидкости имеет ближний порядок, а следовательно не исключены полиморфные модификации этой структуры. Танака [51] предложил своё объяснение термодинамики этого процесса в однокомпонентных системах. Согласно ему каждая жидкость считается гетерогенной на атомном масштабе, имеет общую упорядоченность связей на средних масштабах ("cooperative medium-range bond ordering"). Это упорядочение завуалировано тепловым движением частиц и случайным расположением атомов, так называемой "нормальной структурой" жидкости, которая определяется средней плотностью и температурой. Упорядоченные связи разрушаются с повышением температуры, после чего остаётся только структура разупорядоченной (газоподобной) жидкости. Два параметра порядка которые Танака использовал при формализации своей идеи - это параметры упорядоченности связей и плотность системы. Параметр упорядоченности связей отвечает за пере-

ход упорядоченная жидкость - неупорядоченная жидкость, а плотность - за переход жидкость - пар. Подобная модель позволяет получить фазовый переход первого рода в жидкости, связанный с разрушением упорядоченности связей при высоких температурах. Сразу нужно оговорится, что Танака рассматривал неметаллические жидкости ( $C$ ,  $P$ ,  $Si$ ,  $Ge, Te$ ,  $SiO_2$ ; ,  $GeO_2$ , и  $H_2O$ ), с ярко выраженной направленностью межатомного взаимодействия. Для таких материалов утверждение о существовании второго параметра порядка вполне оправдано, но для "простых" жидкостей с ненаправленными ненасыщаемыми связями его теория непосредственно неприменима.

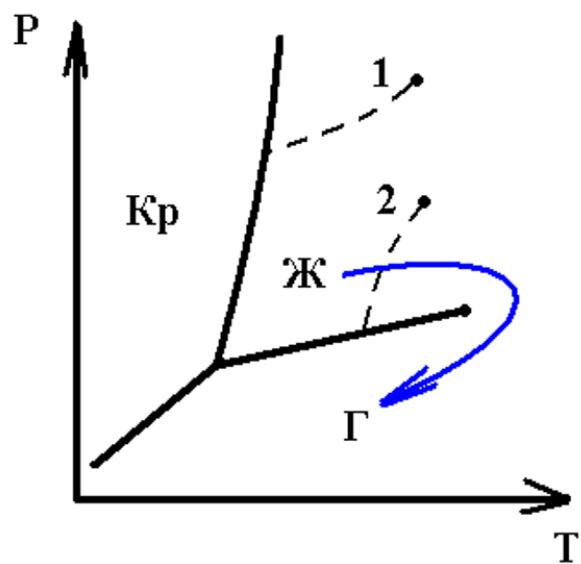


Рис. 1.4: Фазовая диаграмма простой жидкости. 1 - переход жидкость - плотная жидкость, 2 - переход жидкость - рыхлая жидкость.

Довольно часто фазовые переходы жидкость - жидкость разделяют на "стимулированные давлением" (Pressure induced) и "стимулированные температурой" (Temperature induced), что, по всей видимости, не верно. Правильнее было бы соотносить их с плотностью перехода или с фазой с которой обе жидкости сосуществуют в равновесии. Переходы "индуци-

рованные давлением” обычно подразумевают, что обе жидкости могут co-существовать с кристаллической фазой (кривая 1 на рис. 1.4). Их можно рассматривать, как ”унаследованные” от переходов в кристаллах, т.е. они являются аналогом аллотропных кристаллических состояний, количества которых нередко достигает 4-5 [52]. Такие переходы наблюдаются при высоких давлениях и объясняются развивающимися процессами гибридизации атомных орбиталей, в результате которых, качественно изменяется энергетика атомных взаимодействий [53]. Таким образом существование различных типов жидкости в равновесии с кристаллом возможно. Переходы в однокомпонентных ковалентных жидкостях (P, C, Ge, Si) и жидкостях, проявляющих признаки присутствия ковалентных связей (Te, Ga), хорошо укладываются в рамки формализма, предложенного Танакой [51], и имеют большое число экспериментальных подтверждений. Для жидкого фосфора, например, Катаяма [54] наблюдал процесс перехода из менее плотной жидкости в более плотную, а также сосуществование этих фаз при прямом измерении рассеяния рентгеновских лучей. Большое количество данных по переходам жидкость - плотная жидкость приведено в обзоре Бражкина [53], правда установление типа большинства из них пока затруднено.

Более интересным является вопрос о существовании переходов в жидкости при равновесии ее с паром. Считается, что пар - однородная среда в которой порядок полностью отсутствует, поэтому переход жидкость - рыхлая жидкость (кривая 2 на рис. 1.4) должен быть индивидуальной особенностью жидкой фазы. Переход в жидкости при равновесии ее с газовой фазой был экспериментально зафиксирован для серы [55], [56] однако вопрос о том является ли наблюдаемое явление фазовым переходом или

постепенным структурным изменением открыт до сих пор. Качественное объяснение перехода в сере основано на предположении существования полимерной жидкости шестиатомных колец при низких температурах и молекулярной жидкости при высоких температурах [57], что укладывается в рамки теории Танаки [51]. Для простых жидкостей с ненаправленным, ненасыщаемым взаимодействием атомов (инертные газы, металлы), подобное предположение, не может считаться убедительным, поэтому вопрос о существовании переходов в *простых однокомпонентных* жидкостях до сих пор остаётся дискуссионным. Для металлов, например, этот вопрос тесно связан с вопросом о переходе металл - неметалл [1], который широко обсуждается с 60х годов 20-го века [58–61]. Несмотря на длительную историю изучения этого вопроса нет прямых экспериментальных подтверждений фазового перехода в жидкости, а также теории, способной связно объяснить наблюдаемые явления.

#### **1.4. Опытные данные о свойствах простых жидкостей**

Атомная и электронная структура, а также транспортные свойства неупорядоченных материалов являются предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ, выполненных в течение последних десятилетий. Пример систем, привлекающих особый интерес - металлы с низкими плотностями, получающиеся при нагреве до критической точки равновесия "жидкость-пар" и сверхкритические флюиды. Этот интерес связан, с одной стороны, со сложностями построения единой теории жидкого состояния, а с другой стороны с возросшим технологическим интересом, из-за использования жидкостей в предктитических и закритических усло-

виях. Среди металлических систем особо выделяются щелочные металлы и ртуть, т.к. они имеют низкие температуры плавления и кипения, поэтому возможно экспериментально проследить изменения их свойств во всем диапазоне температур существования жидкой фазы. Из неметаллических систем наиболее интересны инертные газы,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , как вещества обладающие легко доступными в эксперименте критическими температурами и обладающие малой токсичностью. Из многочисленных экспериментов в данной работе были выбраны данные, охватывающие широкий диапазон состояний или позволяющие наблюдать качественные изменения в веществе.

#### **1.4.1. Непроводящие жидкости**

Для неметаллических жидкостей достаточно подробно изучены явления, связанные с критической точкой жидкость - пар, вблизи которой наблюдаются особенности практически всех термодинамических свойств системы [62]. В данной работе внимание сосредоточено на поведении системы в жидком и флюидном состоянии, не связанном напрямую с критическими явлениями. Недавно удалось установить, что разделение сверхкритических состояний простых жидкостей возможно при изучении динамики движения атомов [63, 64] и др. Экспериментально наблюдалось изменение вида кривой динамического структурного фактора  $S(k, \omega)$  при увеличении давления в сверхкритическом аргоне [63] и до- и сверхкритическом азоте [65]. Полученные данные были проанализированы в рамках теории функции памяти [21]. Авторы отмечают, что дублет Бриллюэна при высоких температурах или низких плотностях трансформируется в крылья центрального

пика кривой рассеяния, как видно на рисунке 1.5.

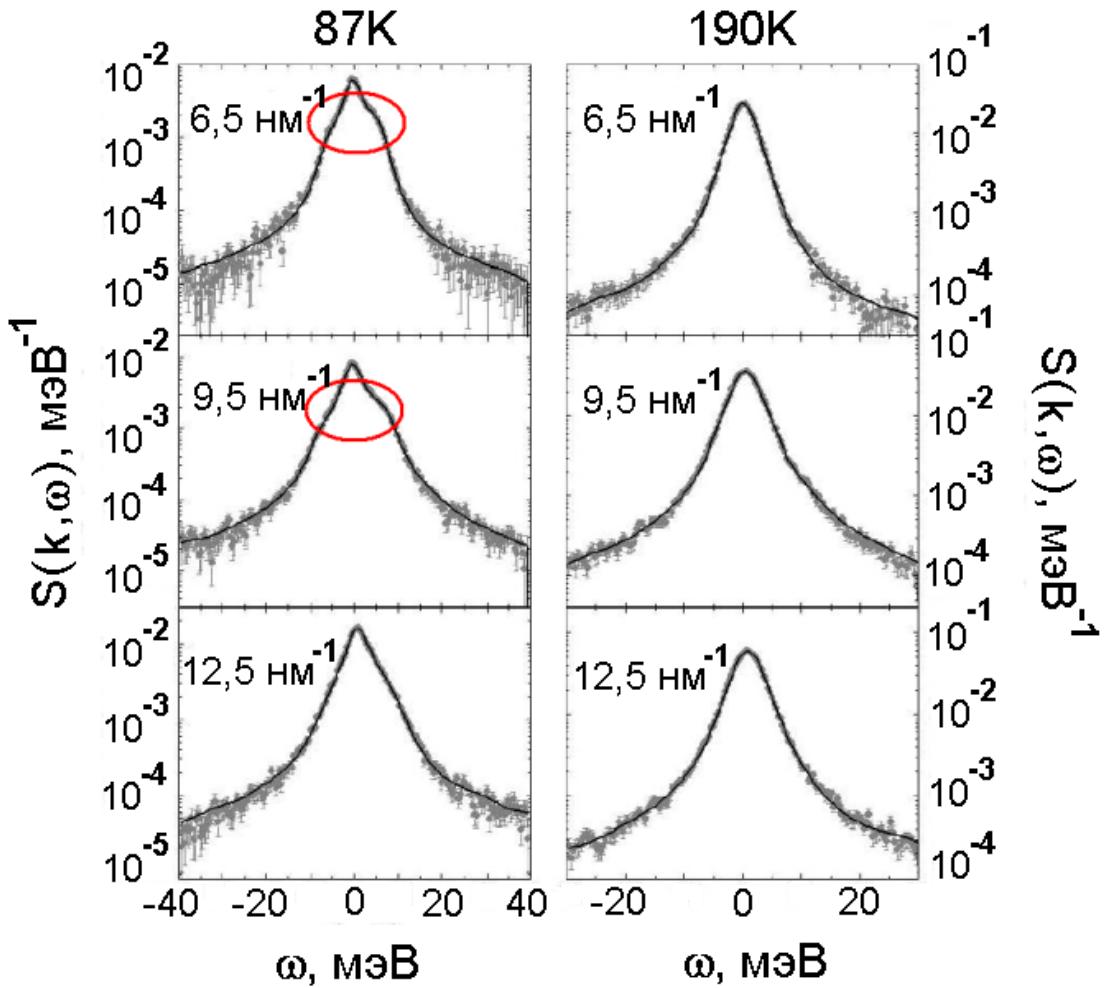


Рис. 1.5: Спектры рассеяния IXS для жидкого азота из работы [65] при давлении 400 бар и температурах 87 К и 190 К. Экспериментальные данные (круги) и гладкая аппроксимация (сплошная линия). Выделена область данных, показывающих наличие смещанных компонент в рассеянии излучения.

Наиболее точно положение перехода можно зафиксировать при изучении дисперсионных кривых  $\omega(k)$ , полученных по экспериментальным данным  $S(k, \omega)$ . Для систем с высокой плотностью наблюдается аномальная положительная дисперсия звука, т.е. скорость звука для некоторых частот превышает ее значение в гидродинамическом пределе  $C(\omega \rightarrow 0)$ . На рисунке 1.6 собраны данные по наличию/отсутствию положительной дис-

персии звука для различных непроводящих систем, взятые из работ [63, 64] и ссылок в них.

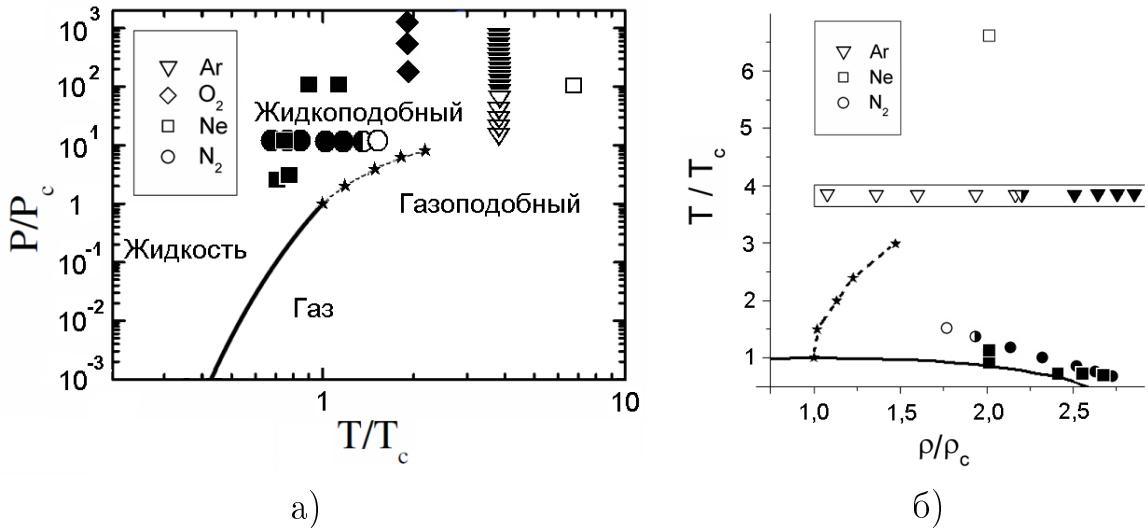


Рис. 1.6: Кривая сосуществования жидкость-пар (сплошная жирная линия) и данные по аномальной дисперсии звука в неметаллических системах из работ [64], [63] и ссылок в них. Закрашенные знаки - состояния с аномальной дисперсией звука, незакрашенные знаки - состояния нормальной дисперсии звука. а - данные в Р-Т координатах (работа [63]), б - данные в Т-ρ координатах, полученные с использованием уравнений состояния из базы NIST [66]. Пунктирная линия со звездами - линия Видома (по данным NIST [66]).

Достаточно долго исчезновение положительной дисперсии для веществ малой плотности не было интерпретировано. Например в работе [63] линию раздела состояний без положительной дисперсии и с положительной дисперсией соотносят с линией Видома (кривая максимумов изобарической теплоёмкости в области сверхкритических состояний), хотя представление данных в  $T - \rho$  координатах, приведённое на рисунке 1.6б, показывает, что это не так.

В недавних теоретических работах было предложено несколько микроскопических объяснений появлению аномальной положительной дисперсии в плотных системах [67, 68]. Одно из них основано на изучении тра-

екторий движения частиц при моделировании и выделению в нем колебательного и диффузного движения [67, 69]. В данных работах использовался качественный критерий  $\tau \approx \tau_0$  для разделения состояний жидкости и сверхкритического флюида на разные состояния. Здесь  $\tau$  - постоянная релаксации жидкости, а  $\tau_0$  - минимальный период поперечных квазигармонических волн в жидкости. Данная линия названа авторами "динамическая" линия или "линия Фишера". Авторы отмечают, что данная линия отвечает исчезновению аномальной дисперсии звука, качественным изменениям в скорости звука, диффузии, вязкости. Однако качественный характер критерия, по которому проводится разделение, не позволяет считать предложенные объяснения исчерпывающими.

Также представляются спорными попытки авторов [67, 69] приписать тип движения в жидкостях при  $\tau < \tau_0$  к френкелевскому типу движения [8]. Т.к. ранее методами моделирования было найдено [9], что при таких плотностях наблюдается безактивационное течение атомов, что выходит за рамки теории, предложенной Френкелем.

Вышесказанное позволяет заключить, что во флюидных состояниях простых непроводящих систем существует переход в динамической структуре (характере движения атомов), теоретическое объяснение которого не может считаться исчерпывающим.

#### **1.4.2. Металлические жидкости**

Для металлических систем спектр наблюдающихся в жидкой фазе изменений существенно шире. Это связано, с одной стороны, с наличием изменений, происходящих в электронной структуре, и, с другой стороны,

взаимовлиянием электронной и атомной подсистем. Из множества экспериментов, выполненных для металлических систем, в данной работе будут рассмотрены только серии экспериментов, выполненные в широком интервале температур и плотностей, позволяющие проследить изменения свойств жидкой фазы во всем диапазоне ее существования, а также те эксперименты, в которых обнаружены особенности температурных зависимостей различных свойств.

Ртуть является уникальным представителем мира металлов. Её температура плавления ниже комнатной, поэтому первые эксперименты по изучению свойств жидкого состояния металлов были поставлены именно на ней [3]. Позже стали доступны эксперименты на щелочных металлах, с температурами плавления от 301 К (Cs), которые и показали необычное поведение металлических систем при нагревании вдоль кривой равновесия жидкость - пар. Несмотря на достигнутый прогресс в экспериментальных методиках (температуры до 2500 К, давления до нескольких ГПа), изучение большинства металлов не может быть выполнено во всем диапазоне существования жидкой фазы. Исключением являются самые легкоплавкие элементы: Ртуть, Рубидий, Цезий, на которых будет сосредоточено основное внимание в этой работе.

## **Атомные свойства**

То, что расплавы металлов обычно имеют высокие температуры и высокие критические давления, объясняет малое количество экспериментально измеренных кривых фазового равновесия жидкость - газ: Hg (ссылки в [70]), Rb, Cs [70] Na, K [71]. Остальные данные по определению критиче-

ских точек металлов и построению кривых фазового равновесия получены методом экстраполяции и не могут считаться достоверными. Низкое качество экстраполяции обусловлено индивидуальными особенностями кривых равновесия различных металлов. Это можно наблюдать при сравнении кривых равновесия аргона, цезия и ртути в приведённых координатах [72], показанное на рисунке 1.7. Из рисунка видно, что кривая равновесия аргона (а с ней и других неметаллических систем  $CO_2$ ,  $O_2$ , Kr и т.д.) отличается от кривых для металлов. Причем щелочные металлы имеют наиболее асимметричную и широкую кривую сосуществования, а ртуть - наиболее симметричную и узкую. Отсюда можно сделать вывод, что фазовые кривые металлических систем не обладают универсальностью, подобно фазовым кривым непроводящих простых жидкостей, а несут отпечаток своего электронного строения и сильно меняют форму при изменении плотности.

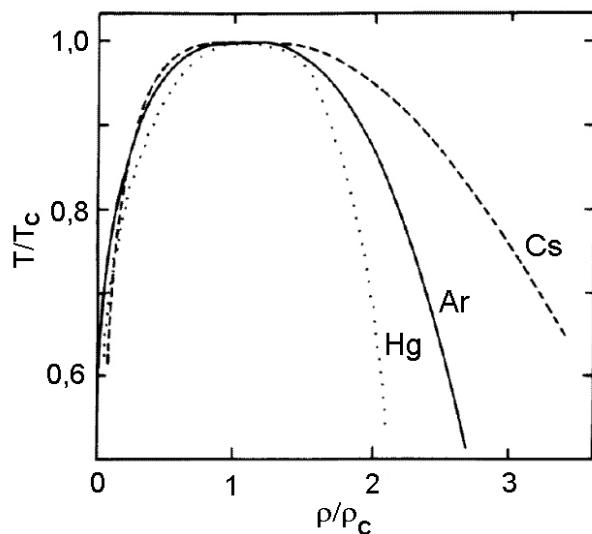


Рис. 1.7: Сравнение кривых сосуществования для Ar, Cs, Hg. Рисунок из работы [72].

Кроме различия в форме кривой сосуществования жидкость - пар для металлических жидкостей нарушается правило "среднего диаметра" [72], которое было эмпирически выведено для простых непроводящих жидкоко-

стей и используется для определения критических параметров. На рисунке 1.8 показана зависимость среднего диаметра кривой равновесия  $\rho_d = (\rho_L + \rho_G)/(2 * \rho_c)$  от относительного отклонения температуры от критического значения. Как видно из рисунка 1.8 отклонение от правила "среднего диаметра" носит различный характер для щелочных металлов и ртути. Для щелочных металлов это систематическое отклонение при приближении к критической точке, в то время как для ртути отклонение носит немонотонный характер.

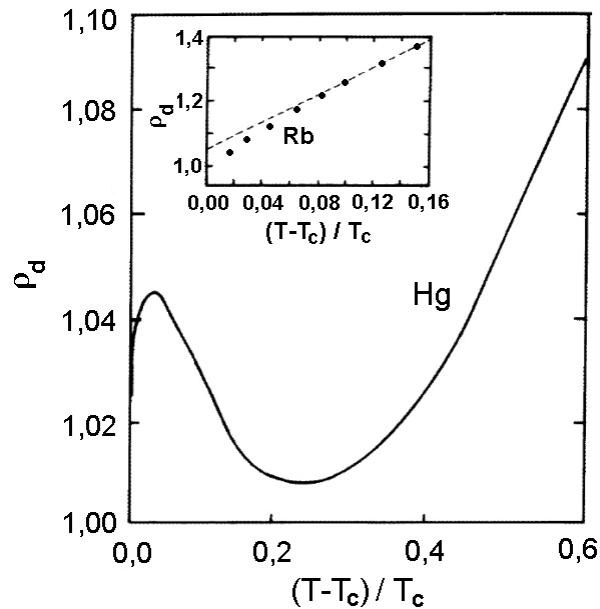


Рис. 1.8: Зависимость среднего диаметра кривой равновесия Hg от относительного отклонения температуры. На вставке - то же для Rb. Рисунок из работы [72].

Одним из наиболее интересных фактов изменения атомной структуры при нагреве является незначительное изменение длины связей совместно с существенным изменением координационного числа (рис. 1.9), наблюдаемое для металлов. Данные по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей [16, 17, 73, 74] показали, что расширение цезия, рубидия и ртути происходит не столько за счёт масштабных изменений сколько за счёт пере-

стройки локальной структуры и уменьшения числа ближайших соседей в окружении атома. Причём в щелочных металлах координационное число меняется практически в четыре раза. Можно предположить, что в металлах при повышении температуры проходит целый ряд структурных превращений, но из-за неупорядоченного атомного строения сложно указать чёткие критерии превращений.

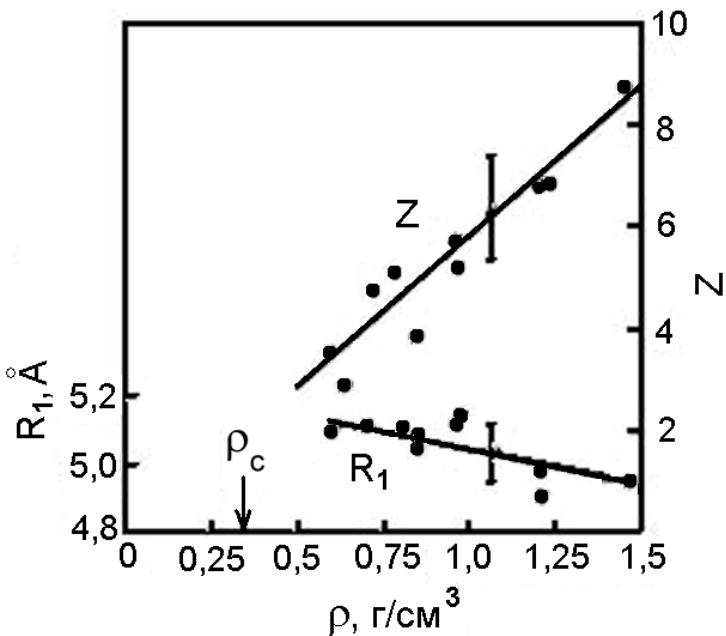


Рис. 1.9: Изменение числа ближайших соседей  $Z$  и расстояния до ближайших соседей  $R_1$  при изменении плотности расплава Rb, по данным работы [15].

Кроме того, для щелочных металлов при плотности вдвое большей критической уже наблюдается увеличение структурного фактора в области малых углов рассеяния (малые значения волнового вектора). Малые значения волнового вектора соответствует корреляциям в расположении атомов на больших расстояниях, поэтому можно связать такое поведение структурного фактора с появлением среднего порядка. Т.е. вдали от критической точки для щелочных металлов уже возрастает роль флюктуаций атомов и существует тенденция к появлению структурных неоднородно-

стей. В ртути данные изменения происходят существенно ближе к критической точке.

Из немногочисленных работ, в которых найдены особенности свойств, связанных с атомной структурой, можно выделить работы Благонравова [75] и Кобаяши [76]. В них найден скачок адиабатического термического коэффициента давления в цезии около 590 К (давление близкое к атмосферному) [75] и скачок адиабатической сжимаемости, полученной по скорости звука в ртути при плотности около 9,2 г/см<sup>3</sup> (около кривой равновесия жидкость - пар) [76]. Данные эксперименты пока не имеют теоретического объяснения, однако авторы указывают, что исследование особенностей термодинамических свойств в жидкости требует соблюдения нескольких условий. Первое: эксперименты должны иметь высокую точность, т.к. тепловые эффекты составляют величины менее 10%. Второе: шаг измерения должен быть достаточно маленьким, чтобы выделить особенность на экспериментальной кривой. Указанные выше обстоятельства приводят к необходимости выполнения большого числа прецизионных измерений, что редко выполняется на практике.

Моделирование атомной структуры жидких металлов проводилось различными модификациями методов молекулярной динамики [77–79], обратного Монте-Карло [80, 81] и ab-initio молекулярной динамики [82–86]. Отмечено [77], что моделирование методом классической молекулярной динамики не позволяет восстановить структуру для всех температур из-за сложной зависимости парного потенциала от температуры. Методы первопринципного моделирования также не решают задачу описания атомной структуры, т.к. содержат небольшое количество атомов, т.е. не могут дать

достаточное статистическое представление различных атомных конфигураций. Таким образом, атомистическое моделирование расплавов металлов в широком диапазоне температур должно производится на основе экспериментальных структурных данных и подразумевать изменения межатомного взаимодействия из-за изменения электронной подсистемы.

## Электронные свойства

Электронные и транспортные свойства расплавов подверглись тщательному изучению из-за гипотезы Ландау и Зельдовича о возможности фазового перехода Металл-Неметалл в жидкой фазе расплавов [1].

Электропроводность жидкой и сверхкритической ртути была измерена Хенселом и др. [58], Кикоиним и др. [87]. Электропроводность ртути падает при увеличении температуры вдоль кривой равновесия жидкость - пар. При этом электронные транспортные свойства изучались при помощи эффекта Холла [88]. Методом ЯМР был получен сдвиг Найта [89] и проведено его уточнение [90]. Температурная зависимость сдвига Найта для ртути приведена на рисунке 1.10. На основе анализа данных по электропроводности, коэффициенту Холла и сдвигу Найта Коэном и др. [91] было сделано заключение, что в ртути существуют несколько режимов проводимости: режим распространения ( $13,6 \text{ г}/\text{см}^3 < \rho < 11,0 \text{ г}/\text{см}^3$ ), диффузионный ( $11,0 \text{ г}/\text{см}^3 < \rho < 9,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ), негомогенный транспортный ( $7,8 \text{ г}/\text{см}^3 < \rho < 9,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и полупроводниковый ( $\rho < 7,8 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Для щелочных металлов также изучались электропроводность [92], магнитная восприимчивость [93], сдвиг Найта [94], оптические свойства расплавов [95]. Сдвиг Найта для Cs изменяет знак [94] около плотности

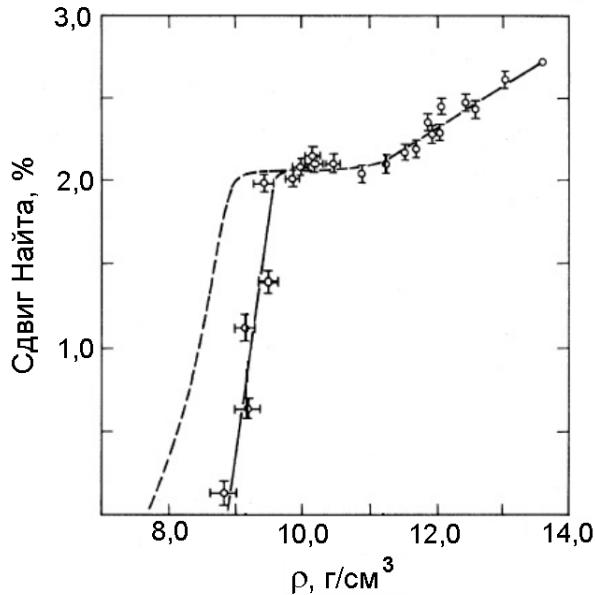


Рис. 1.10: Сдвиг Найта для Hg из [90]

1,5 г/см<sup>3</sup>. Совместное рассмотрение электропроводности и коэффициента Холла позволяет сделать заключение [60], что приближение свободных электронов и формула Займана для электропроводности перестают работать при плотностях ниже 1,3 г/см<sup>3</sup>.

Пожалуй, самым удивительным является поведение магнитной восприимчивости в щелочных металлах. При плотностях ниже 1,2 г/см<sup>3</sup> (в цезии) наблюдается ее сильное нелинейное изменение (рис. 1.11). Магнитная восприимчивость резко возрастает с уменьшением плотности от 1,2 г/см<sup>3</sup> до 0,8 г/см<sup>3</sup> и имеет максимум при плотности равной примерно удвоенной критической [93, 96]. При дальнейшем снижении плотности она начинает спадать. При плотности расплава, для которой магнитная восприимчивость имеет максимум, температурный коэффициент электропроводности ( $d\lg(\sigma)/d\ln(T)$ ) изменяет знак с отрицательного на положительный, а средняя длина свободного пробега электрона становится сравнимой со средним межатомным расстоянием  $n^{-1/3}$  [60, 97, 98]. Это указывает на то,

что проводимость теряет металлический характер и приобретает полупроводниковый тип. Когда плотность расплава Cs приближается к критической, электрическая проводимость падает более чем на восемь порядков и наблюдается переход металл - неметалл.

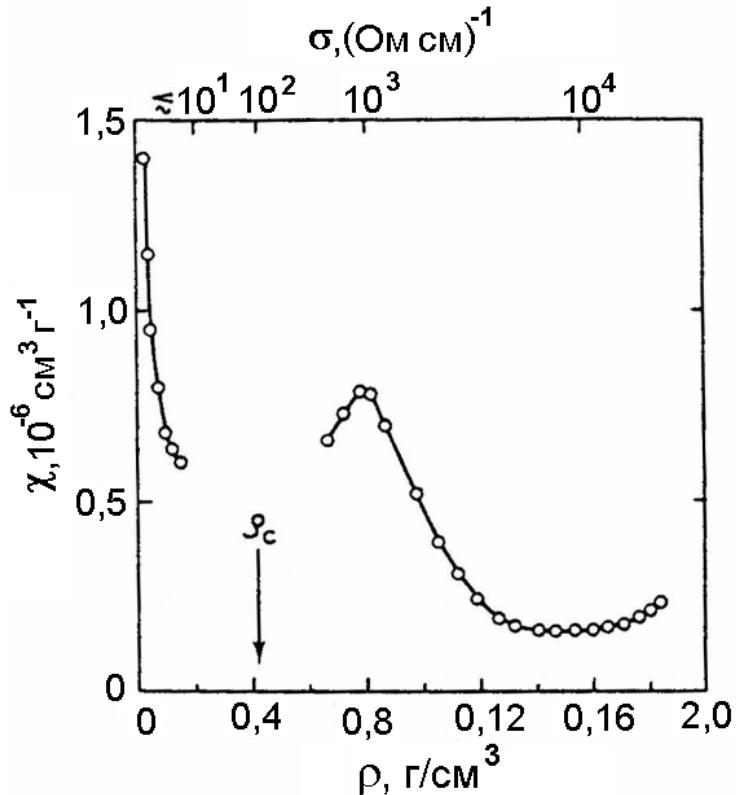


Рис. 1.11: Зависимость удельной магнитной восприимчивости расплава Cs от плотности, данные работы [93].

Все это указывает на качественные изменения в жидкой фазе металлов при низких плотностях и стимулируют их теоретическое изучение. Для объяснения имеющихся экспериментальных данных по электронным свойствам расплавов использовалось множество методов. Наиболее наглядное объяснение причин поведения электронных свойств расплавов получено методами первопринципного компьютерного моделирования [84, 86, 99]. Основная особенность ртути - появление псевдощели, а затем и щели в плотности электронных состояний при низких плотностях расплава [99]. Это

объясняет падение электропроводности, падение сдвига Найта и переход металл- неметалл при плотности менее 9,2 г/см<sup>3</sup>. Для щелочных металлов наблюдали [84, 86] переход структуры в "псевдомолекулярное" состояние, в котором отдельные атомы и димеры существуют в объёме материала практически независимо от остальной системы. Это возможно только в системах, для которых состояние с низкой плотностью удерживается прочными межатомными связями и содержит значительные пустоты [100].

Несмотря на качественное понимание процессов, происходящих в данных материалах остаётся невыясненным ряд вопросов, связанных с количественным описанием тех или иных свойств, и связи изменений в электронных свойствах с изменениями в атомной структуре вещества.

Разное поведение расплавов щелочных металлов и ртути определило разные пути их рассмотрения. Для щелочных металлов (цезий) изучалась электронная структура в гипотетических кристаллических решётках разных типов при различных плотностях [101, 102]. Расчёты проводились методом Линейных Маффин-Тин Орбиталей для кристаллов с ОЦК, ПК и структурой алмаза с различными параметрами решёток, что соответствовало изменению плотности и "средней структуры" расплава. Были получены некоторые результаты, качественно согласующиеся с экспериментальными данными, но авторы отмечали необходимость учёта неупорядоченности структуры для объяснения всех явлений. Противоположный подход был предложен Дж. Франц [103]. Она исследовала влияние топологического беспорядка на электронную структуру рыхлых, неупорядоченных систем на основе вакансационной модели расплава. Изменение плотности системы достигалось увеличением числа вакансий, координационное число

(с учётом положения вакансий) при этом не изменялось. На основе простой модели парного взаимодействия в приближении сильной связи удалось получить результаты, качественно согласующиеся с различными экспериментальными данными по электронной структуре и свойствам расплавов щелочных металлов, и сделать вывод о существенном влиянии неупорядоченности на их свойства. Самые обнадёживающие результаты по объяснению поведения парамагнитной восприимчивости расплава цезия получены Редмером и др. [104], который представлял расплав как термодинамически равновесную систему, в которой находятся металлические комплексы  $M^+$ ,  $e^-$ ,  $M_2^+$ . Оказалось, что при увеличении температуры равновесие смещается в сторону образования комплексов, отвечающих за рост (ионы  $M^+$ ) и последующее уменьшение (комплексы  $M_2^+$ ) магнитной восприимчивости. Классическая теория перколяции также использовалась для описания снижения электропроводности в этих системах [59] и показала неплохое согласие с экспериментом.

Для ртути попытки связать электронные свойства с атомной структурой были сделаны Франц [105], в предположении изменения координационного числа и одновременного появления щели в плотности состояний для атомов ртути с малым числом ближайших соседей. Оценка плотности перехода металл - неметалл  $9,0 \text{ г}/\text{см}^3$  может быть признана удовлетворительной, но уровень строгости модели не позволяет признать проблему решённой. Первопринципные расчёты показали возникновение щели в плотности электронных состояний [99], но ее связь с появлением атомных флюктуаций была показана лишь недавно на моделях, имеющих значительные размеры [106, 107].

Несмотря на экспериментальные доказательства изменений в расплавах металлов, представленные работы дают объяснения отдельных фактов, но не охватывают весь спектр происходящих изменений. Также пока отсутствуют единые микроскопические теории, устанавливающие связь атомной структуры или термодинамического состояния системы со всем комплексом свойств расплавов. Стоит сказать, что только современные экспериментальные методики [16, 18] позволяют зафиксировать незначительные особенности в ширине и положении первого пика структурного фактора  $S(k)$  и его длинноволнового предела  $S(0)$ , в области изменений электронных свойств, однако интерпретация полученных данных пока отсутствует.

### **1.5. Формирование частиц при конденсации паров металла**

Важным аспектом формирования структуры конденсированной фазы является процессы, проходящие в малых системах. Примером может служить формирование капель жидкости при конденсации из пересыщенного пара. На примере этого процесса можно проследить появление объёмных свойств материала, при "естественном" появлении конденсированной фазы. В данной работе рассматривается формирование металлических частиц при конденсации их из пара в среде инертного газа.

Структура и свойства металлических наночастиц и нанокластеров являются предметом многочисленных исследований, часть из которых рассмотрена в обзора [108–110]. Это связано в первую очередь с их необычными оптическими, магнитными, термодинамическими свойствами, заметно отличающимися от свойств объёмной фазы, и с широким применением их порошков в качестве катализаторов в химической промышленности, пер-

спективностью их использования для улучшения потребительских свойств лакокрасочной продукции, смазок, защитных покрытий и др. [111–113]. В литературе можно найти много материала по описанию равновесных свойств металлических нанокластеров (см. например обзор Балетто [109]). Найдено, что с увеличением размера повышается температура плавления кластеров [114] и наблюдается ряд структурных переходов [115, 116]: ико-саэдрическое упорядочение – декаэдрическое упорядочение – ГЦК упорядочение, характерное для объёмных кристаллов. Оптические спектры наночастиц зависят от их размера в соответствии с тем, что постепенно формируется зонная структура объёмного материала и т.д.

Существенно меньше изучен вопрос формирования структуры жидких капель малого размера при их конденсации, несмотря на то, что конденсация является основой одной из технологий получения металлических наночастиц. Предложены установки [117–120], в которых металлический пар поступает в камеру с инертным (буферным) газом с низкой температурой и, охлаждаясь, конденсируются, формируя нано и микрочастицы. Примером установки для получения ультрадисперсных (микро и субмикронного размера) порошков является установка института Металлургии УрО РАН [120], [121], реализующая испарение металла в атмосферу инертного газа. Схема установки и образец порошка показаны на рисунке 1.12.

Металл разогревается до высоких температур (до 1743..2373 К) в графитовом испарителе (4), через который пропускается ток. Испарение металла происходит через отверстие, формирующее поток пара. Пары металла перемещаются от горячего источника в область более холодного газа путём комбинации конвективных потоков и диффузии. Понижение темпе-

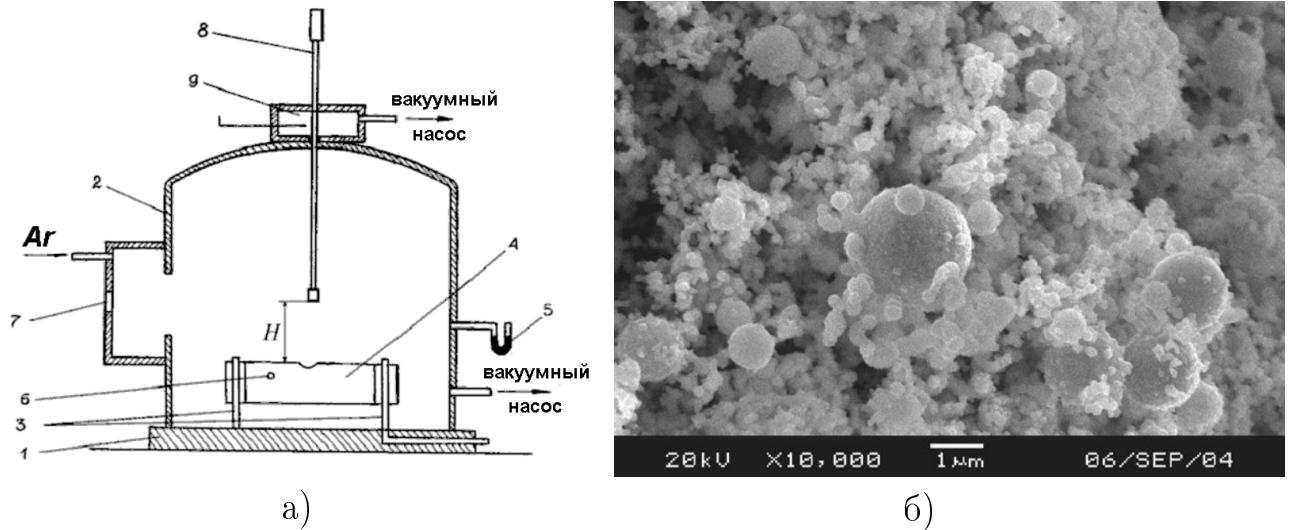


Рис. 1.12: Установка для получения ультрадисперсных порошков (а) [121] и фотография образца под микроскопом (б). 1 - основание рабочей камеры; 2 - колпак; 3 - токоподводы; 4 - испаритель; 5 - ртутный манометр; 6 - место ввода термопары в испаритель; 7 - смотровое окно; 8 - пробоотборник; 9 - шлюзовая камера.

ратуры пара при удалении от испарителя идёт с высокими градиентами  $\approx 10^5 \text{ К}/\text{м}$ , что приводит к быстрому снижению равновесного давления и вызывает появление высоких степеней пересыщения. Данные процессы способствуют быстрому образованию критических зародышей и росту кластеров, которые достигают охлаждаемых стенок камеры (2) и осаждаются на них. Для снижения температуры кипения металла, давление газа в камере установки поддерживается ниже атмосферного (1..120 мм рт.ст. или  $10^2 - 10^4 \text{ Па}$ ). Управление свойствами конечного продукта (металлического нанопорошка) в подобных установках возможно через регулирование температурного режима нагрева металла и параметров охлаждающего буферного газа (температура, давление, состав).

Несмотря на то, что подобные реакторы работают в промышленных условиях уже не один год, комплекс процессов, происходящих внутри них,

не имеет удовлетворительного описания. Это обусловлено сильным взаимовлиянием микроскопических процессов испарения - конденсации и макроскопических процессов тепло и массопереноса, которые не могут быть объединены в рамках какой-либо теории или рассмотрены в рамках одной компьютерной модели. Поэтому установление механизмов влияния различных параметров на процесс конденсации до сих пор является актуальным.

### 1.5.1. Макропроцессы

Математическая модель процессов, происходящих в камере установки, может быть сформулирована в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных [122]:

$$\frac{\partial \rho \bar{V}}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{V} \times \bar{V}) = -\nabla P + \nabla(\eta(\nabla \bar{V} + \nabla \bar{V}^T)), \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{V}) = 0, \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial C \rho T}{\partial t} + \nabla(\rho C \bar{V} T) = \nabla(K \nabla T) + Q, \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial \rho C_{Ar}}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{V} C_{Ar}) = \nabla(\rho D \nabla C_{Ar}), \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial \rho C_{M_n}}{\partial t} + \nabla(\rho \bar{V} C_{M_n}) = -\nabla(J_{M_n}) + \rho R_{M_n}. \quad (1.21)$$

Здесь 1.17 - уравнения сохранения количества движения газовой смеси, 1.18 - уравнение сохранения массы, 1.19, 1.20, 1.21 - уравнения теплопроводности и диффузии, записанные в пренебрежении перекрёстными эффектами.

Приняты следующие обозначения:  $\bar{V}$  - вектор скорости газовой смеси;  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $K$  - ее плотность, динамическая вязкость, теплопроводность;  $Q$  - плотность тепловыделения, связанного с образованием кластеров;  $C_{Ar}, C_{M_n}$  - массовые доли компонентов:  $Ar$  - аргона,  $M_n$  - кластеров, содержащих  $n$  атомов;  $J_{M_n}$  - диффузионные потоки кластеров;  $R_{M_n}$  рост массовых долей

соответствующих кластеров в единицу времени. Данная система уравнений может быть численно решена при условии, что помимо традиционных параметров (плотности, скорости потока, давления, концентрации буферного газа) в каждом узле (или вычислительной ячейке) ведётся учёт химического состава. Например сохраняется текущее распределение образовавшихся кластеров по размерам  $C_{M_n}$ . Наиболее целесообразно использование логарифмической шкалы размеров, что даёт возможность статистического учёта кластеров с размерами от одноатомного до имеющих радиус около 2 мкм [122].

Пространственная область, в которой решались [122] уравнения (1.17-1.21), представляла собой цилиндрический сосуд, радиус которого равен  $R = 0,5$  м, высота -  $H = 0,5$  м, в соответствии с размерами реальной установки [121], испаритель располагается снизу, симметрично относительно оси, его радиус равен  $R_c = 0,1$  м. Температура стенок поддерживается равной комнатной, температура испаряющегося металла - 1860 К (кипение меди при  $10^4$  Па). В силу симметрии модели используются двумерные уравнения в половине осевого сечения камеры установки.

Описанная выше макроскопическая модель требует задания дополнительных параметров. Для замыкания системы 1.17-1.21 необходимо дополнить ее уравнениями для нахождения диффузионных потоков кластеров  $J_{M_n}$ , а также указать плотность тепловыделения  $Q$  и задать функцию роста массовых долей кластеров разных размеров  $R_{M_n}$ . Данные параметры практически невозможно получить экспериментально в силу сложности выделения отдельных факторов, влияющих на течение процесса конденсации. Наиболее целесообразным является использование некоторых модельных

представлений, результаты применения которых необходимо проверить после получения конечного результата.

Простые модели, которые можно применить для задания параметров газофазной среды, это:

- Диффузионные потоки для аргона и металлических кластеров в (1.20, 1.21) рассчитываются через уравнение диффузии в системе жестких сфер;
- Величина  $Q$  в уравнении 1.19, связанная с выделением скрытой теплоты конденсации, вычисляется по формуле  $Q = q \cdot (N_1 - N_2)$ , где  $q$  - экспериментальная теплота конденсации в расчете на один атом металла,  $N_1$  - число атомов, присоединившихся к кластерам, а  $N_2$  - число атомов оторвавшихся от кластеров в расчёте на единицу времени и объёма;
- Функцию роста массовых долей кластеров разных размеров  $R_{M_n}$  можно определить по модели, включающей модель нуклеации, согласно которой пар состоит из смеси мономеров и кластеров, содержащих различное количество молекул [123, 124].

Численное решение системы уравнений 1.17-1.21 для классической модели нуклеации показало [122], [125], что стационарное распределение температуры и свободно-конвективных течений в камере устанавливается через 15 - 20 с после начала процесса. После установления стационарного газодинамического режима в камере формируется ламинарный вихрь, в котором скорости направлены вверх вдоль оси и превышают скорость, которую металлический пар имеет на поверхности кипящей жидкости. В

камере достигаются значительные величины пересыщения. В области, где логарифм пересыщения  $\ln(S)$  больше 7, температура смеси меньше температуры плавления металла, поэтому использование классической теории нуклеации для получения количественной оценки процесса не корректно. Таким образом, узким местом моделирования становится необходимость построения микроскопической теории нуклеации и роста кластеров, применимой для данных условий.

### 1.5.2. Теория нуклеации и конденсации

Ставшее классическим описание процесса конденсации пара (гомогенной нуклеации) было получено при использовании равновесной термодинамики в работах Фольмера [126], Бэккера и Деринга [127], Зельдовича [128] и Френкеля [129]. В классической теории гомогенной нуклеации считается (см. например [123]), что кластер это жидкая однородная капля, энергия образования которой из атомов пара (изменение энергии Гиббса) находится по формуле:

$$\Delta G = \gamma A + \Delta g V, \quad (1.22)$$

здесь  $\gamma$  - поверхностное натяжение соответствующего расплава,  $A$  - площадь поверхности кластера,  $\Delta g = -\eta_l k_B T \ln(\eta/\eta_s)$  - энергия Гиббса для одного атома жидкости в сравнении с атомом пара,  $V$  - объем кластера. В формуле для энергии Гиббса за  $\eta_l$ ,  $\eta_s$  и  $\eta$  приняты концентрации атомов жидкости, насыщенного пара и пересыщенного пара. Т.к. кластер при этом рассматривается как сферическая капля, то можно вычислить ее площадь поверхности и объем через радиус, а затем воспользоваться капельным приближением и выразить все через атомный объем ( $v_{at}$ ) и число атомов в

кластере ( $n$ ). Получим:

$$\Delta G_n = ((36\pi)^{1/3} \gamma v_{at}^{2/3}) \cdot n^{2/3} - (\eta_l k_B T \ln(\eta/\eta_s) v_{at}) \cdot n. \quad (1.23)$$

Энергия образования кластера имеет максимум, соответствующий числу частиц:

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \ln S)^3 \eta_l^2}, \quad (1.24)$$

который равен

$$\Delta G_{n^*} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \ln S)^2}, \quad (1.25)$$

где  $S = \eta/\eta_s$  - степень пересыщения. Таким образом,  $n^*$  является размером критического зародыша, т.е. все кластеры меньшего размера являются термодинамически неустойчивыми и распадаются, а все кластеры большего размера - устойчивы и растут.

Использование уравнения 1.23 позволяет найти зависимость частоты нуклеации от пересыщения:

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{n^*}}{k_B T}\right), \quad (1.26)$$

где энергетический барьер определяется выражением 1.25, а пред экспоненциальный множитель  $K = \frac{\eta^2}{\eta_l} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}}$ . Приведённая зависимость качественно повторяет данные эксперимента, однако количественные различия могут составлять несколько порядков [130, 131]. Причина этого заключается в использовании макроскопических свойств среды для описания малых кластеров, а также предположение изотермичности происходящих процессов. Развитие классической теории гомогенной нуклеации заключалось в поиске более корректных зависимостей поверхностного натяжения и объёмной энергии малых кластеров от размера, что, однако, не дало значительного увеличения ее точности [131].

Еще одной причиной критики классической теории нуклеации было представление о том, что кластеры растут путем присоединения отдельных мономеров. Однако еще Френкель [129] заметил, что рост больших кластеров происходит в среде, в которой уже присутствуют кластеры докритических размеров. Их концентрация определяется распределением Гиббса:

$$c_n = c_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right), \quad (1.27)$$

где  $c_n$  и  $c_1$  - концентрация кластеров из  $n$  молекул и мономеров соответственно,  $\Delta G_n$  - энергия образования кластера размера  $n$  из пара мономеров. Учет столкновений кластеров разных размеров приводит к модели, в которой общее уравнение, описывающее изменение концентрации кластеров определенного размера  $n$ , записывается как [124]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_n}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n-1} \beta_{n-k,k} C_{n-k} C_k + \sum_{k=n+1}^{\infty} \alpha_{k,n} C_k - \\ & - C_n \left( \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{n,k} C_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{n,k} \right), \end{aligned} \quad (1.28)$$

здесь  $C_n$  - концентрация кластеров, состоящих из  $n$  атомов,  $\beta_{n,k}$  - частота объединения кластеров из  $n$  и  $k$  атомов,  $\alpha_{n,k}$  - частота распада кластеров из  $n$  атомов на кластеры из  $k$  и  $n - k$  атомов. В данном уравнении учтено, что кластеры способны расти, присоединяя атомы или другие кластеры, а также распадаться на кластеры меньшего размера или отделять мономер. Коэффициенты  $\alpha_{n,k}$  и  $\beta_{n,k}$  можно представить в виде произведения частоты столкновения кластеров, определяемую из молекулярно-кинетической теории на вероятность распада или слияния кластеров при однократном столкновении. В простейшем случае столкновений кластеров только с мономерами можно воспользоваться классической теории нуклеации и найти

вероятности распада или слияния кластеров. В данном приближении для кластера размера  $n$ , отношение вероятности роста к вероятности распада при столкновении его с мономером может быть найдено из 1.23:

$$\beta_n/\alpha_n = \exp\left(-\frac{dG_n}{dn}\Delta n \frac{1}{k_B T}\right) = S \cdot \exp\left(-\frac{2A}{k_B T}n^{1/3}\right) \quad (1.29)$$

В самом общем случае система уравнений 1.28 слишком сложна для теоретического изучения, поэтому для нахождения ее коэффициентов и получения ее решения используется методы компьютерного моделирования, основным из которых является метод молекулярной динамики.

### 1.5.3. Моделирование конденсации

На сегодняшний день метод молекулярной динамики является самым продуктивным способом исследования процессов конденсации на стадии формирования атомных комплексов и малых кластеров, который позволяет моделировать движение частиц и наблюдать за процессами их столкновения и объединения. Методами компьютерного моделирования были изучены равновесные геометрические параметры кластеров [108, 109, 132], процессы плавления и рекристаллизации кластеров при термическом отжиге [133, 134], процессы формирования кластеров из газовой фазы [135–137], влияние начального давления пара на процесс конденсации [138] и т.д. Сравнение зависимостей скорости гомогенной нуклеации от начальных параметров парогазовой смеси, полученных из результатов моделирования и данных эксперимента, является самым распространённым способом оценки качества используемых моделей. Результаты сравнения показали, что метод молекулярной динамики воспроизводит экспериментальные данные,

зачастую полуколичественно [130, 131, 137], что определяет необходимость дальнейшего совершенствования методик моделирования и теоретических основ интерпретации результатов. Одной из возможных причин несоответствия экспериментальных и модельных данных является недостаточная точность воспроизведения условий конденсации при моделировании. Например, должное внимание не уделяется вопросу отвода теплоты, выделяющейся при росте кластеров, т.е. деталям процесса передачи энергии от кластеров к буферному газу. Необходимость рассмотрения этого вопроса определяется большой величиной энергии, выделяющейся при конденсации пара, в сравнении с тепловой энергией движения атомов парогазовой смеси. Для металлов энергия, выделяющаяся при переходе 1 атома из пара в конденсированную фазу, составляет 2 - 4 эВ/атом, что на 1-2 порядка выше, чем энергия теплового движения ( $3/2 \cdot k_B T$ ), которая для температур 300..1500 К равна 0,04..0,2 эВ/атом.

Стоит отметить, что существуют теоретические работы, в которых подчеркивается важность соблюдения одинаковых условий при сравнении результатов эксперимента, моделирования и теоретических прогнозов. Например корректный учёт присутствия буферного газа при формировании кластеров [130, 136, 139–142]. В указанных работах рассмотрены аспекты процесса отвода энергии от единичного кластера малого размера через соударения с атомами буферного газа [139], влияние потенциала взаимодействия газ - кластер [140, 141], молярной массы газа [141], концентрации буферного газа [142] на процесс конденсации, влияние атомов буферного газа на процесс формирования димеров и тримеров металла [136] и т.д. Однако в перечисленных выше работах, за исключением [139], не рассмат-

ривались энергетические состояния отдельных кластеров и проблема установления теплового равновесия для различных степеней свободы кластера. Данный вопрос важен в свете изучения процесса формирования структуры, т.к. энергетическое состояние кластера напрямую влияет на его атомную структуру.

#### **1.5.4. Формирование атомной структуры кластеров**

Существует достаточно много работ, в которых помимо скорости нуклеации рассматривается атомная структура получившихся кластеров. Например в работах Гафнера с соавторами [132, 143] изучаются типы упорядочения атомов в кластерах меди и никеля, полученных при моделировании нуклеации. Большое количество работ направлено на изучение стабильности кластеров и трансформации их структуры при изменении размера или температуры. Например в работе [144] изучалась морфология и стабильность икосаэдрических и аморфных кластеров золота. В работе [145] изучался переход в кластерах серебра от октаэдрического упорядочения к икосаэдрическому. В работе [146] исследовался эффект предплавления, плавления и структурных переходов в кластерах никеля с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим упорядочением.

Список работ можно продолжить, однако во всех работах изучается структура кластеров при невысоких температурах, редко превышающих температуру плавления. Безусловно такое положение вещей соответствует желанию полнее исследовать структуру и свойства кластеров при условиях их использования. Однако для понимания кинетики роста кластеров данные исследования малопригодны, т.к. необходимо описание их структуры

в процессе роста (в сильно возбуждённом состоянии). Имеются работы по изучению стабильность сильно возбуждённых кластеров и их испарения при перегреве, например [147, 148]. Однако анализ структуры кластеров в подобных работах сводится к изучению профиля плотности кластера, что не позволяет в полной мере проанализировать изменение структуры.

## Выводы

Вопреки существовавшему несколько десятилетий назад мнению, сейчас известно, что жидкости претерпевают существенные изменения структуры при нагреве. Высокие температуры и повышенная реакционная способность сильно затрудняют постановку качественных экспериментов в случае исследования расплавов металлов и сверхкритических флюидов, однако описание происходящих изменений чрезвычайно важно для решения прикладных задач материаловедения. При этом основные трудности определения изменений в жидкостях связаны с их постепенностью, а также низкой достоверностью и малым количеством экспериментальных данных. Перспективы изучения подобных систем связаны с использованием мощных компьютеров с помощью которых стало возможно получать и исследовать модели структуры, согласованные с данными различных экспериментов. Это открывает дорогу для анализа процессов формирования структуры конденсированной фазы при переходе через однофазные термодинамические состояния вокруг критической точки, а также при изменении размеров области, содержащей конденсированную фазу, при конденсации пара.

Таким образом цель диссертационной работы состоит в установле-

нии с помощью компьютерных экспериментов закономерностей изменения структуры атомных комплексов (кластеров), возникающих из пара, а также объемной структуры металлических систем вследствие изменения термодинамических параметров во всей области существования однофазного текущего состояния Жидкость - Флюид - Газ (ЖК-Ф-Г).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Разработать статистико-геометрический метод анализа атомной структуры неупорядоченных систем, эффективный для систем в области ЖК-Ф-Г;
- Исследовать изменения в атомной структуре вещества при постепенном переходе Жидкость - Флюид - Газ для систем с различным характером межчастичного взаимодействия;
- Исследовать изменения электронной структуры расплавов металлов во всем температурном диапазоне существования проводящей фазы;
- Выявить взаимосвязь между изменениями в электронной структуре, атомной структуре и свойствами расплавов металлов при переходе ЖК-Ф-Г;
- Провести моделирование процесса конденсации пара металла в среде инертного газа;
- Изучить термодинамические состояния атомных комплексов и кластеров металла при конденсации пара металла в среде инертного газа;

- Провести анализ атомной структуры конденсированной фазы металла при ее формировании из пара.

## 2. Моделирование неупорядоченных состояний вещества и анализ их структуры

Развивающиеся технологии компьютерного моделирования на атомарном уровне (вычислительная квантовая механика, молекулярная динамика и механика) стали мостом, связывающим фундаментальную физику атомов и молекул с теорией конденсированного состояния. Концепция моделирования на разных масштабах размеров и времени от атомного, до макро уровня и возможность применения результатов моделирования, полученных на одном уровне в качестве исходных данных для моделирования на следующем уровне масштабирования получило название многомасштабное (multy - scaling) моделирование.

Современные представления о внутренней структуре веществ позволяют разделить три масштаба размеров и времени, объединение которых в единую цепь позволит вывести моделирование на уровень описания свойств реальных веществ. Схема мультимасштабного моделирования в материаловедении представлена на рис. 2.1

Первый уровень моделирования - электронный, характерные масштабы до  $10 \text{ \AA}$  и времена порядка 1 фс. Данные масштабы характерны для движения электронов, которые формируют силовые взаимодействия между атомами в конденсированных системах (химическую связь). Задачи этого уровня успешно решаются (см. например [149]) с использованием при-

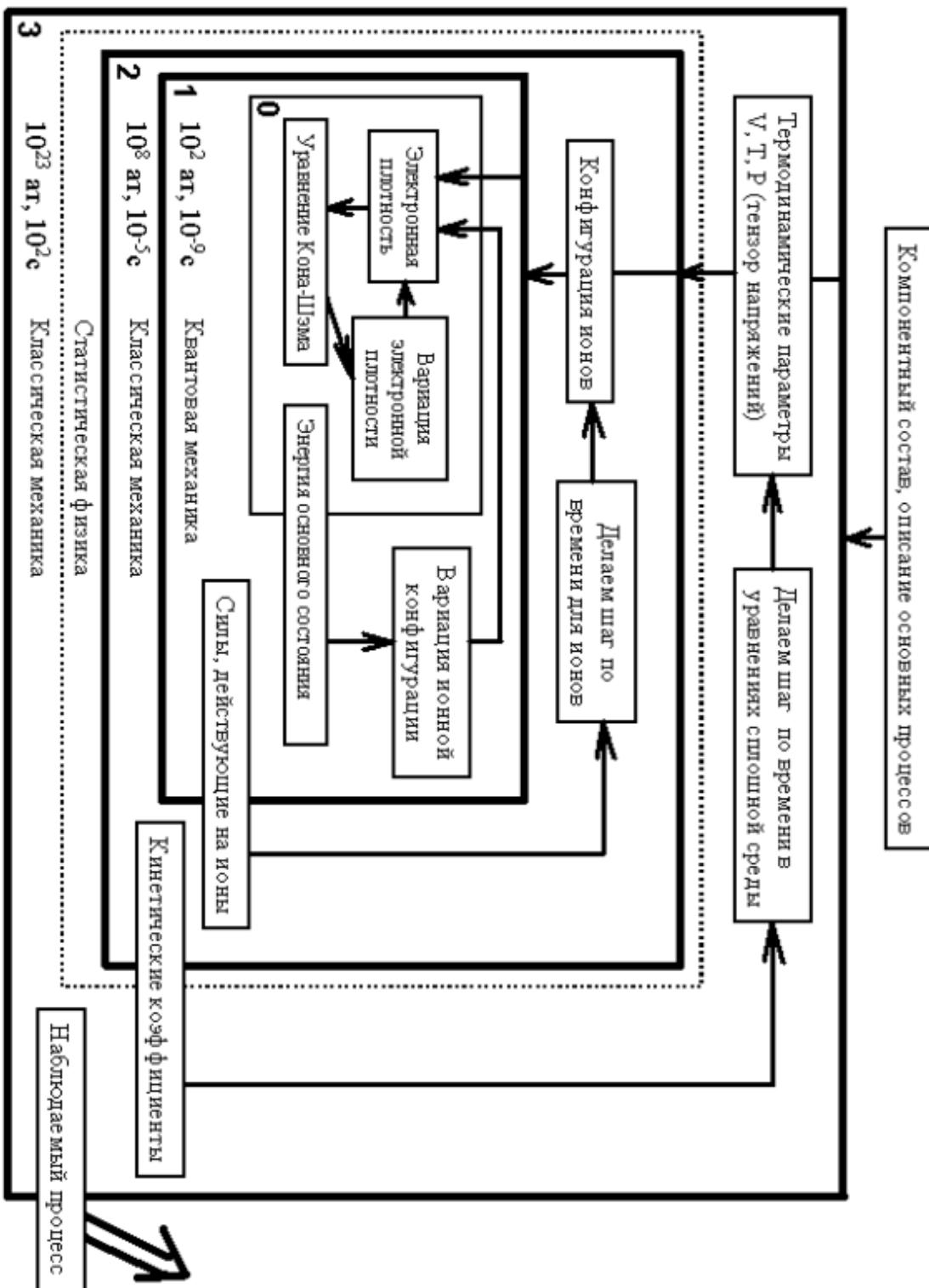


Рис. 2.1: Схема мультимасштабного моделирования. Сплошные рамки циклы моделирования:

0 - самосогласование электронной подсистемы, 1 - электронный уровень моделирования, 2

- атомный (ионный) уровень моделирования, 3 - моделирование методами сплошной среды.

Пунктирная рамка - переходный уровень статистического описания системы.

ближения Борна - Оппенгеймера и теории функционала плотности, которые работают с системами до 50-500 атомов. Данный уровень включает цикл самосогласования электронной структуры (уровень 0) для учёта взаимовлияния электронов. Методы определения электронной структуры используются, чтобы описывать образование химической связи в молекулах, структурные и фазовые превращения в кристаллах, предсказывать электрические и магнитные свойства металлических и неметаллических систем, давать правильные (до 5%) значения упругих свойств.

Второй уровень - атомный, характерные масштабы  $10 - 1000 \text{ \AA}$  и времена порядка  $10 - 10^7 \text{ фс}$  (до 0,01 мкс). Моделирование на данном уровне проводится методами классической молекулярной динамики [150] с потенциалами, описывающими взаимодействия отдельных атомов или групп атомов. Данные потенциалы можно находить из первых принципов или подбирать эмпирически. Доступные для моделирования системы содержат от тысяч до миллиардов атомов, что делает метод молекулярной динамики совершенно незаменимым для исследования взаимного расположения и движения атомов в жидкостях, процессов плавления - кристаллизации, процессов зародышобразования, образование дефектов, поверхностных явлений и т.д.

Третий уровень - микро/макро уровень, характерные масштабы  $10 \text{ мкм} - 1 \text{ м}$  и временами порядка  $0,01 - 100 \text{ с}$ . На данном уровне используются модели непрерывной среды, включающие: для твёрдых тел - уравнения упругости и пластичности, для жидкостей и газов - уравнения гидро- и газодинамики. Эти уравнения позволяют моделировать поведение реальных конструкций и потоков и непосредственно используются в инженерных па-

кетах. Результатом моделирования является непосредственное наблюдение за макроскопическими объектами.

Каждый из представленных уровней моделирования имеет хорошо разработанную теорию и алгоритмы вычислений. Но обычно трудоёмкость каждого из них возрастает пропорционально кубу числа частиц ( $O(n^3)$ ), поэтому осуществление экстенсивного перехода между ними является практически неосуществимой задачей. Для перехода между уровнями масштабов требуется построение дополнительных теорий и использование ряда существенных упрощений и приближений, которые будут рассмотрены ниже в применении к моделированию жидкого состояния.

## **2.1. Моделирование неупорядоченного состояния**

Если в случае кристаллических и аморфных материалов основное внимание сосредоточено на поиске электронной структуры и ее влиянию на свойства вещества (уровни моделирования 1 и 1-2), то в случае систем с подвижными частицами (жидкости, плазма) основными методиками являются методы атомистического моделирования (уровень 2) и получение кинетических коэффициентов, описывающих динамические свойства изучаемых сред. При этом детали электронной структуры и ее изменения с изменением плотности либо совсем не рассматриваются (используются модельные потенциалы взаимодействия), либо учитываются некоторым эффективным способом (используются эмпирические потенциалы или потенциалы погруженного атома).

Для данного выбора есть объективные причины: во первых неупорядоченное расположение атомных центров в жидкости приводит к тому,

что пространственное распределение электронов в этом случае становится более однородным, чем в кристалле; во вторых тепловое движение атомных центров в некоторой степени сглаживает все особенности электронного спектра, что приводит к возможности использования усреднённого взаимодействия [11]. Например, для большинства жидких металлов вблизи температуры плавления электронная структура хорошо описывается в приближении свободных электронов [7].

Неупорядоченное расположение атомов и возможность их движения, с другой стороны, вызывают необходимость изучения статистических закономерностей. Для этого требуется усреднение по возможным состояниям системы, т.е. значительная статистическая обработка. Данное требование может быть выполнено только при рассмотрении систем, содержащих большое количество частиц, обычно несколько тысяч, что в свою очередь требует высокого быстродействия и ограничивает применение методов, использующих вычисление электронной структуры.

### **2.1.1. Использование экспериментальных данных**

Основой любого моделирования является возможность его проверки путём сравнения с данными эксперимента. Первичные данные по атомной структуре веществ - это данные различных экспериментов по рассеянию частиц и излучений. Для одноатомных систем опыты по дифракции электронов, нейtronов или рентгеновских лучей позволяют находить структурный фактор  $S(k)$  и вычислять парную корреляционную функцию  $g(r)$  через Фурье-преобразование структурного фактора (смотри раздел 1.3). Поэтому при построении моделей атомной структуры стараются макси-

мально использовать информацию о  $g(r)$ , полученную эксперименте.

Возможно двоякое использование парной корреляционной функции для целей моделирования. Во-первых экспериментальные данные используются для проверки моделей, не содержащих подгоночных параметров и базирующихся на "первых принципах" (ab-initio). Обычно эти методы воспроизводят данные эксперимента с неточностями, что можно видеть на рисунке 2.2. Однако качество построенных моделей достаточно высокое, если принять во внимание ошибки экспериментальных данных и малые размеры модели при ab-initio моделировании. Во-вторых экспериментальные данные могут являться исходными для проведения моделирования. В этом случае целенаправленно формируется модель, согласующаяся с экспериментальной  $g(r)$ . Пример качества воспроизведения данных эксперимента в моделировании показан на рис. 2.2. Метод Шоммерса, который будет обсуждаться подробнее в разделе 2.1.3, даёт модели практически идеально повторяющие данные эксперимента.

Построение моделей, воспроизводящих  $g(r)$ , часто оказывается более полезным, т.к. при моделировании "из первых принципов" используется большое число допущений, приводящих к неполному согласию с данными эксперимента. Т.е. при изучении структурных изменений предпочтение должно быть отдано методам, основанным на реальном эксперименте. В то же время объяснить причины формирования той или иной структуры можно, только при проверке теоретических предпосылок моделированием "из первых принципов".

Наиболее прямым компьютерным методом восстановления структуры по данным эксперимента является метод Обратного Монте-Карло

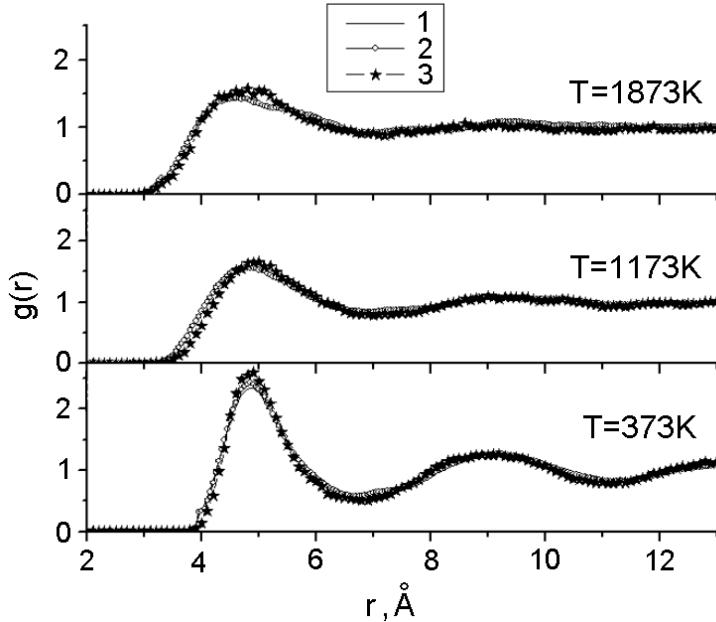


Рис. 2.2: Парные корреляционные функции расплава рубидия для нескольких температур. 1 (сплошная линия) - полученные в эксперименте [16]; 2 (окружности) - модель, полученная методом Шоммерса; 3 (звёздочки) - модель, построенная методом ab-initio молекулярной динамики [151].

(ОМК) [152]. В этом методе за счёт случайных перемещений атомов пытаются найти конфигурацию, максимально хорошо воспроизводящую экспериментально найденную парную корреляционную функцию (структурный фактор). В качестве критерия качества модели используется следующая невязка между модельной корреляционной функцией (структурным фактором) и соответствующими экспериментальными данными:

$$\chi = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{(g_{exp}(r_i) - g_{mod}(r_i))^2}{\sigma^2(r_i)}}, \quad (2.1)$$

где  $m$  - количество экспериментальных точек, а  $\sigma^{-1}(r_i)$  - весовая функция, выбираемая в соответствии с достоверностью экспериментальных данных для каждой точки. Смещение атомных центров производится случайным

образом, а новая конфигурация принимается с вероятностью:

$$P = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\chi_{new} - \chi_{old}}{k_B T}\right), & \chi_{new} > \chi_{old} \\ 1, & \chi_{new} < \chi_{old} \end{cases}, \quad (2.2)$$

где  $\chi_{new}$  и  $\chi_{old}$  - невязка 2.1 в новой и старой моделях. Процесс подгонки заканчивается, когда невязка становится меньше определённого малого числа. Полученная модель не может считаться однозначной, но можно ожидать, что она представляет одну из возможных реализаций системы, при условии, что она содержит достаточно большое количество атомов. Статистическая надёжность последнего утверждения не может быть проверена, но это не мешает использовать данный метод для получения свойств различных систем [80, 153], согласующихся с экспериментом.

Кроме метода Обратного Монте-Карло для восстановления структуры из данных эксперимента широко используется методы, сочетающие молекулярно - динамическое моделирование с процедурой подбора потенциала, которые подробно обсуждаются в разделе 2.1.3 в связи с построением эффективных парных потенциалов межатомного взаимодействия.

### 2.1.2. Метод Молекулярной динамики

В настоящий момент большинство работ по атомистическому моделированию проводится методом молекулярной динамики (МД, Molecular Dynamics, MD) [30]. Суть метода молекулярной динамики, состоит в численном решении уравнений движения атомов при помощи ЭВМ. Метод МД находит классические фазовые траектории совокупности атомов или молекул. В простейшем случае считают, что у атомов или молекул нет внутренних степеней свободы, и их взаимодействие не зависит от их взаимной

ориентации [154]. В случае более сложных систем (молекулы с внутренними степенями свободы, направленными связями и т.д.) в алгоритмы можно внести соответствующие дополнения [155].

Моделируемая система атомов описывается классическим гамильтонианом

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U, \quad (2.3)$$

где  $p_i$  и  $m_i$  - импульс и масса  $i$ -го атома, а через  $U$  обозначена полная потенциальная энергия системы, которую в рассматриваемом случае можно представить в виде суммы:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i U_i, \quad (2.4)$$

где  $U_i$  - энергия взаимодействия  $i$ -го атома с оставшейся частью системы. Возможность разделения одночастичного потенциала на парные вклады  $U_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij})$  позволяет просто вычислять силы, действующие на каждый атом, и перейти к уравнениям движения:

$$d\bar{v}_i/dt = \bar{a}_i = \frac{\bar{F}_i}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U_i}{\partial \bar{r}_i} = -\frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \bar{e}_{ij} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}}, \quad (2.5)$$

$$d\bar{r}_i/dt = \bar{v}_i, \quad (2.6)$$

где  $\bar{e}_{ij}$  - единичный вектор вдоль прямой, соединяющей атомные центры  $i$  и  $j$ . С математической точки зрения метод молекулярной динамики является задачей Коши для приведённых дифференциальных уравнений с некоторыми начальными условиями  $\bar{v}_i^{(0)}$ ,  $\bar{r}_i^{(0)}$ , для численного решения которой было разработано множество алгоритмов [155].

Решение классических уравнений движения 2.5 даёт фазовую траекторию движения системы, которую можно использовать для нахождения

ее термодинамических свойств. Современные суперкомпьютеры позволяют рассматривать траектории системы до  $10^{10}$  частиц на временах до  $10^8$  шагов моделирования (до нескольких мкс) при условии использования парных потенциалов взаимодействия. Ключевыми факторами, ограничивающими быстродействие, является вид потенциала (парный/непарный) и его простижённость.

При использовании уравнений Ньютона 2.5 для описания ансамблей атомов проявляется интересная особенность поведения данных систем. Уравнения Ньютона инвариантны, относительно изменения знака времени  $t$ , но второй закон термодинамики требует, чтобы система развивалась в строго определённом направлении по времени (в сторону увеличения энтропии). При численном решении уравнений движения также наблюдается асимметричность решений при изменении знака времени. Это объясняется неустойчивостью классических уравнений движения, которая приводит к накоплению "нужных" разупорядочивающих флуктуаций при численном решении уравнений движения при любом знаке времени [156]. Оценки показывают [24], что для системы из  $10^{23}$  атомов ошибки в начальных данных порядка  $10^{-100}$  м через время  $10^{-10}$  с приводят к разбросу положений частиц в  $10^{100}$  м, т.е. их координаты становятся случайными. Таким образом, методу молекулярной динамики присуща стохастичность, характерная для всех термодинамических систем, что открывают перспективы его применения для моделирования. В этом смысле метод молекулярной динамики является уникальным инструментом для изучения процессов формирования структуры, т.к. на малых временных интервалах можно изучать причины появления локальной структуры, а на больших интервалах - проследить

формирование реального термодинамического состояния.

### 2.1.3. Выбор потенциала взаимодействия

Реалистичность результатов, получаемых при использовании метода молекулярной динамики, прежде всего зависит от выбора потенциала межчастичного взаимодействия.

#### Модельные потенциалы

Самая простая форма взаимодействия, которая лежит в основе большинства моделей - парное взаимодействие. Предпочтение, отдаваемое данным типам потенциалов, объясняется высокой вычислительной эффективностью алгоритмов для них, что позволяет моделировать объекты, недоступные для других типов взаимодействия (границы зёрен, фазовые переходы и т.д.). Наиболее распространёнными являются парные потенциалы самого простого вида:

потенциал твёрдых сфер:

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} > \sigma \end{cases}, \quad (2.7)$$

где  $\sigma$  - радиус твёрдой сферы;

потенциал Леннард-Джонса:

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \cdot ((r_{ij}/\sigma)^{-12} - (r_{ij}/\sigma)^{-6}), \quad (2.8)$$

где  $\sigma$  - характерное расстояние, а  $\epsilon$  - глубина потенциальной ямы;

потенциал Морзе:

$$\phi(r_{ij}) = \epsilon(e^{-2\alpha(r_{ij}-\sigma)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-\sigma)}), \quad (2.9)$$

где  $\sigma$  - равновесное расстояние в молекуле,  $\epsilon$  - глубина потенциальной ямы; потенциал Юкавы и др. Их параметры подбираются для описания частиц конкретной системы. Простая форма потенциалов позволяет получить только качественное согласие моделей с реальными веществами, однако модельные потенциалы имеют важное значение для установления фундаментальных закономерностей поведения различных систем и развития теории неупорядоченного состояния. Выбор потенциала естественным образом определяет единицы измерения, которые используются при работе с моделью. Расстояние измеряется в  $\sigma$ , энергия в  $\epsilon$ , температура в  $\epsilon/k_B$ , а время в  $\sigma\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$ . Для "собственных" единиц измерения считают массу и постоянную Больцмана равными единице ( $m = 1, k_B = 1$ ). В случае системы твёрдых сфер параметр энергии не определён в потенциале, поэтому его тоже полагают равным единице ( $\epsilon = 1$ ).

Модель твёрдых сфер, в которой отсутствует притяжение между атомами, является основой для понимания процессов и систем, в которых главную роль играют эффекты упаковки: конденсированные среды в области перехода жидкость - аморфное тело - кристалл, газы низкой плотности и т.д. Модель Леннарда-Джонса хорошо подходит для описания газообразного и жидкого состояния атомных и молекулярных систем с заполненными электронными оболочками (Ar, Kr, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и т.д. [157]). Это модель с простейшей формой потенциала притяжения описывает силы между сферическими неполярными атомами (молекулами). Потенциал Морзе хорошо подходит для описания связи в двухатомной молекуле и поэтому используется изучения упругих сил в молекулярных системах. Таким образом, системы с модельными потенциалами не утратили своего значения в каче-

стве "реперных точек" при установлении общих закономерностей поведения различных систем и проверке аналитических теорий жидкого состояния.

## **Эффективные парные потенциалы**

Для моделирования реальных веществ необходимо учитывать, что межатомные взаимодействия могут меняться при изменении термодинамических условий, т.к. при этом меняется электронная подсистема. Характерным примером являются металлы для которых межчастичное взаимодействие зависит от плотности, т.к. в нем заложено опосредованное влияние атомов друг на друга через электроны проводимости. Косвенные взаимодействия оказывается возможно учесть и записать потенциал в парном виде при использовании концепции эффективного парного потенциала, т.е. действующего в определённых условиях. Данный тип потенциала не имеет аналитического обоснования и рассматривается как средство, построения моделей с парным взаимодействием, обладающих определённым набором свойств (структурных или термодинамических). Традиционно качество потенциалов оценивается сравнением парной корреляционной функции, полученной в модели, и таковой, полученной из натурных экспериментов. Часто выдвигают и дополнительные требования, например соответствие модели экспериментальной сжимаемости или равновесной плотности. Эффективные парные потенциалы обладают приемлемой точностью, если термодинамические условия их использования близки к условиям для которых они построены.

Для построения эффективного парного потенциала предложены различные методы: метод Шоммерса [29], Реатто [158], Сопера [159], дельта-

алгоритм Белащенко [160], алгоритм Менделева-Белащенко [161] и другие. Данные методы позволяют построить эффективный парный потенциал взаимодействия частиц по известной экспериментальной парной корреляционной функции. Для этого используется метод последовательных приближений: циклически решаются задачи получения модели для заданного потенциала и корректировки потенциала с целью подгонки параметров модели под данные эксперимента. Итерационная процедура приводит к одновременному построению модели и потенциала взаимодействия между атомами. В методе Шоммерса и Реатто алгоритм основан на численной процедуре решения обратной задачи для цепочки уравнений ББГКИ, а в более поздних вариантах (алгоритм Белащенко и Менделева - Белащенко) на формальной процедуре минимизации невязки между экспериментальной и модельной парной корреляционной функцией, полученной для определённого парного потенциала.

Метод Шоммерса [29] получил наибольшее распространение благодаря своей простоте. Вначале методом молекулярной динамики строится модель с начальным парным потенциалом в виде потенциала средней силы:

$$\phi^{(0)}(r) = -k_B T \cdot \ln[g_{exp}(r)], \quad (2.10)$$

где  $k_B$ ,  $T$  - постоянная Больцмана и температура, а  $g_{exp}(r)$  - экспериментальная (целевая) парная корреляционная функция. Пусть полученная модель имеет парную корреляционную функцию  $g^{(1)}(r)$ . Следующая модель строится с уточнённым парным потенциалом:

$$\phi^{(1)}(r) = \phi^{(0)}(r) + k_B T \cdot \ln[g^{(1)}(r)/g_{exp}(r)]. \quad (2.11)$$

Продолжая процедуру 2.11 построения моделей и уточнения потенциала,

на  $i$ -ом шаге получаем:

$$\phi^{(i)}(r) = \phi^{(i-1)}(r) + k_B T \ln[g^{(i)}(r)/g_{exp}(r)]. \quad (2.12)$$

Легко заметить, что совпадение  $g(r)$  модели с целевой  $g_{exp}(r)$  приводит к тому, что потенциал перестанет изменяться, т.е. получено решение задачи. На практике, однако, процесс 2.12 сходится медленно и для его ускорения требуется использование дополнительного коэффициента "подмешивания" [11].

Возможности метода Шоммерса при построении эффективных потенциалов рассмотрим на примере жидкого рубидия. Для рубидия известны экспериментальные парные корреляционные функции, полученные для ряда состояний в жидкой фазе [16]. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики в NVT ансамбле для температуры и плотности, соответствующих условиям эксперимента. Дополнительным требованием моделирования было создания равновесного давления в модели близкого к атмосферному. Точность совпадения данных модельной и экспериментальной парной корреляционной функции оценивалась при помощи невязки 2.1 с весовыми коэффициентами равными единице. Результаты для трех состояний, полученные после окончания моделирования, представлены на рисунке 2.2. Невязка составила 0,02, что даёт практически неразличимые функции радиального распределения. Полученные парные потенциалы приведён на рисунке 2.3. Легко заметить, что эффективный парный потенциал существенно меняется при изменении температуры.

Процедуры восстановления парного потенциала из атомной парной корреляционной функции показали его неоднозначность [162]. Оказалось,

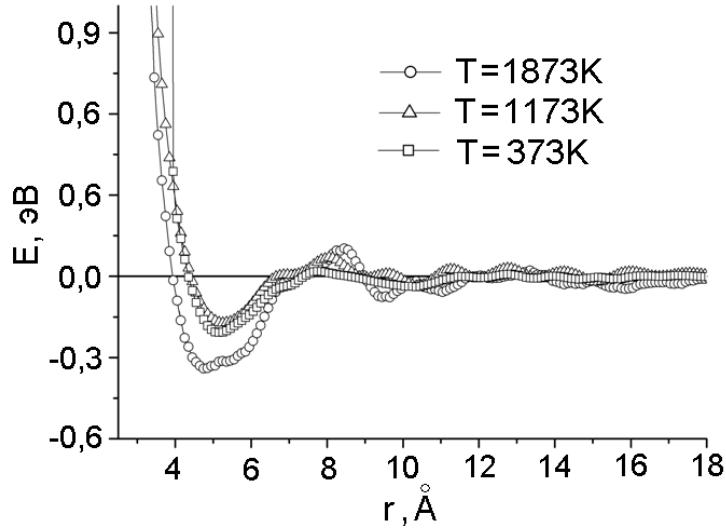


Рис. 2.3: Эффективный парный потенциал взаимодействия для расплава рубидия при температурах, соответствующих структурным данным на рисунке 2.2.

что парный потенциал определён с точностью до добавки соответствующей статическому равновесию системы. Потенциал, получаемый добавлением такого слагаемого, был назван гибридным. Возможность построения гибридных потенциалов не противоречит теореме Хендерсона [163, 164] об однозначном соответствии между структурой системы и парным потенциалом, поскольку гибридизация парного потенциала приводит к небольшимискажениям структуры модели, находящимся за пределами точности метода молекулярной динамики. Более того, такая добавка не является единственной и этот факт может быть использован для построения эффективного парного потенциала, который правильно описывает более широкийспектр свойств системы [165].

## Многочастичные потенциалы

При выборе взаимодействия в парном виде возникает ряд противоречий с реальным поведением атомных систем. Во-первых, невозможно

описание систем, в которых образуются направленные связи, например ковалентные, во-вторых, кристаллизация происходит только в плотноупакованные решётки, в-третьих в кристаллах выполняется соотношение Коши для упругих констант, которое в общем случае не справедливо [166] и т.д. Кроме того, в реальных веществах потенциал изменяется при изменении термодинамических условий, например парное взаимодействие в металлах зависит от электронной плотности, т.е. от объёма системы. Это не позволяет использовать единый эффективные парный потенциал взаимодействия для описания системы в разных условиях.

Попытки учесть влияние электронной подсистемы при вычислении сил, действующих на ионы, получила развитие в многочастичных потенциалах. Введение непарной части потенциала необходимо прежде всего для металлов. Это объясняется тем, что газ свободных электронов даёт значительный вклад в полную энергию, следовательно и в эффективный потенциал взаимодействия атомов. Влияние электронного газа в металле сводится прежде всего к появлению зависимости потенциала межатомного взаимодействия от локальной плотности частиц, которая ассоциируется с локальной электронной плотностью. Эта зависимость может быть успешно учтена в потенциалах погруженного атома (ППА, Embedded Atom Model, EAM), разработанных впервые Доу и Баскесом [166].

Идея метода погруженного атома [166] схожа с идеей метода функционала электронной плотности, широко применяющегося для нахождения электронной структуры. Вместо получения самосогласованных уравнений для вычисления полной энергии электронов, авторы предложили отдельно рассмотреть электронную плотность атомов окружения и выбранного

центрального атома. При таком подходе потенциал выбранного атома  $i$  разделяется на две части:

$$U_i = F(\rho_i) + \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}), \quad (2.13)$$

парного взаимодействия ионов  $\phi(r_{ij})$ , которое в оригинальной статье считалось кулоновским, и взаимодействия иона с остальной системой  $F(\rho_i)$  посредством электронной плотности  $\rho_i = \sum_{i \neq j} n(r_{ij})$ , где  $n(r_{ij})$  - электронная плотность, создаваемая  $j$  атомом в точке, где находится атом  $i$ . Параметры функций погружения  $F$ , по мнению авторов, необходимо определять из каких-либо дополнительных источников. Для потенциала, записанного в форме 2.13, скорость вычисления сил, действующих на атомы, сравнима с таковой для парных потенциалов, но ЕАМ потенциал позволяет снять некоторые фундаментальные противоречия, имеющиеся для парного взаимодействия. В серии статей Баскес, Доу, Фоилс [167–169] предложили функции  $F$ ,  $\phi$  и  $\rho$ , позволяющие правильно воспроизводить параметры кристаллических Cu, Ag, Au, и других металлов. Основными свойствами, под которые подгонялся потенциал, были: постоянная решётки кристалла, упругие константы, уравнение состояния Розе [170], энергия сублимации, энергия образования вакансии. Долгое время эти потенциалы служили "рабочими" потенциалами для получения интересных результатов, но бурное развитие методов расчёта из первых принципов и возрастающие требования к точности модельных расчётов привели к тому, что появилось множество работ, в которых получены новые потенциалы в форме погруженного атома.

Последние работы [171, 172], направленные на получение потенциалов

ЕАМ-типа, рассматривают все функции, входящие в потенциал, как подготочные. Их выбор направлен на правильное воспроизведение экспериментальных свойств или сил, полученных методами ab-initio молекулярной динамики. Предложены схемы подгонки потенциала для точного описания температуры плавления [173], сил, полученных методом ab-initio [174], структурного фактора жидкости [175], структурных и термодинамических свойств жидкости [172] и т.д. Стоит отметить, что данная форма потенциала не снимает проблему его трансферабельности, т.е. его применимости в условиях отличных от условий при которых проводилось его построение. Потенциалы удовлетворительно работают в ограниченном диапазоне температур и плотностей, например, потенциалы, основанные только на свойствах кристалла, не воспроизводят с нужной точностью свойства жидкости и наоборот.

Для получения потенциалов погруженного атома, хорошо описывающих несколько фаз, необходимо использовать экспериментальные данные, относящиеся к различным фазам. Для жидкостей, например, наиболее приемлемой является комбинация классического метода [166] с методом, недавно предложенным для жидкости [79, 172]. При таком подходе можно точно воспроизвести структурные свойства жидкости, энергию сублимации, изотермический модуль сжатия, кроме того, оставшиеся параметры позволяют получить правильный параметр решётки кристалла и упругие константы.

Попытки учёта направленных химических связей, которые могут возникать в металлических и ковалентных системах, привели к появлению модифицированных ЕАМ потенциалов [169], потенциалов сильной связи [176], потенциалов с ориентированными связями [177], [178] и других, однако для

простых систем данные методики не имеют существенных преимуществ.

#### **2.1.4. Особенности моделирования жидкости**

Изучение траекторий большого количества частиц долгое время считалось невозможным [41], однако современные ЭВМ справляются с этой задачей. Следующий этап в развития методов моделирования связан с извлечением существенной информации о характеристиках среды из огромного набора числовых данных. Беспорядочное движение атомов в жидкости приводит к проблемам при интерпретации результатов, вызывая необходимость проведения значительного усреднения по возможным состояниям системы. Для корректной интерпретации результатов моделирования неупорядоченных систем необходимо особое внимание уделять заданию начальных и граничных условий, а также методам поддержания требуемых термодинамических условий в процессе моделирования.

#### **Граничные условия**

При моделировании используются граничные условия 2х видов: открытые и периодические. Открытые условия используются для моделирования отдельных молекул или небольших кластеров. Для моделирования свойств конденсированной фазы от границы среда - вакуум необходимо избавится. Этого достигают применением периодических граничных условий, иногда называемых метод суперячейки. При их использовании пространство для движения атомов ограничивают параллелепипедом, который называется основной ячейкой. Атомы основной ячейки считаются базисом, который транслируется, образуя бесконечный кристалл. Это достигается

за счёт наложения двух дополнительных условий:

1. при перемещении атома через границу основной ячейки он сразу же появляется в ней с противоположной стороны с неизменной скоростью,
2. при приближении атома к границе основной ячейки учитывается его взаимодействие как с атомами данной ячейки так и с атомами из соседних (транслированных) ячеек.

Применение периодических граничных условий является необходимостью при моделировании конденсированных сред, но они накладывает ограничения на количество атомов в модели. Для моделирования неупорядоченных систем размеры модели должны быть больше, чем удвоенное максимальное расстояние взаимодействия атомов, что составляет обычно 6-10 средних межатомных расстояний. Более существенно - размеры неоднородностей, которые возникают в модели, должны быть в разы меньше, чем ее размер. Поэтому для систем с большими флуктуациями плотности, например жидкости в оклокритических состояниях, может потребоваться модели из  $10^5$  -  $10^6$  атомов [81].

## **Начальные условия**

Задание начальных координат и скоростей атомов обычно не является большой проблемой. Координаты можно задать случайно и равномерно по ячейке, а скорости - случайно, так, чтобы среднее значение соответствовало желаемой температуре системы. Выполняя предварительный цикл моделирования, такую конфигурацию можно привести в состояние термоди-

намического равновесия, после чего проводить изучение ее свойств. У этой процедуры есть несколько практически важных ограничений.

1. Неупорядоченные системы с высокой плотностью, находящиеся в метастабильном состоянии (например аморфном, поликристаллическом). В этом случае существует большая вероятность получить конфигурацию, с малым расстоянием между какой - либо парой атомов, что приводит к большим силам и численной неустойчивости моделирования. Для получения начального состояния системы с высокой плотностью можно использовать дополнительный цикл моделирования при котором система из рыхлого состояния постепенно сжимается, достигая необходимой плотности. При этом можно получать, как разупорядоченные системы так и системы, обладающие поликристаллическим порядком;
2. Изучение неравновесных процессов или открытых систем. В этом случае смысл моделирования состоит в изучении процесса перехода из одного состояния в другое. Для этого систему "готовят" в равновесном начальном состоянии и резко меняют координаты/скорости, наблюдая за установлением нового равновесия. Методика задания условий для неравновесного моделирования на примере изучения конденсации капель металла из пара обсуждается в разделе 2.3.

## **Термодинамические условия**

Основными термодинамическими параметрами системы является ее состав, объем, температура, давление, внутренняя энергия. Если состав и

объем системы обычно задаются перед моделированием, то температура, давление и внутренняя энергия получаются в процессе моделирования посредством усреднения по ансамблю частиц:

$$T = \frac{2}{3k_B N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m_i} \right), \quad (2.14)$$

$$PV = Nk_B T + \left\langle \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \bar{r}_i \bar{F}_i \right\rangle, \quad (2.15)$$

$$E = \sum \left( \frac{p_i^2}{2m_i} \right) + \sum U_i, \quad (2.16)$$

где  $N$  - число частиц в системе,  $\bar{p}_i, m_i$  - импульс и масса частицы,  $\bar{F}_i, U_i$  - сила действующая на частицу и потенциальная энергия частицы. Формулы 2.14 получены в предположении, что

- кинетическая энергия атомов заключена в поступательных степенях свободы и на каждую степень свободы приходится энергия  $3/2k_B T$ ,
- в системе отсутствуют внутренние связи,
- в системе действуют только консервативные силы и справедлива теорема о вириале.

Для моделирования сложных систем (молекулы, кластеры) соответствующие формулы должны быть пересмотрены [155]. Например для сложных молекул можно определить несколько температур, соответствующих поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы которые получаются из соответствующих статистических распределений.

При вычислении средних значений и определении степени достоверности результата полезно иметь ввиду, что флуктуации случайных величин пропорциональны  $1/\sqrt{N^*}$ , где  $N^*$  - число независимых измерений. В

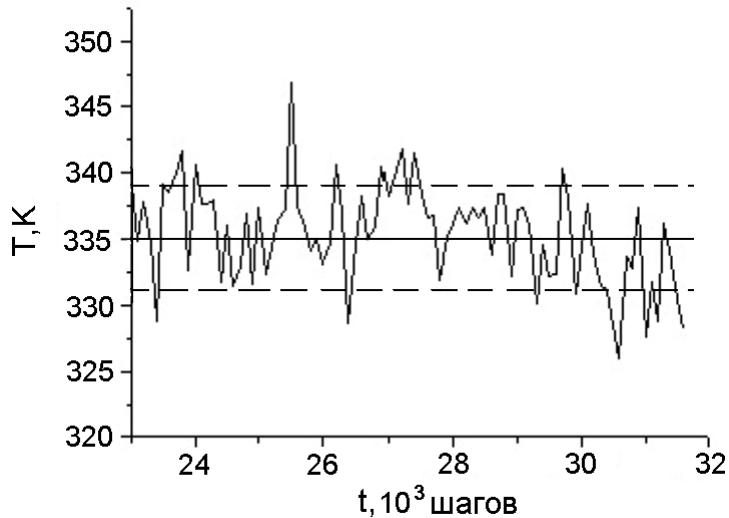


Рис. 2.4: Флюктуации температуры для системы 3500 атомов.

случае, когда усреднение проводится для одного момента времени,  $N^*$  совпадает с числом частиц  $N$ . Если усреднение производится дополнительно по нескольким состояниям системы, то  $N^* = N * N_t$ , где  $N_t$  - число различных использованных конфигураций. На рисунке представлены значения температуры, найденной по формуле 2.14, для системы из 3500 атомов. Из рисунка можно увидеть, что точность определения температуры по одному состоянию системы составляет около  $\pm 4$  К. Для увеличения точности определения температуры в одной конфигурации системы до  $\pm 1$  К потребуется либо система, содержащая в 16 раз больше атомов, либо усреднение по 16 конфигурациям системы. Усреднение по времени оказывается на порядки эффективнее, чем увеличение размеров системы. Однако заменить усреднение по ансамблю усреднением по времени нельзя в случае, если проводится моделирование процесса, т.е. разные времена отвечают разным состояниям системы. В этом случае приходится увеличивать размер системы для получения более надёжных результатов.

Для перехода системы в заданное равновесное состояние и поддержания различных равновесных термодинамических условий предложено большое количество терmostатов [179, 180] и баростатов [180, 181], которые корректируют значение параметров, определяющих температуру и давление в соответствии с формулами 2.14. Наиболее распространёнными ансамблями являются NVE, NPH, NVT, NPT ансамбли, где N отвечает сохранению числа частиц, T - температуре, V - объёму системы, P - давлению, E - внутренней энергии, H - энталпии. Однако для задач, направленных на изучение неравновесных процессов и неоднородных систем, универсальные решения отсутствуют. Особенно это заметно при моделировании систем со сложными процессами тепловыделения, тепло- и массо- переноса о которых речь пойдёт в разделе 2.3 в связи с моделированием фазовых переходов.

## **Изучение транспортных свойств**

Основная цель при использовании метода молекулярной динамики в контексте многомасштабных вычислений это получение "из первых принципов" значений кинетических коэффициентов для использования их в уравнениях сплошной среды. (переход от уровня 2 к уровню 3 на схеме 2.1). В первую очередь это коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности и т.д. Эти параметры имеют сложные зависимости от термодинамических условий, особенно в случае сильно неравновесных систем, что определяет трудности их экспериментального определения. Однако они важны для прогнозирования свойств веществ, т.к. определяют протекание большинства физических процессов в реальных средах.

Получение основных кинетических коэффициентов можно осущес-

ствить несколькими способами.

*Способ неравновесной молекулярной динамики.* В систему намерено вводится постоянно действующее возмущение, и измеряется ее отклик на него (например рассматривая скорости слоев системы, заключённой между подвижными границами, можно измерить сдвиговую вязкость). Данный метод используется редко т.к. для надёжной работы этой методики моделируемые градиенты должны быть очень велики (в случае с вязкостью градиент скорости сдвига пластин должен иметь порядок  $10^8 \text{ с}^{-1}$ ). Это резко снижает ценность результатов моделирования, т.к. подобные скорости сдвига не достижимы в экспериментах. При таких условиях уравнения движения должны быть нелинейными и не совсем понятно, как пересчитывать результаты для малых скоростей сдвига.

Ниже представлены два метода избавленные от этих недостатков. Их достоинством является то, что вычисление проводится в равновесном (с позиций молекулярной динамики) состоянии, а неравновесные условия возникают "сами по себе", за счёт флуктуаций.

*Способ корреляционных функций (соотношения Грина - Кубо).* Кинетические коэффициенты в линейном приближении можно посчитать, со-поставив соответствующие макроскопические уравнения с линейным откликом микроскопической системы [150]. В результате получим:

$$\gamma = \alpha \int_0^\infty \langle \dot{A}(t) \dot{A}(0) \rangle dt, \quad (2.17)$$

где  $\gamma$  искомый кинетический коэффициент, а  $A$  - переменная, появляющаяся в возмущающем члене гамильтониана,  $\alpha$  - постоянный множитель. Соответствие параметров формулы 2.17 реальным физическим величинам

приведено в таблице 2.1 [150]. Здесь  $r_{i\alpha}$ ,  $p_{i\alpha}$  и  $f_{i\alpha}$ , -  $\alpha$  компонента радиус-вектора, импульса и силы для  $i$ -й частицы,  $\epsilon_i$  - ее кинетическая энергия,  $P, V, T$  - давление, объем и температура системы.

$\gamma$ (кинетический коэффициент)	$\alpha$	A (параметр для формулы 2.18 )	$\dot{A}$ (параметр для формулы 2.17 )
D	$1/3$	$\bar{r}_i$	$\bar{p}_i/m_i$
$\eta_\gamma (\gamma \neq \alpha \neq \beta)$	$\frac{V}{kT}$	$\frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} p_{i\beta}$	$\frac{1}{V} \sum_i (p_{i\alpha} p_{i\beta}/m_i + r_{i\alpha} f_{i\beta})$
$\eta_V$	$\frac{V}{kT}$	--	$\frac{1}{3V} \sum_{i,\alpha} (p_{i\alpha} p_{i\alpha}/m_i + r_{i\alpha} f_{i\alpha}) - P$
$\eta_V + \frac{4}{3}\eta$	$\frac{V}{kT}$	$\frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} p_{i\alpha} - P * t$	$\frac{1}{V} \sum_i (p_{i\alpha} p_{i\alpha}/m_i + r_{i\alpha} f_{i\alpha}) - P$
$\lambda_{T\alpha}$	$\frac{V}{kT^2}$	$\frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} (\epsilon_i - \langle \epsilon_i \rangle)$	производная

Таблица 2.1: Параметры для вычисления кинетических коэффициентов по формулам 2.17 и 2.18.  $D$  - коэффициент диффузии,  $\eta_\gamma$  - сдвиговая вязкость в направлении перпендикулярном оси  $\gamma$ ,  $\eta_V$  - объёмная вязкость,  $\lambda_{T\alpha}$  - коэффициент теплопроводности в направлении  $\alpha$ .

Интегралы 2.17 медленно сходятся, поэтому надёжное определение кинетических коэффициентов требует большого объёма вычислений. Например, для вычисления коэффициента вязкости с точностью до 5% приходится усреднять более  $10^5$  корреляционных функций на отрезке времени до 1 мкс [182].

*Способ смещений.* Из предыдущего способа можно получить соотношения Эйнштейна (см. например [150] или [155]):

$$2t\gamma = \alpha \langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle, \quad (2.18)$$

т.е. при достаточно больших временах моделирования функция  $A$  отклоняется от своего первоначального значения пропорционально  $\sqrt{t}$ . Продолжив моделирование на большие времена можно определить кинетический коэф-

фициент  $\gamma$  из уравнения 2.18. Этот способ значительно проще при реализации, чем способ корреляционных функций, т.к. отпадает необходимость хранить значительное количество данных, необходимое для вычисления интегралов 2.17. Но он даёт хороший результат, если удаётся накопить достаточно большое количество статистической информации, что не всегда возможно на практике.

Стоит отметить, что процедуры вычисления различных коэффициентов не равнозначны. При вычислении коэффициента диффузии можно проводить усреднение по различным частицам, в то время как для вычисления вязкости и теплопроводности этого делать нельзя, т.к. для их вычисления нужна величина, объединяющая информацию по всей системе. Это объясняет тот факт, что коэффициент диффузии хорошо определяется даже в небольших системах и при малых временах моделирования, а остальные коэффициенты требуют использования большой системы и длительного (на порядки большего) времени для накопления статистики.

## **2.2. Анализ структуры моделей**

Свойства жидкости определяются подвижностью атомов, которая приводит к неупорядоченному расположению атомных центров и их движению. В отличие от газов, ни расположение, ни движение атомов нельзя считать хаотическим, т.к. в жидкости важны корреляции как в расположении, так и в движении атомных центров. В связи с этим целесообразно разделить понятия "геометрическая атомная структура" - закономерности в расположении атомов в веществе; и "динамическая атомная структура" - пространственные и/или временные закономерности в движении атомов.

Возможности изучения этих типов структуры на компьютерных моделях обсуждаются ниже.

### 2.2.1. Динамическая атомная структура

Динамическая структура или закономерности движения атомов изучается с помощью корреляционных функций, зависящих от времени. Несмотря простоту основных идей и существующую теорию [22], связывающую динамические корреляции с динамическим структурным фактором, динамические корреляции гораздо менее изучены, чем статистические. Причина этого заключается в сложности получения для них статистически достоверной информации, т.к. необходимо независимое накопление данных для каждого из изучаемых моментов времени. В связи с этим предпочтение отдаётся корреляционным функциям самого простого вида, например автокорреляционной функции скоростей:

$$C_v(t) = \langle \bar{v}_i(0)\bar{v}_i(t) \rangle / \langle v_i^2(0) \rangle, \quad (2.19)$$

где угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Многочастичные корреляции практически не изучаются из-за их низкой достоверности, однако качественные выводы о вихревом движении частиц были получены именно при их графическом анализе [9, 183]. Сложность построения надёжных автокорреляционных функций покажем на примере модели твёрдых сфер. Для получения  $C_v(t)$  использовались системы из нескольких тысяч частиц, которые исследовались на протяжении более 20000 временных шагов. За это время в системе происходило  $10^6 - 10^8$  столкновений между атомами. Из полученных данных выбирались участки траектории частицы

для которых вычислялась корреляционная функция  $C_v(t)$ , затем проводилось усреднение. Было усреднено порядка  $10^5 - 10^7$  автокорреляционных функций. Результаты, полученные для системы твёрдых сфер представлены на рисунке 2.5. Также как и в случае пространственных корреляционных функций, особый интерес представляет поведение функций при больших значениях аргумента, т.к. с ним связаны наблюдаемые свойства материалов. Как видно из рисунка 2.5, используемая процедура усреднения позволяет получать автокорреляционные функции на начальном участке, однако, как будет обсуждаться в соответствующих разделах главы 3, позволяет изучать асимптотическое поведение только полуколичественно.

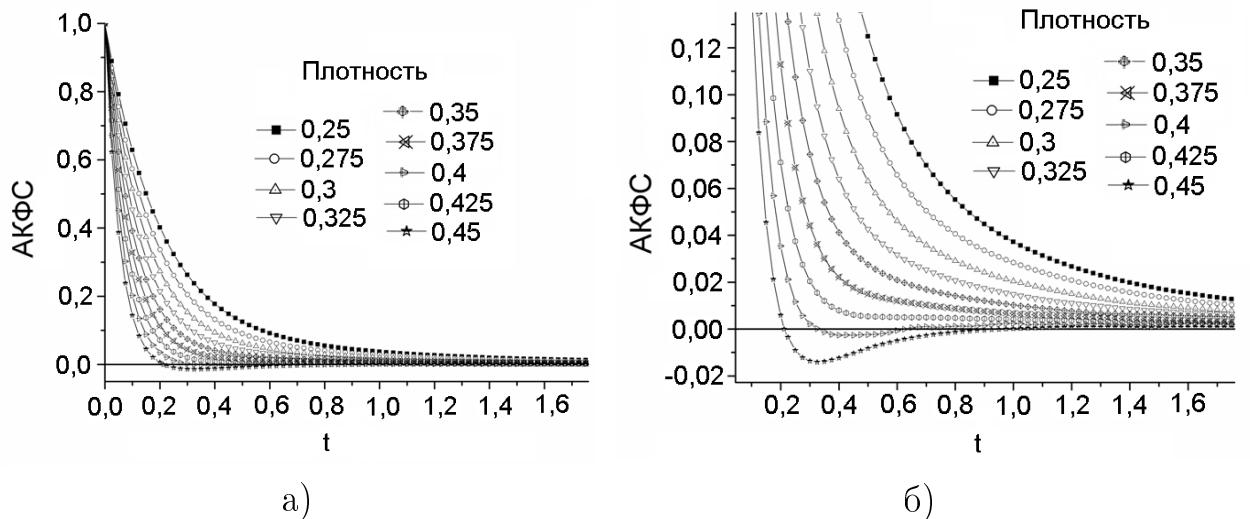


Рис. 2.5: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твёрдых сфер для разных плотностей упаковки. Показаны разные масштабы по оси ординат.

Характерные особенности АКФС в системе твёрдых сфер были описаны Алдером с коллегами [183–185]. При низких плотностях автокорреляционные функции принимают только положительные значения, т.е. велика вероятность касательных столкновений, при которых частица продолжает движение в прежнем направлении. В случае больших плотностей авто-

корреляционные функции быстро принимает отрицательные значения, что свидетельствует об изменении первоначального направления движения частицы на обратное вследствие "рассеяния назад". Впервые этот результат был получен Олдером и Вайнрайтом [185], однако вычислительные возможности ЭВМ в то время не позволили получить эти функции с высокой точностью. Например, выход автокорреляционной функции для плотностей упаковки выше 0,45 в положительную область на больших временах, был указан в их статье только в виде гипотезы. Интерпретация поведения автокорреляционной функции для низких плотностей, малых и больших времён была сделана ими же в работах [183–185]. Отмечалось, что при плотности упаковки ниже 0,01 автокорреляционная функция спадает практически экспоненциально, а коэффициент диффузии, вычисленный с ее помощью совпадает с таковым, найденным по теории Энскога. При увеличении плотности для малых времён сохраняется экспоненциальное спадение автокорреляционной функции, после чего идёт отклонение от экспоненциального закона, причём при небольших плотностях эти функции идут выше соответствующей экспоненты, а при плотностях более 0,4 – ниже [185]. Это отражается на отклонении коэффициента диффузии от значения, получаемого в теории Энскога в положительную сторону при плотности упаковки менее 0,4 и отрицательную сторону при больших плотностях [184]. Максимальное положительное отклонение составляет около 20% при плотности упаковки 0,3. Уточнение этих данных имеется в недавней работе Хейеса [186]. Обсуждение особенностей динамической структуры атомных моделей будет продолжено в соответствующих разделах главы 3.

### 2.2.2. Геометрическая атомная структура

В настоящее время в литературе, посвящённой исследованию конденсированных систем, нет однозначного определения понятия "атомная структура вещества". Различные авторы вкладывают в это понятие различный смысл [187]. Наиболее распространёнными являются следующие определения:

- координаты для всех частиц в модели достаточного размера [188, 189],
- список координат всех частиц, а также статистические закономерности их расположения [190],
- характерный набор корреляционных функций [191, 192].

Разнообразие точек зрения на данный вопрос подчёркивает его сложность и незаконченность его решения. Несмотря на то, что первое определение структуры формально несёт всю информацию о системе, данная информация имеет невысокую ценность. Например около века назад Вигнер и Зейц обратили внимание, что решение уравнений и получение большого объёма информации не так ценно, как установление на ее основе простых закономерностей для практического использования. Перевод их цитаты дан в русском издании книги Киттеля [193], страница 141: "Если бы имелась такая вычислительная машина, которая была бы в состоянии решить уравнение Шредингера для каждого металла и получить тем самым интересующие нас физические величины, такие как энергия связи, постоянная решётки и аналогичные параметры, то все же не ясно, много ли мы этим достигли бы. Вероятно полученные результаты совпадали с экспериментально определёнными величинами, и ничего нового мы из такого расчёта не почерпнули

бы. Было бы предпочтительней вместо этого иметь реальную картину поведения волновых функций, а также простое описание существа факторов, определяющих связь и различие свойств от металла к металлу.” Несмотря на то, что эти слова были сказаны про электронную структуру вещества, они к равной мере относятся и к атомной структуре текучих систем. Таким образом получение *закономерностей* взаимного расположения атомов является необходимым условием для описания структуры системы.

Есть основания выделить два описания структуры, локальное и глобальное.

1. Локальное описание состоит в закономерностях расположения групп атомов и соответствующем статистическом описании системы через вероятности обнаружить тот или иной фрагмент структуры. К этому типу описания относится подход Бернала, упомянутый в разделе 1.1.2 и методы, использующие локальные параметры порядка, обсуждавшиеся в разделе 1.2.3.
2. Глобальное описание - это использование корреляционных функций, заданных с высокой точностью во всей области их определения (во всяком случае десятки межатомных расстояний). Как показывает аналитическая теория, из раздела 1.2.3 и результаты работ Мартынова [45], этих условий может оказаться достаточно для описания всех свойств простых жидкостей.

К сожалению, эти два подхода далеки от объединения, т.к. модели атомной структуры содержат существенно больше информации о строении вещества, чем восстановленные из экспериментов (имеющих погрешность) пар-

ные корреляционные функции  $g(r)$ . Эта информация заключена в атомных корреляциях высших порядков, получение которых по известной из эксперимента парной корреляционной функции является некорректно поставленной задачей, которая до настоящего момента не решена.

Медведев с коллегами [194] изучали атомные конфигурации, полученные из заранее приготовленной неупорядоченной системы удалением части атомов по определённому правилу (шаблону). Они показали, что для рыхлых систем, обладающих различным упорядочением атомов (разные шаблоны), парные корреляционные функции могут быть неразличимы с учётом погрешности. В то же время обратная процедура, получение ПКФ с высокой точностью из данных моделирования, также не может быть реализована из-за численных ошибок при работе с системами, содержащими количество атомов много меньшее, чем  $10^2 3$ . Таким образом, современные модели не способны предоставить ПКФ, пригодную для использования в аналитических вычислениях.

Для методик моделирования структуры наиболее естественным является локальный подход, т.к. в распоряжении уже имеются все координаты атомов, и ключевым вопросом является установление геометрических и статистических закономерностей их расположения.

Кроме вопроса о том, какими параметрами можно определить атомную структуру в неупорядоченной системе, существует вопрос о том, какая структура представляет свойства системы [195]:

- мгновенная или I-структура (от англ. *instantaneous*) определяется для расположения частиц в некоторый момент времени,

- средняя или V-структура (от англ. vibration) определяется на локальных центрах молекулярных колебаний или усреднённых значениях положений частиц за некоторый характерный промежуток времени,
- равновесная или собственная структура (inherent structure) определяется, как совокупность конфигураций, отвечающих минимумам потенциальной энергии в  $3N$ -мерном конфигурационном пространстве ( $N$  - число частиц в системе). Такая возможность была рассмотрена Стилленджером и Т. Вебером [196] для жидкости при низких температурах.

Нельзя отдать однозначное предпочтение какому - либо определению атомной структуры, но в данной работе будут рассматриваться мгновенные состояния системы, полученные непосредственно методом молекулярной динамики. Это обусловлено тем, что в жидкостях при высоких температурах, невозможно получить среднюю или равновесную структуру в чистом виде, в то же время усреднённая мгновенная структура в достаточно большой модели должна содержать всю информацию о истинной структуре жидкости.

### **2.2.3. Метод Вороного - Делоне для описания геометрической атомной структуры**

Атомные модели, получаемые методами компьютерного моделирования являются дискретной системой точек - атомных центров, или  $\epsilon$ -системой, согласно Делоне [46].  $\epsilon$ -система обладает двумя свойствами: расстояние между любыми атомными центрами больше некоторого расстоя-

ния  $r$  (дискретность); любая точка пространства находится на расстоянии меньшим некоторого  $R$  хотя бы от одного из атомных центров, т.е. в данной системе нет больших пустот. Изучение закономерностей расположения точек  $\epsilon$ -систем осуществляется при помощи разбиений пространства на геометрические фигуры: многогранники Вороного (V-разбиение) или симплексы Делоне (L-разбиение) [46]. V-разбиение определяет для каждой атома многогранник Вороного (MB) - полиэдр, ограничивающий область пространства, точки которой находятся ближе к выбранному атомному центру, чем к остальным. Его грани делят отрезки, соединяющие пары атомов, пополам (см рис. 2.6). Многогранники Вороного не пересекаются

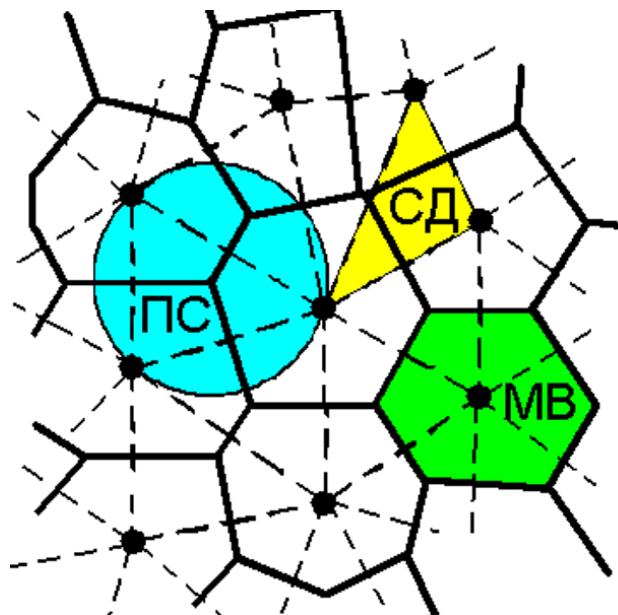


Рис. 2.6: Двумерная иллюстрация построения V- и L-разбиений. Сплошные линии - V-разбиение, пунктирные линии - L-разбиение. Цветом выделены Многогранник Вороного (MB), симплекс Делоне (СД) и пустая сфера (ПС).

и заполняют все пространство, являясь прямым аналогом ячейки Вигнера - Зейтца для некристаллических тел. Многогранник Вороного содержит геометрическую информацию о расположении соседей атома, т.е. объединяет

няет информацию о группе порядка 15-и атомов. Форма многогранников и их объем являются неотъемлемой частью структуры, по которой можно составить статистическую картину модели.

Известные способы анализа V- разбиения основаны на изучении распределений МВ по числу граней, числу рёбер, объёму многогранника, коэффициенту сферичности и т.д. [37]. Распределение объёма многогранников даёт представление о флюктуациях локальной атомной плотности, число граней определяет количество ближайших соседей у данного атома (аналог координационного числа); форма граней показывает, насколько симметрично окружение данного атома и т.д. Анализ статистики многогранников Вороного позволил проследить особенности изменения структуры расплавов полнее, чем это возможно на основании парной корреляционной функции. В работе [197] проводилось сравнение параметров многогранников Вороного в различных моделях, полученных методами молекулярной динамики и обратного Монте-Карло. Статистические различия в моделях, содержащих более 1000 атомов, оказывались несущественными, что косвенно подтверждает правомерность использования моделей больших 1000 атомов для моделирования плотной жидкости.

Дополняет подход Вороного метод, предложенный Делоне и получивший название метод симплексов Делоне [37, 46]. Он также основан на однозначном разбиении пространства (L- разбиение) на непересекающиеся фигуры - симплексы Делоне. Симплекс Делоне это тетраэдр, вершинами которого являются центры атомов, геометрически соседствующие между собой. Один из способов построения L- разбиения был предложен Делоне [46], и носит название "метода пустого шара". В нем симплекс Делоне определяет-

ся, как четвёрка атомов таких, что сфера, касающаяся каждого из них, не содержит других атомных центров (является пустой). Пример построения L- разбиения и пустой сферы приведён на рисунке 2.6.

Из свойств пустой сферы необходимо отметить то, что она однозначно связана с соответствующим симплексом, является наибольшей пустотой сферической формы, возможной в данной атомной конфигурации, и ее центр совпадает с вершиной многогранника Вороного [37]. Это устанавливает взаимно однозначное соответствие между V- и L- разбиениями, которое хорошо заметно на рисунке 2.6.

### **Обобщённый метод Вороного - Делоне**

Атомные модели, определяемые методами компьютерного моделирования, представляют собой список координат центров атомов, однако в реальных системах имеется еще один параметр - атомные радиусы. Если атомы имеют одинаковый радиус, не зависящий от условий (плотности, температуры и т.д.), то все определения, способ построения разбиения, положения вершин и рёбер останется прежним. Единственное изменение заключается в том, что радиусы атомов увеличиваются до определённого размера, а радиусы пустых сфер уменьшаются на ту же величину. При этом пустые сферы можно отождествить с полостями (void) - сферическим элементом межатомного пространства. Данные полости называются симплициальными полостями [37].

Если эффективные радиусы атомов не могут считаться постоянными, например в системе Леннарда-Джонса эффективный радиус атома меняется при изменении плотности или температуры системы, можно обобщить

построение Вороного - Делоне. В случае системы не пересекающихся шаров разных радиусов многогранники Вороного трансформируются в S-области Вороного [37] - области пространства, лежащие ближе всего к поверхности выбранного шара. Эти области уже ограничены не плоскостями, а гиперболическими поверхностями [37], однако они по-прежнему определяют однозначное разбиение пространства на непересекающиеся геометрические фигуры, заполняющие все пространство, т.е. также могут быть основой анализа структуры. Симплексы Делоне в данном случае определяются по методу пустого шара Делоне [46], который может быть использован в неизменном виде для шаров произвольного размера: к одному симплексу относятся 4 атома для которых существует сфера (симплексиальная полость), касающаяся их, и не пересекающаяся с другими атомными сферами.

Построение Делоне выделяет в модели сетку связей, определяя длину связей (длину рёбер в тетраэдрах) и углы между ними (углы в тетраэдрах), которые можно подвергнуть статистическому анализу. Отметим, что симплексы Делоне имеют простейшую геометрическую форму (тетраэдр), но определяют корреляцию в расположении четырёх атомов, т.е. дают информацию о локальной атомной структуре. Кроме этого построение Делоне определяет симплексиальные полости, представляющие свободное (межатомное) пространство в модели. Разбиение пространства на симплексы Делоне позволяет найти все возможные полости и их связность. Это означает, что можно количественно выделять межатомные области и более сложной формы - поры, представляющие собой объединение симплексиальных полостей. Порой называется объединение пересекающихся симплексиальных полостей, внутри которых можно перемещать зонд определённого

радиуса (рис. 2.7). Радиус зонда выбирается для каждой физической задачи исходя из изучаемых свойств.

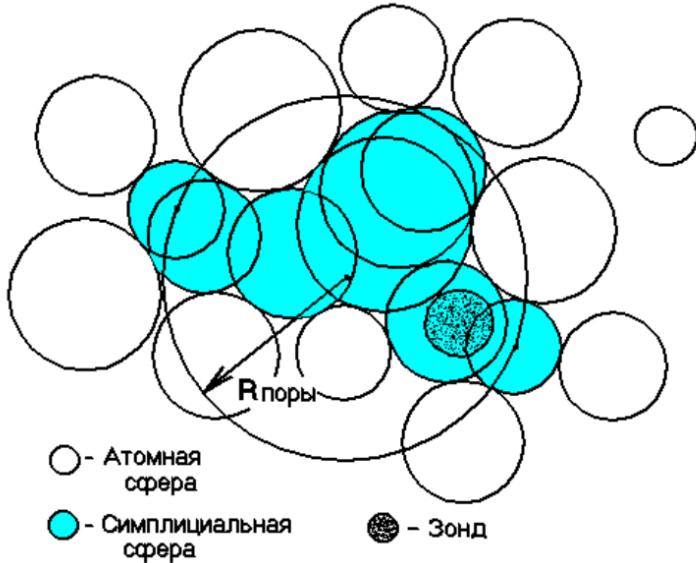


Рис. 2.7: Двумерная иллюстрация представления поры через объединение симплициальных полостей, доступных для зонда определённого радиуса.

Таким образом симплексы Делоне однозначно определяют геометрическое соседство атомов и полости в атомной структуре, т.е. конфигурацию незаполненного атомами (межатомного) пространства. При этом взаимно однозначное соответствие между V- и L- разбиениями, которое сохраняется в произвольном случае, показывает связь между атомной структурой системы и структурой межатомного пространства в ней. Таким образом изучение симплициальных полостей даёт альтернативный путь описания структуры неупорядоченных систем. В некоторых случаях, например для системы твёрдых сфер, установлена аналитическая связь межатомного пространства и термодинамических свойств системы (подробнее данный вопрос будет рассмотрен в разделе 3.1.2 диссертации).

Использование межатомного пространства для анализа структуры уже показало свою эффективность при выявлении особенностей атомного

строения на "средних масштабах" [37] и описания изменений в неплотных системах [100] и т.д. Отмечается [39], что использование симплексов Делоне и симплициальных пор для анализа структуры обладает преимуществами в сравнении с многогранниками Вороного, если необходимо определять структурные объекты небольшого размера. Дело в том, что многогранник Вороного имеет слишком большое число параметров, затрудняющее получение и интерпретацию статистической информации. Кроме того, количество симплексов в L-разбиении гораздо больше, чем многогранников в V-разбиении (примерно в 6 раз), что позволяет получить лучшее статистическое описание даже для моделей с небольшим числом частиц.

#### **2.2.4. Геометрия межатомного пространства как альтернативный способ описания геометрической атомной структуры**

Методы описания геометрической атомной структуры на основе атомных парных функций радиального распределения и анализа положений атомных центров используются довольно широко (см. обсуждение в разделе 1.2.3). Гораздо меньше внимания уделяется альтернативному способу - изучению геометрии межатомного пространства. На примере расплавов щелочных металлов покажем, что анализ межатомного пространства даёт полезную дополнительную информацию о структурных изменениях, особенно в случае неплотных систем. Для исследования использованы модели цезия и рубидия для разных состояний из всей области существования жидкой фазы. Подробнее свойства моделей описаны в следующей главе 3.3.

Для щелочных металлов характерно сильное уменьшение плотности

при движении вдоль кривой равновесия жидкость - пар. При этом экспериментальные структурные факторы (см. рис. 1.1) не позволяют интерпретировать изменения в структуре. Однако если вместо структурных факторов, полученных для атомных центров, использовать структурные факторы симплициальных полостей, изменения становятся заметнее. На рисунках 2.8 показаны структурные факторы для моделей рубидия и цезия, полученные для систем в разных термодинамических состояниях. На графиках можно выделить три характерных пика, обозначенных цифрами 1-3. Отметим, что предпики не рассматривались, т.к. они связаны с периодическими граничными условиями модели. Смещение пиков структурного фактора в область малых значений соответствует изменению плотности системы, т.к. характерные расстояния  $x_i = 2\pi/k_i$ , отвечающие положениям пиков  $k_i = 1, 2, 3$ , линейно изменяются с изменением среднего межатомного расстояния. Зависимости  $x_i$  от размера модели  $L$ , содержащей 1000 атомов, показаны на врезке рис. 2.8б.

Пик 1 структурного фактора явно выражен около температуры плавления. Соответствующий ему характерный масштаб меньше размеров атомов, что позволяет связать его с корреляциями в расположении симплициальных полостей вокруг одного атома металла. Отметим, что этот пик сильно уменьшается и практически исчезает с увеличением температуры. Пик 2 присутствует при всех температурах. Наличие этого пика, по-видимому, является обычным для неупорядоченных систем и обусловлено особенностями построения Вороного - Делоне. Возникновение третьего пика на графике в области высоких температур свидетельствует о формировании с ростом температуры новой структуры межатомного пространства.

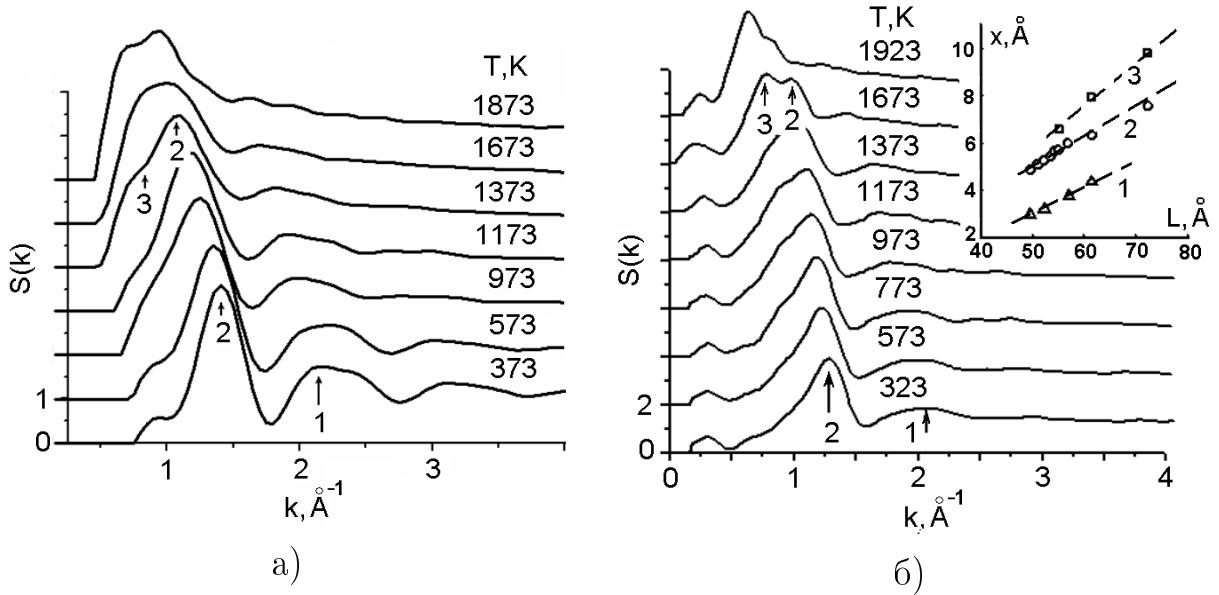


Рис. 2.8: Структурные факторы симплициальных полостей в расплавах при различных температурах. а - рубидий, б - цезий. На вставке - для цезия зависимость характерных расстояний  $x_i = 2\pi/k_i$  от длины ребра модели, содержащей 1000 атомов. Цифрами обозначен номер пика.

При низких температурах этот пик отсутствует. Затем, при повышении температуры,  $T = 1173$  К (для Cs), начинается его формирование. При  $T = 1673$  К (для Cs) структуры 2 и 3 представлены в системе примерно одинаково, а вблизи критической температуры преобладает структура 3. Для рубидия происходящие изменения аналогичны.

Для объяснения возникновения пика 3 были построены [198] две модели со случайным распределением а) твёрдых сфер; б) жёстких молекул  $\text{Cs}_2$ . Модель твёрдых сфер - это случайное распределение шаров с радиусами равными ковалентному радиусу цезия ( $R_c$ ). В модели молекул система заполнялась парами атомов, лежащими на расстоянии  $2R_c$ . Плотности систем соответствовали реальной плотности расплава. При сравнении структурных факторов этих моделей и структурного фактора расплава было установлено [198], что пик 2 связан со случайным распределением симплициальных полостей в неупорядоченной структуре, в то время как пик 3

связан с появлением в системе псевдомолекул.

Подтверждением возможности образования в псевдомолекул и отдельных (химически не связанных) ионов или атомов в структуре расплавов щелочных металлов можно обнаружить при исследовании размеров симплициальных полостей. На рисунке 2.9 приведено распределение симплициальных полостей по размерам. Можно заметить, что при тем-

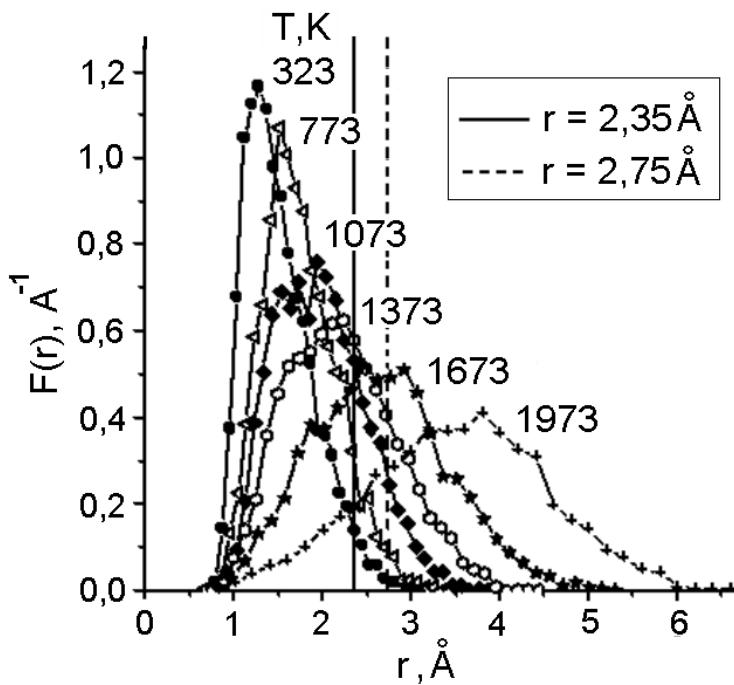


Рис. 2.9: Функции распределения симплициальных полостей по радиусам для цезия при различных температурах [100]. Вертикальные линии - характерные радиусы цезия: ковалентный -  $2,35 \text{ \AA}$ , и атомный -  $2,75 \text{ \AA}$ .

пературах выше некоторой в системе появляется свободное пространство превышающее размеры атома, т.е. могут появляются атомные центры имеющие слабую химическую связь с остальными атомами. При температуре выше  $1673\text{K}$  в цезии появляются симплициальные полости, превосходящие размером димер  $Cs_2$ , что говорит о возможности появления в объёме структуры небольших группировок атомов, т.е. на атомном уровне начинается

формирование микрогетерогенной структуры. В работе [104] использовалось представление расплава щелочного металла при высоких температурах в виде смеси  $e^-$ , ионов  $Me^+$  и ионизованных комплексов  $Me_2^+$ , оказалось, что такое представление даёт объяснение сложной нелинейной зависимости магнитной восприимчивости от температуры [93] при условии, что нагрев расплава приводит к увеличению изолированных (обладающих собственным магнитным моментом) комплексов. Таким образом изучение межатомного пространства позволяет полнее понять изменения, происходящие в атомной структуре конденсированных веществ при пониженных плотностях.

### **2.2.5. Классификация текучих систем по степени упорядоченности**

Методики анализа плотных структур, например, описанные в разделе 1.2.3, обычно рассматривают параметры, которые для веществ с низкой плотностью имеют значительные флуктуации. Во-первых, это метрический параметр, характеризующий масштаб структуры (размер атомной сферы, среднее расстояние до ближайших соседей, и т.п.). Во-вторых, это численный критерий "похожести" фрагмента системы на тот или иной тип упорядочения. Данный критерий требуется из-за того, что известные численные характеристики структурных элементов имеют непрерывный ряд значений, т.е. их классификация возможна только после указания некоторого интервала, границы которого отделяют "похожие" элементы от "непохожих". Для непрерывных распределений данное разделение условно, т.к. элементы, имеющие параметр вблизи границы, мало отличается от элемен-

тов находящихся по другую сторону от неё.

Для примера можно рассмотреть методику анализа разбиения Делоне при помощи численных мер [199], названных тетраэдричностью ( $T$ ), октаэдричностью ( $O$ ) и совершенностью ( $S$ ). Мера тетраэдричности симплекса определяется выражением

$$T = \sum_{i>j} (l_i - l_j)^2 / (15 \cdot l_0^2), \quad (2.20)$$

где  $l_i$  и  $l_j$  - длины рёбер данного симплекса,  $l_0$  - средняя длина его ребер.

Мера октаэдричности определяется как:

$$O = \sum_{i>j; i,j \neq m} (l_i - l_j)^2 / (10 \cdot l_0^2) + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / (5 \cdot l_0^2), \quad (2.21)$$

где  $l_m = \max(l_i)$  - максимальная длина ребра. Меры тетраэдричности и октаэдричности симплекса - безразмерные величины, численно характеризующие близость симплекса к правильному тетраэдру или части октаэдра - структурам составляющим плотноупакованные решётки. Эти меры построены таким образом, что для правильных фигур они обращаются в ноль. На рисунке 2.10 приведено распределение симплексов по значениям мер тетраэдричности и октаэдричности в трех неупорядоченных системах, полученные в работе [37]. Границы правильных тетраэдров  $T < 0,018$  и правильных частей октаэдра  $O < 0,03$ , выделены по положению минимума распределения для нагретых кристаллов (рис. а) [37].

Наличие максимумов в распределении данных величин вблизи нуля у нагретых кристаллов (рис. 2.10а) и аморфных веществ (рис. 2.10в) указывает на присутствие в системе заметных долей соответствующих конфигураций (тетраэдрической, октаэдрической). Для жидкостей максимумов распределений при малых значениях мер  $T$  и  $O$  нет (см. рис. 2.10б). Значе-

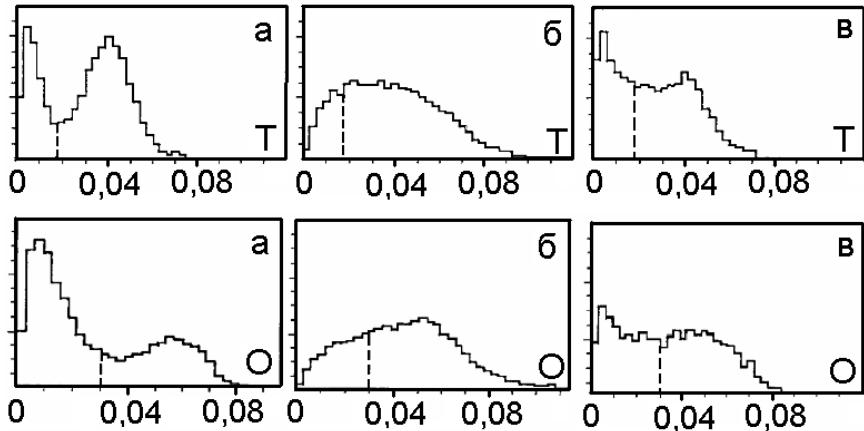


Рис. 2.10: Калибровка мер тетраэдричности ( $T$ ) и октаэдричности ( $O$ ) [37]. Распределения соответствуют нагретому кристаллу (а), жидкости (б), аморфному телу (в). Вертикальные линии - границы "правильных" симплексов ( $T < 0,018$  и  $O < 0,03$ ).

ния мер тетраэдричности и октаэдричности, превышающие указанные выше значения, не удаётся однозначно связать с формой симплекса: одному и тому же большому значению  $T$  или  $O$  могут соответствовать симплексы совершенно разной формы [37]. Из этого следует, что для плотных систем разумный выбор численных параметров позволяет определять различные типы упорядочения, а для систем низкой плотности разработанные методики малоэффективны, и параметры сравнения требуют усовершенствования.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при изменении плотности реальных систем межатомное расстояние и координационное число меняются до некоторой степени независимо [16]. Межатомное расстояние меняется значительно медленнее, чем координационное число, что можно увидеть на рисунке 1.9. Таким образом метрическая (связанная с расстояниями) и топологическая (связанная с ориентацией) составляющие структуры могут меняться независимо. Поэтому при анализе неупорядоченных систем разной плотности желательно их разделить.

Из возможных вариантов была выбрана методика, разделяющая топологические и метрические параметры структуры и позволяющая проводить сравнение топологии неупорядоченных систем различной плотности. Она состоит в следующем:

1. Вокруг каждого атомного центра в данной конфигурации системы строится малая сфера, радиус которой постепенно увеличивается до тех пор, пока она не коснётся соседней сферы. Если пара сфер касается, то их рост прекращается. Это продолжается до тех пор, пока все атомные сферы не получат определенные радиусы. В результате получается набор непересекающихся атомных сфер с различающимися радиусами (см. рисунок 2.11).

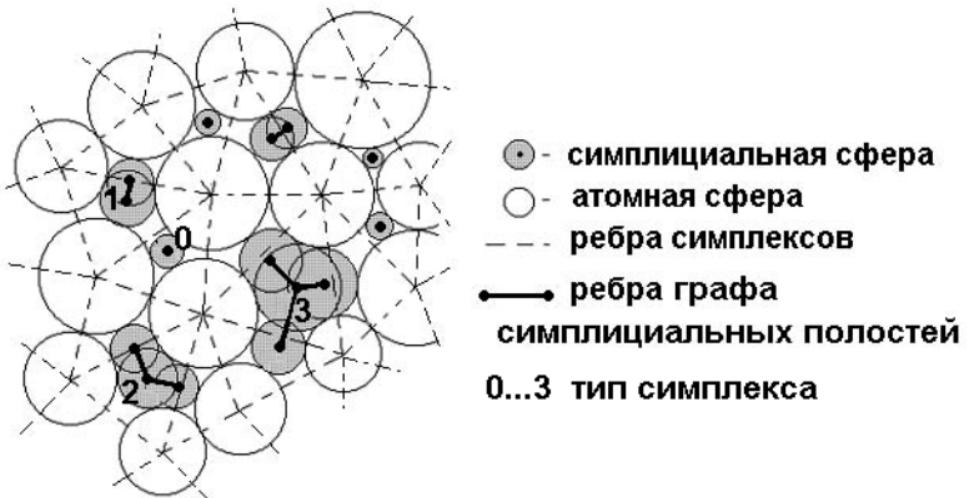


Рис. 2.11: Двумерная иллюстрация определения типа симплексов.

Подобную процедуру можно назвать "метод пузрей". Она позволяет однозначно выбрать радиусы атомных сфер, а также выделить метрическую составляющую структуры, определяемую числовыми значениями радиусов. В плотных системах (твёрдых телах и жидкостях) радиусы полученных сфер практически одинаковы и совпадают с раз-

мером атомов, а в более разрежённых системах распределение радиусов становится шире.

Для конденсированных систем построение атомных сфер методом пузырей эксплуатирует идею, использующуюся в методах квантовой химии - о выделении оставной части атома при построении Маффин-тин потенциала (методы LMTO, LAPW) [200]. Он основан на представлении о том, что размеры атомов зависят от условий их окружения, в первую очередь от локальной плотности. Этот способ построения атомных сфер также используется при применении метода LMTO для вычисления электронной структуры и свойств рыхлых неупорядоченных систем (расплавов металлов при высоких температурах). Подробнее он будет рассмотрен в главе 4.1.

2. Строится обобщённое разбиение Делоне для системы сфер разного радиуса, которое проводится методом пустого шара, изложенным в разделе 2.2.3. При таком методе построения одновременно находятся четвёрки соседних атомов, а также определяются размеры и положения симплициальных полостей - основных элементов межатомного пространства (см. рисунок 2.11). Радиусы симплициальных полостей линейно изменяются при однородном изменении всех расстояний, при условии, что атомные радиусы строились по описанному алгоритму. Данное утверждение легко доказывается исходя из способа построения симплициальных сфер.

3. Симплициальные сферы могут пересекаться, поэтому в качестве топологического параметра, описывающего взаимное расположение по-

лостей, используется число пересечений выбранной симплексиальной сферы с соседними. Очевидно, что число пересечений не может превышать 4 в трёхмерном случае, т.к. у каждого симплекса есть ровно 4 соседа. Поэтому каждый симплекс относится к одному из 5 типов, пронумерованных числами 0,1,2,3 или 4, показывающему число пересечений выбранной симплексиальной сферы с симплексиальными сферами соседних симплексов. На рисунке 2.11 дана двумерная иллюстрация построения симплексов и определения их типов. Симплексы различных типов обозначены на нем соответствующими номерами. Тип симплекса определяет локальную связность межатомного пространства, т.е. может интерпретироваться, как локальный параметр рыхлости атомной системы [198]. Симплексы с малыми номерами соответствуют плотной упаковке атомов, а с большим - рыхлой.

4. Для описания системы в целом берется простейший статистический параметр - доля  $n_i$  симплексов определённого типа  $i = 0,1,2,3,4$  в ней.

Альтернативная точка зрения на предложенный метод анализа заключается в рассмотрении графа симплексиальных полостей. Вершинами этого графа являются центры симплексиальных полостей, т.е. вершины многогранников Вороного. Две соседние вершины этого графа будем считать соединенными, если соответствующие этим вершинам симплексиальные полости пересекаются. Таким образом, граф симплексиальных полостей это фрагмент V- разбиения, в котором учитываются только ребра, целиком лежащие внутри симплексиальных полостей. Он показан жирными линиями на рисунке 2.11. Данный граф обладает более простым топологическим

гическим строением, чем L- разбиение, показанное пунктирными линиями на рисунке 2.11. Если у L- разбиения из каждого узла может выходить до 15-20 ребер (в соответствии с числом геометрических соседей атома), то в полученном графе число приходящихся на одну вершину ребер не превышает четырех (в двухмерном случае - трех). Простейший анализ данного графа, который используется в этой работе, сводится к получению доли узлов, из которых выходят 0,1,2,3 или 4 ребра. Простое топологическое строение графа симплициальных полостей и его физический смысл, как связной области межатомного пространства, позволяет по-новому решать задачу описания структуры неупорядоченных веществ.

Введенный выше тип симплекса характеризует локальную "рыхлость" системы. Симплексы типа 0,1,2 являются элементами плотных структур. Наиболее плотноупакованное расположение атомов соответствует правильному тетраэдру типа 0. Симплекс типа 1 это немного искажённая форма тетраэдра. Четыре попарно смежных симплекса типа 2, симплициальные сферы которых практически совпадают, образуют октаэдрические поры в плотноупакованных ГЦК и ГПУ решётках [37]. Симплексы типов 3 и 4 являются фрагментами искажённых, рыхлых структур, они появляются в нагретых кристаллах, жидкостях и газах. В симплексе типа 3 один атом отделён от своих соседей слоем симплициальных сфер. Симплекс типа 4 является элементом "рыхлой" структуры, в котором атомы расположены одинично, либо парами и имеют значительное пространство для перемещения. Данные качественные характеристики можно использовать для изучения структуры неупорядоченных систем разной плотности.

## Классификация моделей

Проверка предложенной классификации моделей проводилась на кристаллических и неупорядоченных структурах. В таблице 2.2 приведены значения доли симплексов определённого типа  $n_i$  для кристаллов и неупорядоченных систем. В ГЦК и ГПУ решётках симплексы типа 0 являются тетраэдрическими порами, а чётвёрки симплексов типа 2 формируют октапоры. Идеальная ОЦК решётка содержит только тетрапоры, однако для систем с парным взаимодействием она является неустойчивой и при возмущениях трансформируется в более плотные ГЦК и ГПУ решётки с образованием октапор. Разбиение Делоне простой кубической решётки является вырожденным, т.е. положение и размер нескольких симплициальных сфер совпадают, что ведёт к некоторому произволу в выборе разбиения Делоне. Однако при небольших возмущениях решётки вырождение снимается и даёт статистические воспроизводимые параметры  $n_i$ . Симплексы типа 4 являются элементами "рыхлой" структуры, в которой атомы имеют значительное пространство для перемещения. Их доля велика в газе. Однако сравнение параметров для идеального газа и структуры алмаза позволяет заключить, что присутствие внутренних механизмов упорядочения может создавать структуру топологически более рыхлую, чем идеальный газ. Это связано с тем, что в идеальном газе присутствуют флуктуации плотности, понижающие рыхлость системы, в то время как в структуре алмаза подобные флуктуации практически отсутствуют.

Статистическая надёжность предложенного метода сравнения моделей проверялась для системы твёрдых сфер. На рисунке 2.12 показаны

	ГЦК, ГПУ	ОЦК	ПК	Алмаз	Жидкость ТС	Ид.газ ТС
$n_0$	0,33	1,0	0	0	0,07	0
$n_1$	0	0	0,14	0	0,13	0,02
$n_2$	0,67	0	0,45	0,01	0,42	0,11
$n_3$	0	0	0,27	0,03	0,25	0,27
$n_4$	0	0	0,14	0,96	0,13	0,60
Упак.	0,74	0,68	0,52	0,34	0,45	0,005

Таблица 2.2: Параметры структур.

параметры  $n_i$  в зависимости от коэффициента упаковки. Серии моделей были получены методом молекулярной динамики твёрдых сфер с разными начальными конфигурациями: сплошные линии - случайное набрасывание сфер, пустые символы - разупорядочение идеальной ГЦК решётки, символы с заливкой - случайное набрасывание сфер с последующим уплотнением. Модели содержали 4000 атомов. Для плотных систем (плотность упаковки выше 0,49) получены 2 ветви, соответствующие 2 фазам: кристаллу ГЦК и случайной плотноупакованной структуре. Резкое изменение параметров при  $f = 0,49$  соответствуют фазовому переходу из кристалл - флюид. Можно отметить точное совпадение структурных параметров моделей полученных разными способами, что говорит о высокой достоверности предложенного способа анализа.

В однофазной области системы твёрдых сфер (плотность упаковки менее 0,49) наблюдается плавное изменение структуры, которое, впрочем, позволяет установить наличие качественного различия между плотными и рыхлыми системами, границей которого можно считать интервал плотностей 0,25 - 0,35. На рис. 2.12 римскими цифрами I, II и III обозначены области соответствующие системам с максимальным количеством симплексов определённого типа. При низких плотностях (область III) в системе преоб-

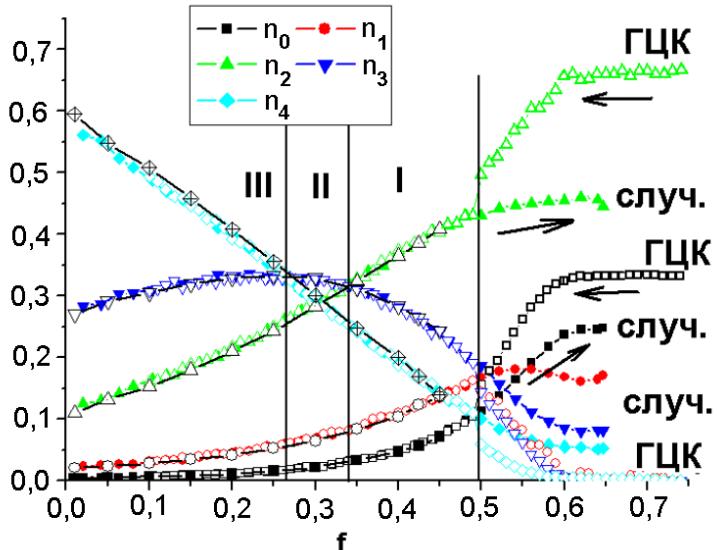


Рис. 2.12: Зависимость параметров  $n_i$  от плотности упаковки  $f$ . Вертикальными линиями обозначены точка кристаллизации ( $f = 0,49$ ) и границы областей с различной атомной структурой I, II, III. Разная заливка символов отвечает разной методике построения моделей, пояснение в тексте.

ладают рыхлые симплексы типа  $n_4$ , т.е. система состоит преимущественно из пустот. В плотной системе (область I) преобладают симплексы типа  $n_2$ , т.е. существенную роль играют эффекты упаковки. Область II - небольшая область переходной структуры. Границы областей показаны вертикальными линиями на рисунке 2.12. Данное разделение может служить отправной точкой для сравнения сильноразупорядоченных структур разных веществ, которое проведено в главе 3.

## Статистическая надёжность результатов

Оценка воспроизводимости результатов и их статистической достоверности для моделей с разным числом частиц была проведена для жидкости потенциалом Леннард-Джонса. Модели, состоящие из 4096 частиц, были построены методом молекулярной динамики при помощи пакета

LAMMPS [201]. Использовался NVT ансамбль с термостатом Гувера [202]. После достижения термодинамического равновесия (30000 шагов) для каждой модели вычислялся набор параметров  $n_i$  (каждые 5000 шагов). Оценка среднего квадратичного отклонения параметров  $n_i$  для каждой модели проводилась по набору из 11 значений. Оказалось, что в таких условиях ошибки определения параметров  $n_i$  не превышали 2-3%, что говорит о высокой повторяемости результатов. На рисунке 2.13 показаны зависимости самых малых параметров  $n_0$  и  $n_4$  от температуры при  $\rho = 1$ . Масштаб выбран так, чтобы можно было увидеть среднеквадратичные отклонения данных величин, показанных вертикальными линиями. Отметим, что интервалы параметров  $n_i$  в соседних по температуре точках практически не перекрываются.

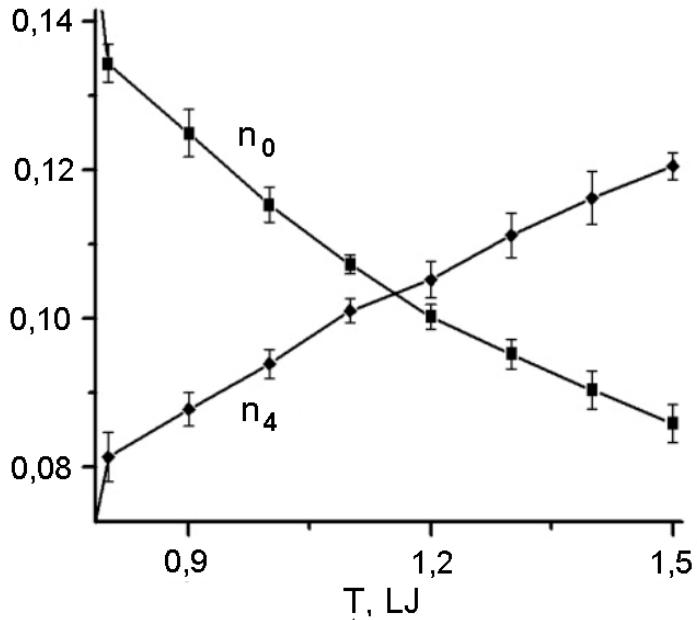


Рис. 2.13: Зависимости параметров  $n_0$  и  $n_4$  от температуры для моделей Леннард-Джонса.

Вертикальные линии - среднеквадратичные отклонения.

Результаты исследования влияния размера системы на погрешность показаны на рисунке 2.14. Для их получения из некоторой системы выби-

ралась части разного размера, содержащие  $N$  частиц, для которых вычислялись параметры  $n_i$  и их относительная ошибка  $S$ . Можно заметить, что для получения значений параметров  $n_i$  с точностью около 5% достаточно подсистемы состоящей из 1000 - 2000 частиц. Это существенно меньше, чем для вычисления параметров многогранников Вороного с той же точностью, что объясняется примерно в шесть раз большим количеством симплексов в системе и, как следствие, лучшей статистикой для них.

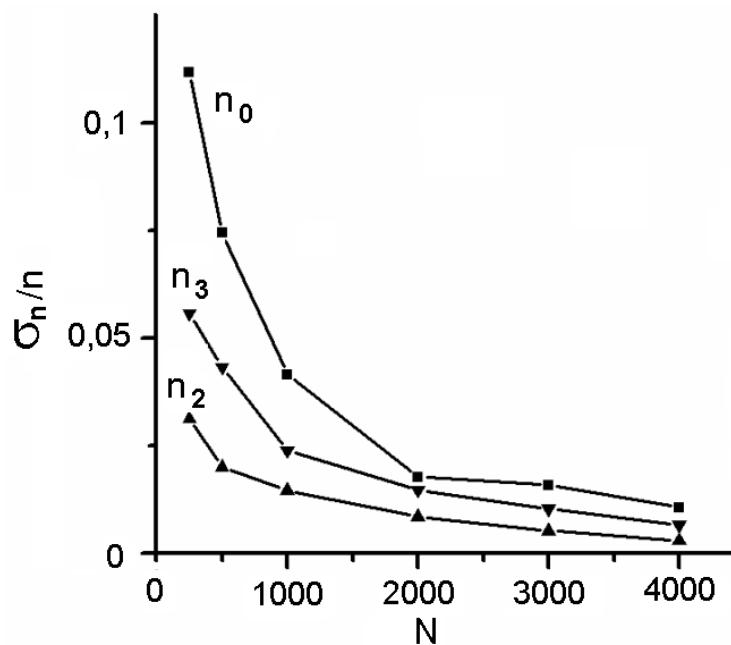


Рис. 2.14: Зависимость относительных среднеквадратичных отклонений параметров  $n_i$  от числа частиц  $N$  в модели.

### Сравнение с другими методами анализа разбиения Делоне

Для сравнения предложенной методики с уже существующими, исследовалась связь параметров  $n_i$  с численными мерами предложенными [37, 199] для симплексов Делоне. Определение мер тетраэдричности  $T$  и октаэдричности  $O$  дано в разделе 2.2.5.

Распределения симплексов одного типа по величине тетраэдрично-

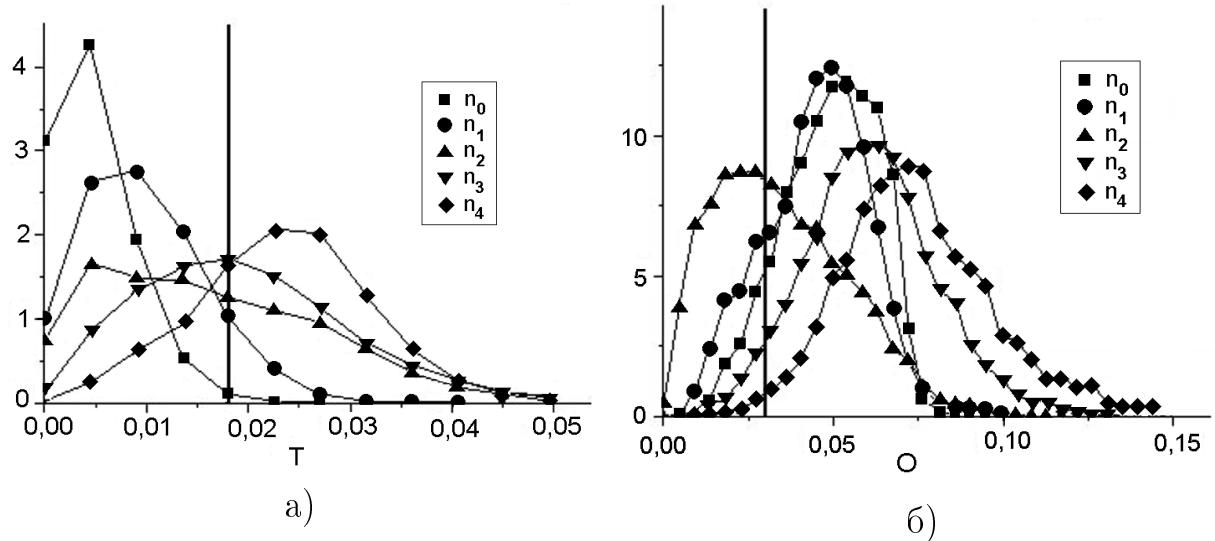


Рис. 2.15: Распределение симплексов разных типов по мере их тетраэдричности (а) и октаэдричности (б) [203]. Цифрами обозначены типы симплексов, вертикальными линиями - граница тетраэдрических симплексов ( $T < 0,018$ ) и октаэдрических симплексов ( $O < 0,03$ ) по Медведеву [37].

сти и октаэдричности приведены на рисунках 2.15. Эти данные получены для моделей расплава ртути, содержащих 4000 атомов. Из рисунков можно заключить, что нет взаимно однозначного соответствия между типом симплекса и его тетраэдричностью или октаэдричностью. Однако можно сказать, что при увеличении значения типа от 0 до 4 симплексы в целом отдаляются от правильной тетраэдричной формы. Почти все симплексы типов 0 и 1 являются тетраэдричными ( $T < 0,018$ ) (см. также рис. 2.15а), а малая октаэдричность ( $O < 0,03$ ) присуща, в основном, симплексам типа 2 (см. рис. 2.15б). Структуры с октаэдричным расположением атомов непосредственно связаны с симплексами типа 2. Симплексы типов 3 и 4 не являются правильными, для них характерны большие значения как меры  $T$ , так и  $O$ .

Предложенные параметры являются удобной альтернативой использу-

зуемым ранее методам выделения фрагментов с правильной структурой, т.к. они позволяют дополнительно находить искажённые элементы структуры (симплексы типа 3 и 4). И в отличие от непрерывных величин тетраэдричности и октаэдричности предложенные параметры имеют дискретные значения, что позволяет точнее находить изменения структуры.

Таким образом во второй части главы решена задача построения методики анализа и сравнения структуры однородных систем разной плотности и разной степени упорядоченности, обладающая следующими свойствами:

- 1) не содержит эмпирических коэффициентов;
- 2) разделяет метрическую и топологическую составляющие структуры: масштаб модели определяется размерами атомных радиусов, а топология модели - типом симплексов;
- 3) оценка топологических свойств моделей заключена всего в 5-и величинах, что позволяет проводить непосредственное сравнение структур;
- 4) обладает высокой статистической надёжностью; сохраняет информативность для систем любой плотности.

### **2.3. Особенности атомистического моделирования конденсации**

Помимо использования квазиравновесных условий при моделировании, существуют много случаев, когда необходимо применение неравновесной молекулярной динамики. В первую очередь это требуется при описании фазовых переходов. Методика изучения фазовых переходов на молекулярном уровне сейчас активно формируется. Трудности обусловлены тем, что в таких системах часть явлений (потоки тепла, концентрационная

диффузия и т.д.) определяются макроскопическими условиями, внешними по отношению к моделируемой молекулярной системе, а другие явления (возникновение критического зародыша, рост новой фазы, установление термодинаического равновесия и т.д.) определяются совокупностью случайных факторов и кинетических процессов на атомном уровне. Поэтому наблюдаемые явления зависят от наложения макроскопических и микроскопических условий, которые не могут быть разделены, т.к. оказываются сильно связанными друг с другом.

Одним из возможных выходов является повторение атомистического моделирования для различных внешних условий (температур, давлений, концентраций) с целью описания процессов, протекающих на разных стадиях фазового перехода и при разной степени неравновесности. Идеальный случай, когда в методе молекулярной динамики удаётся охватить все возможные ситуации и получить кинетические коэффициенты, которые напрямую можно использовать в уравнениях газо- и гидродинамики. Однако на практике прямое использование кинетических коэффициентов, полученных методом МД, оказывается невозможным из-за несовпадения временных и размерных масштабов моделей.

Возможность распространить результаты МД моделирования в область макроскопических масштабов даёт экстраполяция. Однако прямая экстраполяция данных также оказывается невыполнимой из-за погрешности получаемых данных и возможных нелинейных эффектов, которые появляются при высоких градиентах (потоках), характерных для молекулярной динамики. Таким образом, процесс экстраполяции в данном случае является не просто математическим формализмом, а должен основываться

на установленных физических закономерностях, содержать в себе некоторую модель. Понимание молекулярных процессов и совокупность данных, накопленных при моделировании, должны использоваться для построения промежуточной, или мезоскопической, модели, которая имеет единую физическую основу для разных масштабов размеров и времён. Примерами использования таких теорий являются работы Нормана и др. для моделирования процессов разрушения материалов [204], комбинация метода фазового поля и метода молекулярной динамики для описания роста дендритов [205] и т.д. В данной работе для моделирования процесса быстрой конденсации пара была выбрана общая кинетическая модель нуклеации, описываемая уравнениями 1.28. Значения коэффициентов для этой модели, а также их температурные/концентрационные зависимости предполагается найти при атомистическом моделировании.

Даже однократное моделирование системы с фазовыми превращениями требует приложение дополнительных усилий в сравнении с равновесным моделированием. Во-первых, за счёт увеличения модели нужно добиться, чтобы в системе наряду с микроскопическими процессами наблюдалась аналоги макроскопических процессов (концентрационная диффузия, теплоперенос). Это необходимо для обеспечения корректного перераспределения внутри молекулярной модели выделяющегося / поглощающегося тепла, возникающего на границе раздела фаз. Во - вторых, в модели должны быть максимально натуралистично заданы условия, определяющие тепло и массообмен с внешней средой для отведения тепла от модели через ее границы.

Имеющиеся терmostаты (см. раздел 2.1.4) забирают тепло от каждой

точки системы, т.е. теплота "появляется" и "исчезает" равномерно во всей системе. Такое положение вещей вступает в противоречие с физическими принципами. Реальное "появление" теплоты в системе происходит на границе раздела фаз (или на гетерофазных флюктуациях) внутри системы, а ее "удаление" происходит через границы системы, т.е. в реальном процессе установления теплового баланса значительную роль играют теплоперенос внутри системы и эффективность теплообмена на её границах. В случае игнорирования этих обстоятельств и использовании стандартных термостатов это приводит к нефизичному замораживанию той части системы, которая удалена от границы раздела фаз [205, 206].

Для приближения условий моделирования к реальности в систему включают группу атомов, выполняющих роль границы системы. Применение термостата только к данной группе атомов позволяет задавать теплообмен с внешней средой. В случае моделирования перехода кристалл - жидкость, термостат можно применить к группам атомов далёких от границы раздела фаз [205], а в случае превращений в газовой фазе, термостатированию подвергаются подвижные атомы буферного газа [130]. Регулирование температуры термостатируемых атомов при этом осуществляется одним из традиционных способов (см. раздел 2.1.4). В работе Мальцева и др. [205] изучалась зависимость скорости движения фронта кристаллизации от размера системы и условий отвода из нее выделяющейся теплоты. Оказалось, что увеличение размера системы, одновременно с отводом теплоты из зон далёких от границы фаз, позволяет получить корректные распределения температуры в модели а также устраниТЬ зависимость результатов моделирования от размера модели и вида применяемого термостата.

Платой за формирования реалистичных условий фазового перехода является усложнение модели и увеличение (иногда на порядки) количества вычислений. Это является серьёзным препятствием для широкого распространения таких методик из-за сложности многократного повторения моделирования для получения статистики необходимой для выявления различного рода зависимостей. Однако данное направление исследований остаётся актуальным в связи с возможностью изучения молекулярных механизмов, управляющих фазовыми переходами.

### **2.3.1. Основные параметры моделей**

#### **Экспериментальные условия конденсации**

Исследование формирования наночастиц из пересыщенных паров металла проводилось методом молекулярной динамики, реализованном в пакете для многопроцессорных вычислений LAMMPS [201]. Для моделирования была выбран процесс конденсации пара меди в аргоновой среде. Такой выбор объясняется наличием большого числа экспериментальных работ для этой системы: [115, 117, 121, 207] и др., а также надёжностью методик моделирования, заключающихся в апробированных потенциалах взаимодействия [167]. Основы экспериментальной методики изучения конденсации меди в аргоновой атмосфере описаны в разделе 1.5. Наиболее существенными для моделирования являются следующие детали. Из-за значительной неравновесности процессов, происходящих в рабочей камере, условия в различных ее частях сильно отличаются друг от друга. Температуры парогазовой смеси варьируются от 300 К вблизи охлаждаемых стенок ка-

меры до 2700 К вблизи испарителя. Парциальное давление паров металла существенно падает при удалении от испарителя от 100...1000 Па вблизи него до равновесных значений (менее  $10^{-8}$  Па) вблизи стенок камеры. При этом наблюдаются существенные конвективные потоки, затрудняющие однозначное определение условий конденсации в определённых зонах камеры.

## **Начальное состояние**

Молекулярно-динамическая модель имела форму куба. Его размеры подбирались для задания начальной плотности металлического пара в расчёте на заданное количество атомов (мономеров) металла (5000...10000 атомов). Были использованы значения плотности металлического пара 0,099...0,78 кг/м<sup>3</sup>. Эти значения более, чем на порядок превышают значения плотности пара в экспериментальной установке. Однако последующее изучение показало, что плотность паров определяет количество столкновений и слабо влияет на результаты единичных столкновений (при условии, что столкновения остаются парными), поэтому изменение плотности системы оказывает прогнозируемое влияние на процесс конденсации.

Для формирования в модели случайного начального состояния системы, в котором отсутствуют кластеры, была использована следующая процедура: сначала система перемешивалась при высокой температуре (более 3000К), исключающей появление кластеров, а затем скорости всех частиц уменьшались до значений, соответствующих требуемой температуре. Полученная модель давала начальное состояние системы с известным переносением и гарантировано содержала только мономеры металла и атомы

буферного газа. Интенсивное испарение металла с открытой поверхности идёт, когда температура расплава такова, что парциальное давление металла совпадает с парциальным давлением буферного газа, поэтому во многих работах (например [136, 138]) начальные концентрации атомов металла и атомов буферного газа выбираются равными. Однако при таком соотношении кластеры охлаждаются недостаточно эффективно поэтому были исследованы модели с различным соотношением начальных концентраций металл / буферный газ: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Непосредственно процесс моделирования конденсации заключался в наблюдении самопроизвольного объединения атомов металла в кластеры, а также регулировании температуры буферного газа и количества мономеров металла во время моделирования. Шаг интегрирования по времени составлял 0,004 пс, моделирование проводилось 30 - 80 миллионов шагов или 120 - 300 нс.

## **Взаимодействие атомов**

Для корректного моделирования необходимо верно определить взаимодействия атомов. Взаимодействие атомов меди описывалось потенциалом погруженного атома (EAM потенциалом) [167], в котором учитываются парные и непарные взаимодействия. Данный потенциал приемлемо описывает конденсированную фазу меди [167], и уже успешно применялся для исследования конденсации пара металла [138]. В таблице 2.3 приведены модельные и экспериментальные данные, позволяющие сравнить ключевые параметры, влияющие на процесс конденсации пара. Можно отметить хорошее совпадение (с точностью до 20 %) этих величин, что подтверждает реалистичность выбранного потенциала. Моделируемые температуры

значительно превосходят критическую температуру аргона, следовательно можно полагать, что атомы аргона не вступают в химическое взаимодействие ни с атомами металла, ни друг с другом. Поэтому простейшие потенциалы (например, потенциал Леннард-Джонса) допустимы для описания их взаимодействия. В работе взаимодействия Ar - Ar и Cu - Ar описывались потенциалом типа Леннард-Джонса с параметрами  $\epsilon = 0,0123 \text{ эВ}$ ,  $\sigma = 3,76 \text{ \AA}$ .

	Эксперимент	Моделирование
Энергия сублимации, эВ/атом	3,5 [208]	3,4*
Поверхностное натяжение, эВ/атом	0,48** [209]	0,4*
Энергия диссоциации молекулы $Cu_2$ , эВ	2,03 [209]	2,4*
* оценки сделанные методом молекулярной динамики (эта работа)		
** пересчёт для температуры 1423 K, плотности 7,97 г/см <sup>3</sup>		

Таблица 2.3: Ключевые параметры потенциала взаимодействия Cu - Cu.

## Температурные условия

Как обсуждалось выше, задание термодинамических условий в системе является очень важной частью использования метода молекулярной динамики. Особенно это относится к поддержанию в ней определённой температуры. В случае формирования кластеров из пара в работе [130] было предложено максимально точно воспроизвести условия охлаждения, используемые в эксперименте, и поддерживать постоянной только температуру буферного газа. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа.

Несмотря на правдоподобность данной схемы охлаждения, и использование ее в абсолютном большинстве работ (в том числе и в этой), идея

поддержания одинаковой температуры буферного газа а также конкретное значение его температуры остаются вопросом для спекуляций. Например в работе [210] рассматривается конденсация в адиабатических условиях, т.к. процессы конденсации могут идти значительно быстрее процессов теплообмена. Единственным физическим объяснением постоянства температуры буферного газа в моделируемой ячейке может быть его высокая скорость диффузии от холодных зон камеры к нагретым зонам конденсации и обратно. Однако в зонах интенсивного тепловыделения (зоны конденсации) скорость диффузии молекул газа может оказаться недостаточной, и температура буферного газа будет расти. Отсюда вытекает необходимость атмистического моделирования при режимах в которых буферный газ терmostатируется при температурах более высоких, чем температура стенок камеры. В данной работе исследовался процесс конденсации при температурах буферного газа 300 ...2000 К.

При поддержании температуры только части атомов системы (атомы аргона), возникает вопрос о корректности механизмов теплопереноса внутри нее. В молекулярной динамике заложен только один механизм теплопереноса - посредством столкновений атомов. Однако этого не достаточно для моделирования конденсированных металлических систем, в которых необходимо учитывать электронную теплопроводность. А для разогретых газов может оказаться существенным радиационный перенос тепла. В рамках нашей модели корректировка электропроводности внутри кластера не требуется, т.к. время установления теплового равновесия внутри кластера можно считать достаточно малым в сравнении со средним временем свободного пробега кластера.

Обсуждение радиационного способа охлаждения кластеров в литературе найдено не было, хотя он возможен при очень большой разнице температур между стенками камеры и кластерами. Предварительное моделирование показало [211], что кластеры меди при интенсивной нуклеации способны разогреваться до температуры порядка 2500 К, при поддержании температуры буферного газа порядка 300 К. Оценка радиационных потерь кластера по формуле Стефана-Больцмана для абсолютно чёрного тела даёт:

$$\Delta E = \tau S \sigma (T_{cl}^4 - T^4) \quad (2.22)$$

Для площади поверхности кластера из  $N$  мономеров  $S = 4\pi R_{at}^2 N^{2/3}$ , постоянная Стефана - Больцмана  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/м<sup>2</sup>/К<sup>4</sup>, собственная температура кластера:  $T_{cl} \approx 3000$  К, температура термостата  $T^* = 300$  К. В указанных условиях кластер из 1000 атомов теряет энергию со скоростью  $6 \cdot 10^{-3}$  эВ/нс. При тех же условиях скорость охлаждения кластера через столкновения с буферным газом можно оценить, считая, что буферный газ при столкновении с кластером приобретает его энергию теплового движения. Получим, что при одиночном столкновении кластер теряет энергию:

$$\Delta E = 3/2 k_B (T_{cl} - T^*) \quad (2.23)$$

При концентрации аргона  $3,77 \cdot 10^{24}$  м<sup>-3</sup> (давление  $1,56 \cdot 10^3$  Па, температура 300 К), количество столкновений атомов Ar с кластером из 1000 атомов составляет порядка 10 столкновений/нс, т.е. кластер из 1000 атомов теряет энергию со скоростью 3,4 эВ/нс, т.е. данный способ на несколько порядков более эффективен. Вышесказанное позволяет пренебречь охлаждением кластеров через излучение при моделировании.

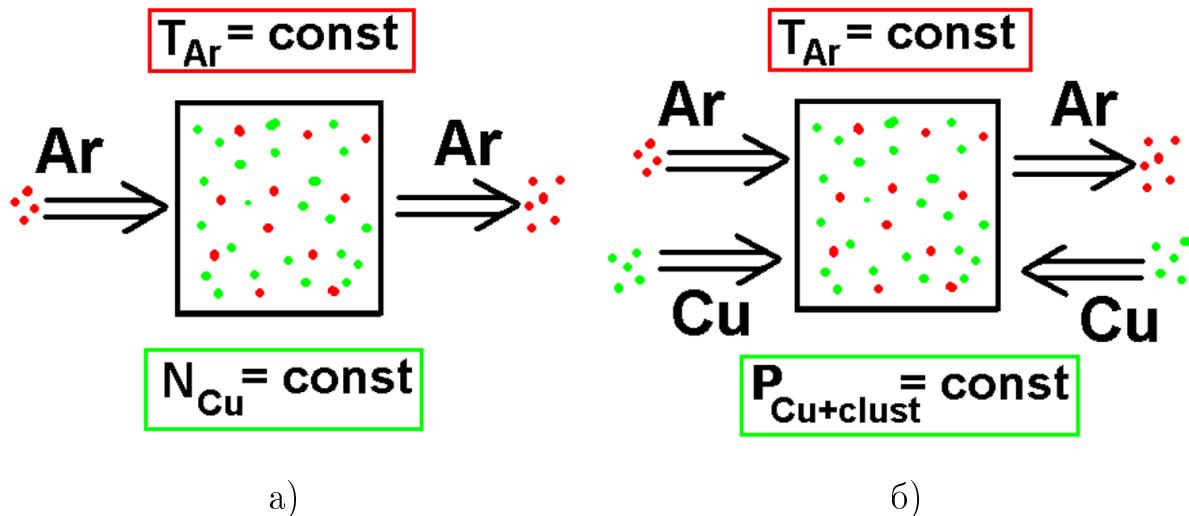


Рис. 2.16: Термодинамические условия, использованные при моделировании.

### Поддержание давления металлического пара

При применении метода молекулярной динамики к моделированию неравновесных процессов и фазовых переходов нужно корректно задать внешние условия. Помимо тепловых потоков, которые обсуждались выше, необходимо задать условия для потоков вещества. Это особенно важно при изучении конденсации, т.к. концентрации вещества в паровой фазе может значительно меняться.

Для учёта возможности восстановления концентрации пара металла через границы модели, в работе были исследованы два режима. В одном из них *количество* атомов металла в модели оставалось постоянным, что приводило к падению концентрации металлического пара по мере конденсации. Схематично данные условия изображены на рисунке 2.16а. Данный режим конденсации может осуществляться в частях экспериментальной установки, в которых диффузионные процессы идут значительно медленнее, чем конвективные и процессы конденсации. В таких условиях притока мономеров пара недостаточно для поддержания парциального давления металли-

ческих частиц и их концентрация падает по мере конденсации.

В другом режиме количество атомов увеличивалось, и поддерживалось постоянным количество металлических частиц (монаомеров металла и кластеров). Для этого каждые  $10^4$  шагов моделирования определялось полное число металлических частиц (монаомеров, димеров, тримеров и т.д.) в системе. При необходимости, в свободные участки модели добавлялись монаомеры со случайными скоростями, отвечающими температуре буферного газа (термостата). Данный режим отвечает поддержанию постоянного парциального давления металлических частиц, посредством притока монамеров за счёт диффузии (рисунок 2.16б). Этот режим конденсации может реализоваться если скорость диффузионного массопереноса преобладает над скоростями конвективных течений и скоростью конденсации. В этом случае убыль концентрации пара металла компенсируется за счёт диффузионных потоков из соседних ячеек.

Несмотря на то, что моделирование с увеличением числа частиц не проводилось другими авторами, физические основания для применения условия постоянства концентрации частиц металла равноценны условиям постоянства температуры буферного газа. И то и другое достигается высокой скоростью диффузии отдельных атомов (металла или буферного газа) в сравнении с кластерами. На практике следует ожидать, что каждый из описанных выше режимов не реализуется в чистом виде, т.к. конечная скорость диффузии не позволяет поддерживать идеальное постоянство парциального давления или температуры.

Моделирование нуклеации при разных условиях поддержания концентрации пара позволило установить, что начальная стадия нуклеации

проходит в первом и втором случаях одинаково, однако в первом случае процесс конденсации быстро прекращается, при этом все атомы металла формируют один или несколько кластеров. Во втором случае после стадии нуклеации следует стадия роста кластеров за счёт газа из мономеров, что предоставляет интересную возможность для сравнения режимов начальной нуклеации и роста кластеров.

## **Изучение траекторий и выделение кластеров**

Наиболее трудоёмкая часть работы заключалась в получении статистической информации при исследовании траекторий отдельных частиц и групп частиц, составляющих кластеры металла. Для выделения кластеров использовался геометрический критерий Стиллинджера [196]. Считалось, что атомы металла принадлежат одному кластеру, если расстояние между ними было менее  $2,7 \text{ \AA}$ , что на 10 % больше, чем равновесное расстояние в кристаллической меди и на 20 % больше, чем в молекуле  $Cu_2$ . Данный выбор позволил применить этот критерий к кластерам, находящимся в сильно возбуждённом состоянии, в которых межатомные расстояния могут быть сильно увеличены в сравнении с равновесными. Для кластеров малых размеров наблюдались "газоподобные" кластеры, в которых некоторые из межатомных расстояний были увеличены до  $2,8 - 2,9 \text{ \AA}$ . Это не позволяет использовать малое расстояние для выделения кластера. В то же время выбор большего расстояния не приводит к значительным погрешностями, т.к. в целом система обладает малой плотностью. Для эффективной численной обработки кластеров был использован алгоритм Хошена - Копельмана [212].

### 2.3.2. Нуклеация. Возможности экстраполяции результатов

Для выявления основных закономерностей нуклеации и роста кластеров были изучены модели с начальной плотностью металлического пара 0,78, 0,39, 0,199 и 0,099 кг/м<sup>3</sup>, и температурой термостата равной начальной температуре системы в 300, 700, 1000, 1500 и 2000 К. Начальное соотношение атомов буферного газа и атомов металла 1:1, атомы металла добавлялись в систему по мере конденсации.

На рисунке 2.17 показаны зависимости потенциальной энергии системы от времени моделирования. Из того, что развитие системы сопровождается постоянным уменьшением потенциальной энергии (участки увеличения энергии практически не видны на данном масштабе), можно заключить, что количество связей в системе постоянно увеличивается, т.е. в системе идёт направленная кластеризация. Если, согласно классической теории, считать, что скорость кластеризации до момента образования критического зародыша определяется потенциальным барьером свободной энергии  $\Delta G_{n^*} > 0$ , то микроскопическая природа этого барьера имеет динамическое происхождение и заключается в потере стабильности малых кластеров при присоединении дополнительного атома. Данный эффект связан с тем, что процесс присоединения атома к кластеру, который рассматривается как изотермический в классической теории нуклеации на деле таким не является, а состоит из двух частей: адиабатического присоединения атома, способного разрушить кластер, и выделении избыточной энергии. Преодоление энергетического барьера происходит за счёт увеличения флуктуаций плотности, в соответствии с динамической теорией нуклеации

Зельдовича [128].

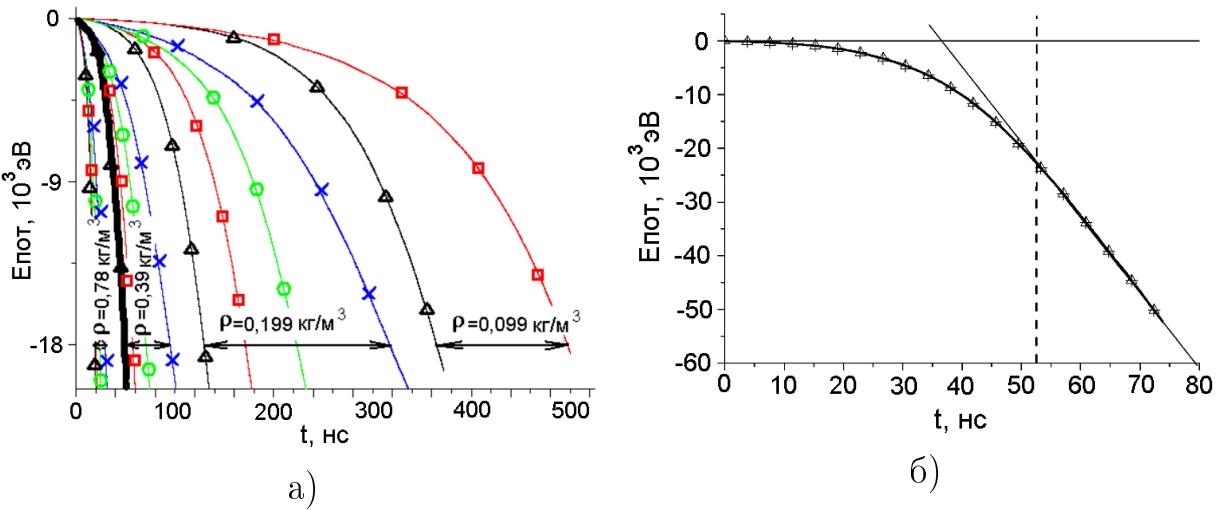


Рис. 2.17: Зависимость потенциальной энергии системы от времени с начала моделирования.

а - различные плотности и температуры (300 К - треугольные маркеры, 1000 К - квадратные маркеры, 1500 К - круглые маркеры, 2000 К - крестовые маркеры). Жирной линией выделена система ( $T = 300 \text{ К}$ ,  $\rho = 0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), которая будет рассмотрена подробнее. б - система  $T = 300 \text{ К}$ ,  $\rho = 0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Вертикальная прерывистая линия - точка изменения вида зависимости, тонкая сплошная линия - индикатор линейной зависимости).

На всех графиках 2.17а присутствуют два режима: нуклеация (зарождением кластеров) и их рост. В первом процессе зависимость потенциальной энергии от времени описывается выражением  $E_{pot} \propto -\exp(t/\tau)$ , а во втором - линейной зависимостью вида  $E_{pot} \propto -k \cdot t$  (см. рис. 2.17б). Закономерности протекания процесса нуклеации и роста кластеров можно проследить по рисункам 2.18 и 2.19. На них показаны зависимости обратного времени нуклеации (1/время нуклеации) и скорости конденсации, полученные по рис. 2.17а, по методике, представленной на рис. 2.17б. Время нуклеации определяется по моменту изменения характера зависимости потенциальной энергии системы с экспоненциального на линейный. Скорость конденсации получается как коэффициент линейной зависимости измене-

ния потенциальной энергии в условиях стационарного роста ( $-dE_{pot}/dt$ ) и выражена в эВ/пс, что может быть переведено в обычные единицы (кг/с), если известна средняя энергия связи атома. Можно отметить, что результаты моделирования дают линейную зависимость этих параметров от температуры и степенную зависимость от плотности.

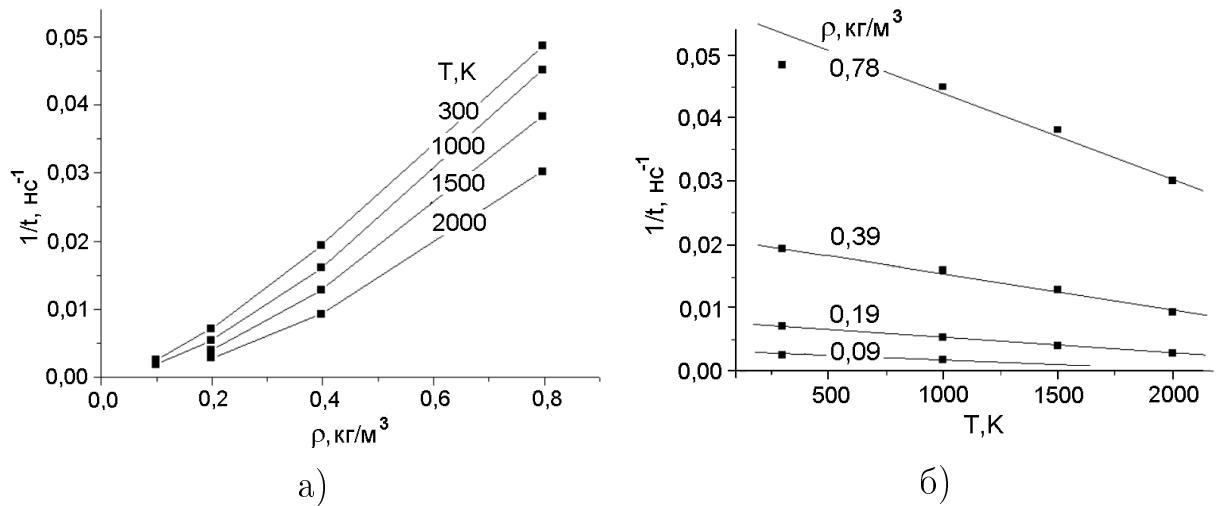


Рис. 2.18: Зависимость обратного времени нуклеации от плотности пара металла для разных температур (а) и от температуры для разных плотностей (б). Точки - результаты моделирования, линии показывают характер зависимости.

Анализ графиков 2.18 и 2.19 показывает, что

1. Зависимость скорости нуклеации и конденсации от плотности является степенной, т.е. скорость роста кластеров можно описывать через столкновения, число которых в единицу времени пропорционально квадрату плотности. При этом коэффициенты присоединения атомов, слияния и разрушения кластеров, нельзя считать постоянными.
2. Линейный, с хорошей точностью, вид зависимостей от температуры позволяет предположить, что коэффициенты регулирующие объединение атомов и кластеров, а также их распад в процессе столкновения

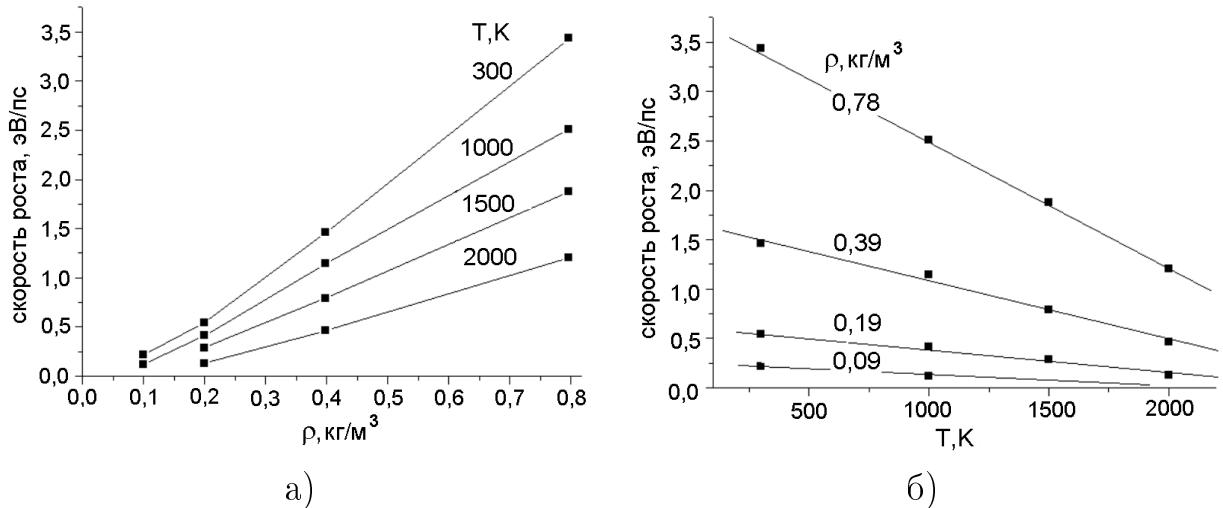


Рис. 2.19: Зависимость скорости конденсации от плотности пара для разных температур (а) и от температуры для разных плотностей (б). Точки - результаты моделирования, линии показывают характер зависимости.

ний, также имеют близкую к линейной зависимость от температуры.

Можно заключить, что процессы, протекающие в системе при разных плотностях качественно идентичны. Поэтому последующее обсуждение будет сконцентрировано на одной системе, наиболее удобной с точки зрения скорости вычислений и статистической достоверности результатов.

### 2.3.3. Результаты моделирования и классическая теория

Была выбрана система с температурой термостата 300 К, начальной плотностью металлического пара 0,39 кг/м<sup>3</sup>, начальным соотношением пар - газ 1:1, атомы металла добавляются в систему при конденсации. На рисунке 2.17 она выделена жирной линией. При моделировании производился подсчёт числа и их размера кластеров. На рисунках 2.20 показаны зависимости размера максимального кластера от времени и зависимости числа кластеров от времени. Вертикальными линиями обозначены моменты времени, для которых на рисунке 2.21 приведены снимки модели.

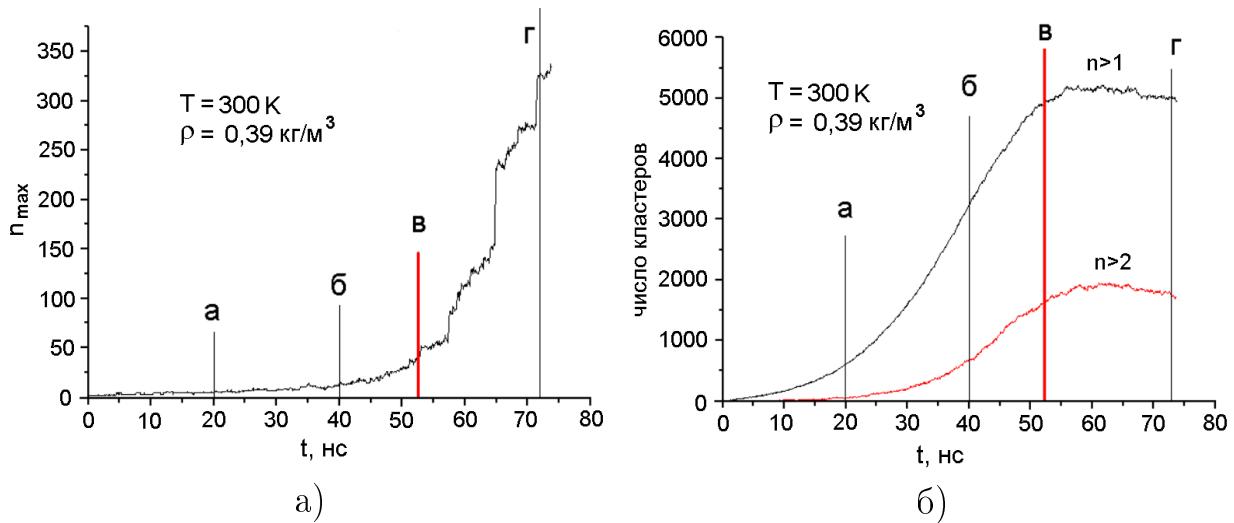


Рис. 2.20: а - зависимость размера максимального кластера от времени. б - зависимость числа кластеров, состоящих из 2-х и более атомов ( $n > 1$ ), и числа кластеров, состоящих из 3-х и более атомов ( $n > 2$ ), от времени. Вертикальные линии соответствуют временем, для которых приведены снимки расположения атомов.

Поведение системы в области нуклеации (от 0 до 52 нс, рис. 2.21а, б, в) полностью соответствует представлениям Френкеля [213] о наличии гетерофазных флюктуаций в пересыщенном паре, которые приводят к распределению кластеров по размерам, определяемому формулой 1.27. Это положение полностью соответствует графикам рис. 2.20, на которых видно, что за первые 40 нс размер максимального кластера практически не изменяется, а число кластеров быстро растёт. Преодоление энергетического барьера происходит постепенно (рис. 2.21а, б, в), а дальнейший рост кластеров идет в частично кластеризованной системе. Кроме того на рисунке 2.20а видны моменты роста кластеров после столкновения друг с другом, соответствующие ступенькам на графике. Эти результаты показывают возможность образования большого числа зародышей (рис. 2.21г) и более интенсивной нуклеации в сравнении с классической теорией, в которой считается, что рост кластеров идет из одноатомного газа.

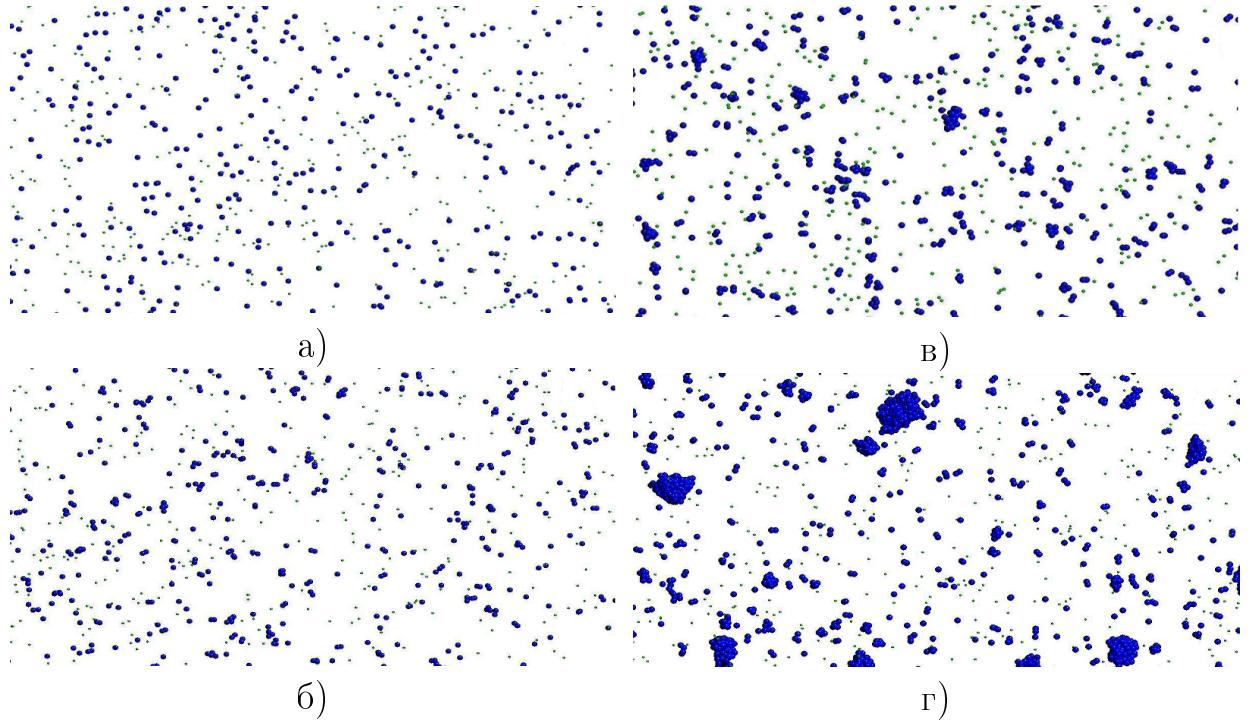


Рис. 2.21: Положение частиц в модели ( $T = 300$  К,  $\rho = 0,39$  кг/м<sup>3</sup>) в различные моменты времени: а - 20 нс, б - 40 нс, в - 52 нс, г - 72 нс. Крупные точки - атомы металла, мелкие точки - атомы инертного газа.

На рис. 2.22 представлен график зависимости величины барьера свободной энергии  $\delta G_n = C - k_B T \ln(c_n)$  от числа атомов в кластере, который был вычислен через квазиравновесное распределение кластеров по размерам (формула 1.27). Здесь  $C$  - константа, определяющая начало отсчёта энергии, а  $c_n$  - концентрация кластеров размера  $n$ . Для кластеров с размером больше критического используемый способ оценки свободной энергии не применим, т.к. распределение больших кластеров по размерам не является равновесным. Согласно полученной зависимости, разница в энергии между мономерами и димерами очень незначительная. Для кластеров с числом частиц большим 2, зависимость энергии кластера хорошо описывается уравнением вида 1.23, где за начало отсчёта энергии принята энергия димеров:  $\Delta G_n = A(n-2)^{2/3} - B(n-2)$ , где  $A$  и  $B$  - постоянные коэффици-

енты, отвечающие за объёмную и поверхностные части свободной энергии (формула 1.23).

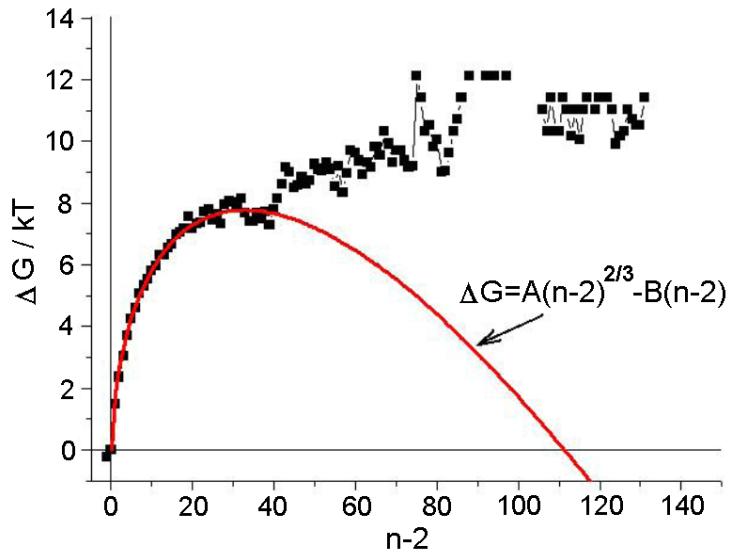


Рис. 2.22: Зависимость потенциального барьера свободной энергии от размера кластера. Квадраты – результаты МД моделирования, плавная кривая – аналитический расчет согласно классической теории нуклеации [123, 127]. За начало отсчёта принята энергия димеров.

Статистический анализ соударений кластеров позволяет оценить вероятности их роста или распада после столкновений. Простейшим параметром является отношение количества кластеров увеличившихся в размере к числу кластеров, размер которых уменьшился за то же время. На рисунке 2.23 показана зависимость отношения числа актов увеличения размера кластера к числу актов уменьшения его размера после столкновения с мономером или другим кластером. Можно заметить, что для кластеров с размерами 4-15 атомов зависимость коэффициента роста  $\beta/\alpha$  (отношение числа актов роста к числу актов распада), полученная при моделировании (рис. 2.23), схожа по форме с кривой, которая была получена аналитически из выражения для свободной энергии в классической теории нуклеации (1.29). Для больших кластеров разброс данных объясняется стати-

стическими ошибками, а для кластеров размера 2 и 3 атома увеличение вероятности роста по сравнению с классическим случаем может говорить либо о повышенной стабильности малых кластеров, либо неправомерности использования для них непрерывных зависимостей.

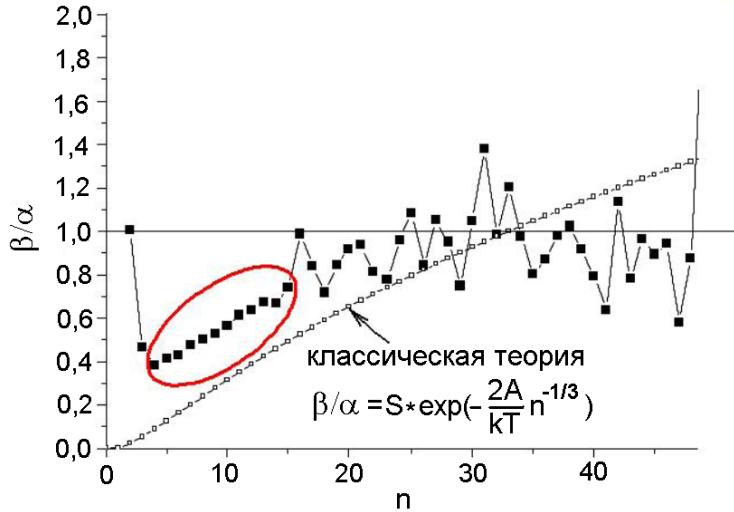


Рис. 2.23: Зависимость коэффициента роста от размера кластера. Квадраты – результат МД моделирования, плавная кривая – теоретическая зависимость (качественно) согласно классической теории нуклеации [124, 127].

Обобщая данные по качественному и полуколичественному сравнению результатов моделирования и классической теории нуклеации, можно заключить:

- Для кластеров размером более 5-и атомов данные классического рассмотрения и моделирования качественно совпадают, т.е. нуклеация идёт с преодолением некоторого энергетического барьера в свободной энергии. В нашем случае по данным рисунков 2.17, 2.22, 2.20, 2.23 размер критического зародыша составляет 30-40 атомов, а время его преодоления - 50-52 нс.
- Количественные различия классической теории с результатами моде-

лирования связаны с одной стороны с неправомерностью использования таких величин, как поверхностное натяжение и радиус кластера для кластеров из малого числа молекул, а с другой стороны формированием большого числа кластеров докритического размера, которые существенно меняют процессы нуклеации и роста.

- Димеры и тримеры занимают особое место в процессе нуклеации для Си, т.к. они выпадают из аналитических зависимостей и механизм их участия в процессе нуклеации не может быть объяснён с позиций классической теории.

#### **2.3.4. Статистический анализ соударений атомных комплексов**

Наиболее общий подход к описанию процесса роста кластеров основан на уравнениях 1.28, в которых используется концентрации кластеров соответствующего размера, и вероятности роста и распада кластеров при соударении. Если для кластеров большого размера определение этих коэффициентов возможно через выражение для свободной энергии [123] или поправки к нему, учитывающие малое количество фазы [147], то для атомных комплексов это принципиально невозможно. Динамика роста атомных комплексов определяется, прежде всего, их столкновениями и носит существенно стохастический характер. Поэтому самым прямым способом изучения таких процессов при моделировании методом молекулярной динамики является непосредственный подсчёт вероятностей различных исходов соударения комплексов с мономером (квазиупругое соударение, присоединение или отделение мономера). Под квазиупругим соударением подразумевается

вается соударение атома и кластера, после которого количество атомов в кластере не меняется, при этом между кластером и атомом может передаваться энергия или из кластера может вылетать совершенно другой атом. На рисунках 2.24 показана зависимость этих вероятностей от температуры, плотности системы, и размера кластера, который испытывает соударение. По данным, представленным на рисунке 2.24а, можно заключить, что вероятности различных исходов от соударения кластеров не зависят от плотности системы. Это означает, что справедливо приближение разряженного газа и все соударения можно считать парными. Было проверено, что количество соударений при этом удовлетворительно описывается формулой для идеального газа, т.е. пропорционально произведению концентраций сталкивающихся частиц и относительной скорости их движения.

Зависимость вероятности различных исходов при столкновениях от размера кластера приведена на рисунке 2.24в. Можно отметить, что мономеры и димеры занимают особое место, т.к. они, в основном, испытывают квазиупругие соударения. В димере при этом, возможно, заменяется один из атомов. Вероятность образования метастабильного димера крайне низка, что подтверждает положение об особом статусе димеров, обсуждавшееся выше. С увеличением размера кластера наблюдается увеличение вероятности объединения при столкновении и она должна превзойти вероятность распада при достижении кластером размера устойчивого зародыша, который составляет в наших системах величину 30-40 атомов (см. рисунок 2.23). Отметим, что результаты, представленные на рис. 2.24в для кластеров с размером, большим 4, могут считаться лишь качественными из-за значительных статистических ошибок, для достоверного их определения следует

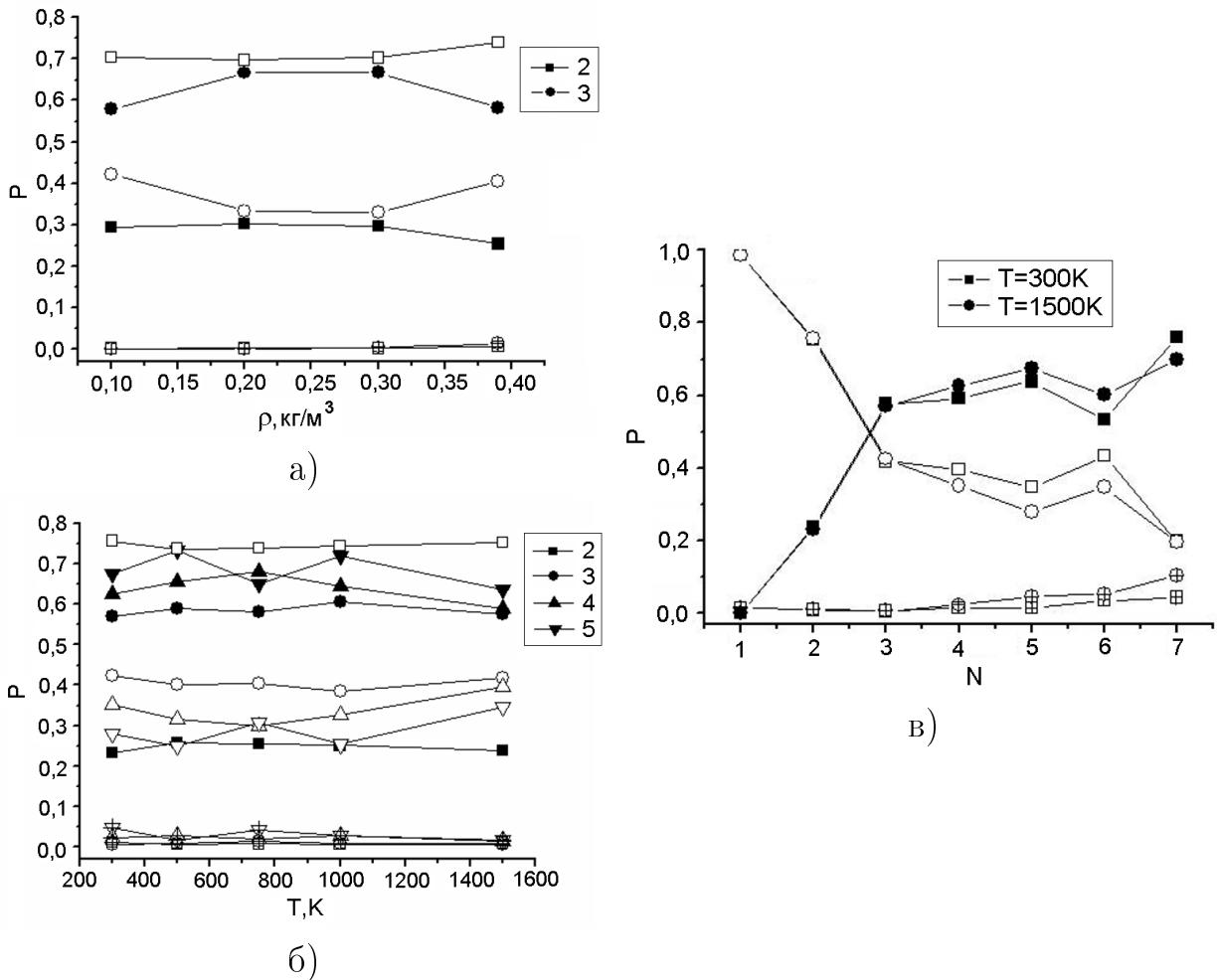


Рис. 2.24: Вероятности  $P$  квазиупругого соударения (пустые символы), объединения с мономером (зачёркнутые символы) и распада кластера (заполненные символы) при столкновении атомных комплексов с мономером [211]. а) - для разной плотности пара мономеров (температура 300 К). Показаны результаты для димеров (квадраты) и для тримеров (окружности). б) - для разной температуры (плотность мономеров  $0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$ ). Данные для комплексов размера 2,3,4,5 обозначены значками разной формы. в) - для комплексов разных размеров  $N$  (плотность мономеров  $0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$ , температуры 300 К, 1500 К).

проанализировать более длительные молекулярно-динамические реализации.

На рисунке 2.24б видна слабая зависимость указанных вероятностей от температуры термостата (буферного газа). По-видимому, это может объясняться доминирующим значением потенциальной энергии, высвобожда-

иющейся при столкновениях над энергией теплового движения частиц. Величина потенциальной энергии взаимодействия атомов металла составляет единицы электронвольт, например энергия диссоциации димера  $Cu_2$  составляет 2,03 эВ (8 кК на один атом) [209], что в 10 - 20 раз выше, чем энергия теплового движения атомов в рассматриваемых системах. В процессе столкновения потенциальная энергия переходит в кинетическую, при этом небольшие кластеры и мономеры разгоняются (за счёт сил притяжения) до скоростей много больших, чем скорости их теплового движения. Вследствие этого в момент удара относительные скорости атомов пары и комплексов определяются межатомным потенциалом взаимодействия и практически не зависят от тепловых скоростей, т.е. результат столкновений не зависит от температуры термостата, что и видно на рисунке 2.246.

Подразумевая, что все процессы происходят при парных столкновениях, можно написать, что рост/распад кластеров определяются частотой столкновений металлических частиц в единице объема  $Z_{i,j}$ , которая пропорциональна произведению соответствующих концентраций:

$$Z_{i,j} = v_{ij}(T_{tr})\sqrt{\sigma_i\sigma_j}C_iC_j, \quad (2.24)$$

где  $v_{ij}$  - относительные скорости движения частиц размера  $i$  и  $j$ ,  $C_i, \sigma_i$  - концентрации и сечения рассеяния частиц данного размера,  $T_{tr}$  - трансляционная температура, характеризующая тепловое движение частиц погазовой смеси. При этом вероятности присоединения частиц и отделения частиц определяются размером кластера и его состоянием (степенью стабильности). Частоты присоединения и распада кластеров, входящие в

уравнение 1.28, представляются в виде:

$$\beta_{i,j} = \beta_i(T_{At\_cl})Z_{i,j}; \alpha_{i,j} = \alpha_i(T_{At\_cl})Z_n; \quad (2.25)$$

где  $Z_i = \sum_j Z_{i,j}$  - полная частота столкновений частицы размера  $i$  с частицами других типов, а  $T_{At\_cl}$  - внутренняя температура, характеризующая энергетику столкновений. Принципиально, что температуры  $T_{tr}$  и  $T_{At\_cl}$  могут быть различны, т.е. частота столкновений и исходы столкновений определяются разными физическими процессами. Распространение этого заключения на кластеры, обладающие внутренними степенями свободы, сделано в главе 5.1, там же показано, что данные температуры могут отличаться в разы.

## Выводы

Рассмотрены концепции многомасштабного моделирования в современном материаловедении. Отмечено, что на сегодняшний день не существует универсальных методов получения данных о макроскопических свойствах материалов на основе фундаментальных закономерностей описывающих их внутреннее строение. Это связано с несоответствием масштабов размеров и времени, используемом на разных уровнях моделирования. Поэтому важным фактором моделирования остаётся привлечение данных экспериментов для получения более реалистичных моделей.

Атомистическое моделирование текучих систем разной плотности требует проведения значительной статистической обработки результатов для получения наблюдаемых величин. Анализ методик описания геометрической атомной структуры показал, что в случае текучих систем обя-

зательным условием эффективности их использования является устойчивость выбранных параметров при значительных флюктуациях плотности. Впервые предложен метод анализа геометрической атомной структуры, который обладает высокой надёжностью при работе с текучими системами разной плотности.

Описание структуры вещества на начальных стадиях конденсации тесно связано с процессами, протекающими в системе. Для описания конденсации паров металла выполнена серия компьютерных экспериментов, соответствующим различным термодинамическим условиям. Полученные результаты показали, что теория нуклеации в представлении Френкеля и Зельдовича правильно определяет механизмы зарождения и роста кластеров, при надлежащем определении ее параметров, описывающих вероятности роста отдельных кластеров при столкновениях. Отсюда следует необходимость дополнительного изучения процессов столкновения кластеров и установлении факторов, оказывающих влияние на вероятность присоединения мономеров к кластеру в результате данных столкновений.

### 3. Структура "простых" жидкостей в области низких плотностей

В этой главе рассматривается атомная структуры простых однокомпонентных систем. Под простыми системами подразумеваются системы частиц (атомов), взаимодействие между которыми ненаправленное и ненасыщаемое. В рамках простых систем можно выделить три класса моделей, которые являются последовательными приближениями к реальной картине межатомных взаимодействий.

- Сначала учитываются размеры атомов, т.е. сильное отталкивание внутренних электронных оболочек атомов при сближении друг с другом. Данная модель называется моделью твёрдых сфер.
- Затем включается в рассмотрение притяжение атомов, которое зависит только от межатомных расстояний. Это модели с парными потенциалами, например потенциалом Леннард-Джонса.
- Наиболее общим вариантом простой системы являются модели с эффективным парным взаимодействием, зависящим от термодинамического состояния системы или модели с многочастичными потенциалами, типа потенциала погруженного атома. В рамках таких моделей можно косвенно учесть эффекты, связанные с изменениями в электронной подсистеме вещества при изменении его плотности.

Модель твёрдых сфер описывает системы, в которых атомы обладают настолько большими кинетическими энергиями (рассматриваемые энергии должны быть много меньше энергии ионизации) или большими плотностями, что их взаимодействие сводится к сильному отталкиванию при сближении атомных остовов. При больших энергиях теплового движения или высоких плотностях притягательная часть потенциала не играет существенной роли, поэтому любую систему можно рассматривать, как систему твёрдых сфер с некоторыми эффективными радиусами  $r_{eff}$ . Из-за отсутствия притяжения между атомами в системе твёрдых сфер не наблюдается самопроизвольная конденсация системы (переход пар - жидкость), но приложении внешнего давления можно наблюдать переходы жидкость - аморфное тело, жидкость - кристалл. Этот факт является следствием большой роли эффектов упаковки атомов при образовании кристаллических и аморфных тел.

Эффект конденсации (переход газ - жидкость), появляется при добавлении к потенциалу твёрдой сферы какой-либо притягательной части. Наиболее простым и распространённым парным потенциалом, для которого фазовая диаграмма системы качественно воспроизводит фазовую диаграмму простых молекулярных систем, является потенциал Леннард-Джонса (формула 2.8). На получающейся при моделировании фазовой диаграмме есть области газа, жидкости, твёрдого состояния, а также промежуточные метастабильные состояния, соответствующие разным фазам [192]. Экспериментально подтверждено [157, 214], что система Леннард-Джонса хорошо воспроизводит фазовую диаграмму и свойства инертных газов ( $\text{Ar}, \text{Kr}, \dots$ ) и некоторых молекулярных систем ( $\text{CO}_2, \text{N}_2, \dots$ ). Причина это-

го заключается в высокой стабильности электронных оболочек указанных атомов и молекул. Изменение термодинамических условий (температуры, плотности) не приводит к изменению состояний отдельных атомов и, как следствие, не приводит к изменению взаимодействия между ними.

В большинстве реальных веществ электронная подсистема изменяется при изменении плотности/температуры и должно приводить к изменению потенциала межатомного взаимодействия. Расплавы металлов долгое время считались эталоном простой жидкости, похожей на систему твёрдых сфер. Однако появляется все больше и больше фактов изменения их структуры и свойств при нагревании, которые не находят объяснения в рамках этой модели. В частности, у них настолько меняется электронная подсистема, что в жидкой фазе наблюдается переход металл-неметалл [17], что, конечно, отражается на потенциале взаимодействия между атомами. Для простых металлов (Na, Cu, Cs, ...) взаимодействие между атомами может быть описано эффективным парным потенциалом при условии, что он зависит от термодинамического состояния системы, главным образом от плотности. Только в этом случае можно надеяться на применимость моделирования для широкого диапазона температур и плотностей.

### 3.1. Система твёрдых сфер

Модель твёрдых сфер является наиболее простой и хорошо изученной моделью, которая позволяет изучать фундаментальные геометрические и статистические закономерности расположения и движения шаров в ограниченном объёме. Потенциал взаимодействия частиц имеет вид (2.7), т.е. полная потенциальная энергия всегда равна нулю, но при сближении ча-

стиц на некоторое расстояние происходит их упругое соударение.

Структурные свойства системы твёрдых сфер описываются в терминах единственного параметра - концентрации, или его безразмерного аналога - плотности упаковки, показывающей долю объёма, заполненного сферами:

$$f = \frac{N \cdot (1/6\pi\sigma^3)}{V}, \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  - диаметр сферы,  $N$  - количество сфер,  $V$  - объём системы.

### 3.1.1. Аналитические результаты

Калорическое уравнение состояния системы твёрдых сфер совпадает с уравнением состояния идеального газа:

$$U(T) = (3/2)Nk_B T, \quad (3.2)$$

так как потенциальная энергия системы всегда равна нулю. Барическое уравнение состояния записывают в виде [215]:

$$PV/(Nk_B T) = Z(f) = 1 + 4 \cdot f \cdot g(\sigma+), \quad (3.3)$$

где  $Z$  - коэффициент сжимаемости системы (или просто сжимаемость), которая зависит только от плотности упаковки, а  $g(\sigma+)$  - высота первого пика парной корреляционной функции при расстоянии, стремящемся к диаметру сферы справа. Независимость сжимаемости от температуры объясняется тем, что изменение температуры в такой системе эквивалентно изменению масштаба времени. При изменении температуры все частицы последовательно проходят через те же самые состояния, только с другими скоростями. Следовательно изменения единицы времени можно полностью компенсировать изменение температуры, а безразмерный параметр

- сжимаемость, может зависеть только от плотности упаковки. Зная сжимаемость, можно построить все термодинамические потенциалы системы твердых сфер, например энтропию можно найти из соотношения:

$$dS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{3Nk_BdT}{2T} - \frac{Nk_BZ(f)df}{f}. \quad (3.4)$$

### 3.1.2. Геометрическое описание системы ТС

Для системы твёрдых сфер стандартные парные, тройные и т.д. корреляционные функции центров атомов, традиционно используемые для неупорядоченных систем (см. например обсуждение в 1.2.3), имеют особенности при расстояниях равных диаметру твёрдой сферы. Поэтому построение структурно - термодинамической теории для системы твёрдых сфер отличается от таковых для непрерывных потенциалов. Для этой системы были предложены статистико - геометрические подходы описания структуры, использующие геометрические параметры межатомного пространства, т.е. части пространства НЕ занятой атомами. Данная идея оказалась достаточно плодотворной, несмотря на отсутствие непосредственного экспериментального способа изучения указанного параметра. Основные модели были предложены в разное время Ван-дер-Ваальсом (концепция эффективного объёма), Леннард-Джонсом и Девонширом [216] (ячеичная модели жидкости или модель свободного объёма) и Спиди [217] (модель полостей в жидкости).

Идея учесть объем молекул и не рассматривать его при выводе термодинамических соотношений принадлежит Ван-дер-Ваальсу. В своём уравнении состояния он использовал только объем не занятый молекулами  $V - V_{at}$ , т.к. только этот объем доступен для движения частицы. Эта идея

получила развитие в виде модели твёрдых сфер и привела к работам по созданию теорий жидкого состояния.

Леннард-Джонс и Девоншир [216] рассматривали **свободный объём** (free volume) - область пространства, в котором можно перемещать одну произвольно выбранную частицу (точнее её центр), остальные частицы системы при этом остаются неподвижными. Свободный объем для двух частиц, выделенных пунктиром, показан на рисунке 3.1 штриховкой. Свободный объем приписывается каждой частице и в случае твёрдых сфер характеризует ее ближнее окружение [218], а в случае систем с взаимодействием атомов - потенциальную яму, в которой движется частица [216].

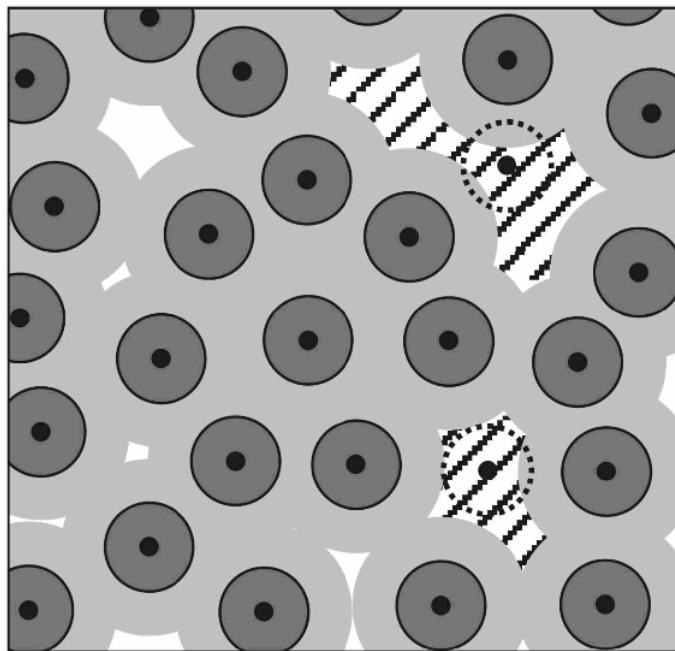


Рис. 3.1: Двумерная иллюстрация геометрического рассмотрения структуры системы в модели твёрдых сфер. Темно-серые области - твёрдые сферы, светло-серые области - исключённый объем, не закрашенные участки - полости. Свободный объем для отмеченных пунктиром сфер заштрихован.

Спиди предложил теорию [217, 219], эквивалентную теории Леннард-

Джониса и Девоншира, в которой использовал **объем полостей** (cavity volume). Полость - это связная область пространства в которую можно поместить центр дополнительной твёрдой сферы (без наложения на другие сферы системы). Полости показаны на рисунке 3.1 как не закрашенные области. Их можно получить, если вычесть из объёма системы **исключённый объем** (excluded volume) - область пространства в которую нельзя поместить центр дополнительной твердой сферы. На практике сначала строят исключённый объем, через объединение сфер с размером в два раза больше, чем твёрдые сферы, а затем находят свободный объем в системе, через вычитание исключённого объёма из полного объёма системы, как показано на рисунке 3.1.

Через объем и форму полостей может быть найдена свободная энергия Гельмгольца и химический потенциал. Для получения этих соотношений достаточно рассмотреть решёточную модель жидкости со сколь угодно плотной сеткой. В данном случае количество способов размещения  $N$  твёрдых сфер в объёме  $V$  равно [217]:

$$\Omega(N, V) = \frac{1}{N! \omega^N} \prod_{i=0}^{N-1} V_0(i), \quad (3.5)$$

где  $\omega$  - объем, внутри которого положение центров сфер можно считать неразличимым,  $V_0(i)$  - средний объем полостей в системе, содержащей  $i$  частиц. Т.к. объем  $\omega$  можно выбрать очень малым, то данный результат является общим. Через количество атомных конфигураций находится свободная энергия Гельмгольца ( $A$ ) и химический потенциал ( $\mu$ ) [217]:

$$(A - A_0)/k_B T = - \sum_{n=0}^{N-1} \ln[V_0(n)/V], \quad (3.6)$$

$$(\mu - \mu_0)/k_B T = -\ln[V_0/V]. \quad (3.7)$$

В этих выражениях  $A_0$  и  $\mu_0$  - энергия и химический потенциал идеального газа,  $V_0(n)$  - объем полостей в системе, содержащей  $n$  сфер, а  $V_0$  - объем полостей в системе, содержащей  $N$  сфер, усреднённый по различным реализациям в расположении сфер.

Геометрия межчастичного пространства непосредственно связана с уравнением состояния [218–220]. Данное уравнение может быть записано через свободный объем:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma}{6} \left\langle \frac{s_f}{v_f} \right\rangle, \quad (3.8)$$

где  $\sigma$  - диаметр твёрдой сферы, через  $v_f$  и  $s_f$  обозначены свободный объем и площадь его поверхности для некоторой частицы, угловые скобки означают усреднение соответствующих величин по разным элементам свободного объёма. Уравнение состояния 3.8 можно переписать через объем полостей [221]:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma}{6} \frac{1}{V_0} \frac{dV_0}{dr}. \quad (3.9)$$

Если воспользоваться линейным приближением между приращением объема и площади полости при изменении радиуса сфер ( $dV_0 = -S_0 dr$ ), то можно получить:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{\sigma}{6} \frac{\langle s \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (3.10)$$

где  $\langle v \rangle$  и  $\langle s \rangle$  - средний объем и средняя поверхность одной полости.

Точное нахождение полостей в системе трудоёмкая задача, но данный подход к рассмотрению структуры неупорядоченных систем представляется интересным. Отдельная полость, по построению, уже описывает взаимное расположение нескольких атомов, т.е. отражает многочастичную корреляцию. Кроме того, характеристики полостей (во всяком случае некото-

рые), можно получить методом симплексов Делоне, используемым в данной работе.

### 3.1.3. Результаты моделирования

Формально уравнения состояния для системы твёрдых сфер известны, это уравнения (3.2), (3.3) или (3.8). Единственным параметром, который необходимо определить для их использования, является сжимаемость. К сожалению, все факторы, оказывающие влияние на неё, не могут быть определены. При низких плотностях упаковки система представляет собой идеальный газ, в котором положение отдельных частиц и их скорости являются независимыми, т.е. каждая частица может занимать любую точку фазового пространства и ее движение в фазовом пространстве ничем не ограничено. При увеличении плотности появляются ограничения, накладываемые на движение частицы, которые приводят к появлению коллективных движений среды, а также геометрические ограничения, накладываемые на расположение частиц, приводящим к пространственным корреляциям в их размещении. Все эти факторы влияют на сжимаемость и могут быть учтены вместе только при моделировании.

#### **Сжимаемость**

Сжимаемость можно найти либо по высоте первого пика парной корреляционной функции, либо непосредственно при моделировании методом молекулярной динамики. В методе молекулярной динамики сжимаемость можно найти непосредственно по формуле 3.3. Для этого находится давление в процессе моделирования системы в каноническом ансамбле ( $N, V, T$ ).

Результаты моделирования сжимаемости системы твёрдых сфер показаны на рисунке 3.2. При плотности упаковки около 0,5 (уточнённые оценки дают значение 0,49) может происходить фазовый переход кристалл - жидкость [222], при котором сжимаемость скачком изменяется на величину порядка 20% (рис. 3.2). При высокой плотности в системе формируется монокристаллическая или поликристаллическая плотноупакованная решётка или сохраняется неупорядоченное состояние высокой плотности. Для меньших плотностей упаковки особенностей на поведении сжимаемости нет. Также при низких плотностях не наблюдается особенностей и в поведении параметров порядка, отображающих наличие в системе ориентационной и трансляционной симметрии [223]. Поэтому о разупорядоченном состоянии системы твёрдых сфер говорят как о "флюиде", подчёркивая, что данное состояние соответствует сверхкритическому состоянию реальных веществ. Существует достаточно много параметрических уравнений состояния системы твёрдых сфер, справедливых для плотностей меньше 0,5, самым известным из которых является уравнение Карнахана - Старлинга [224]:

$$Z(f) = \frac{1 + f + f^2 - f^3}{(1 - f)^3}. \quad (3.11)$$

## Энтропия

Несмотря на отсутствие выявленных структурных изменений во флюидном состоянии системы твёрдых сфер, есть обстоятельства, которые позволяют говорить, что его свойства при высокой и низкой плотности различаются. Данное изменение свойств не носит характер скачка, как при

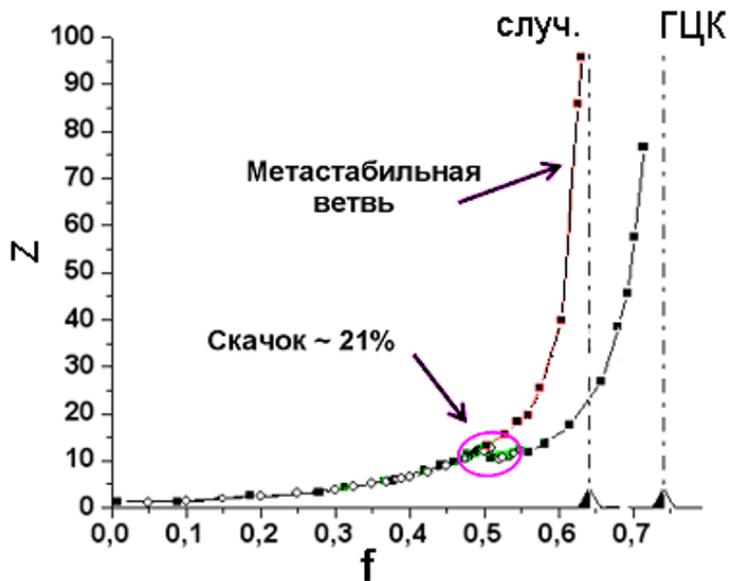


Рис. 3.2: Зависимость сжимаемости системы твердых сфер от плотности упаковки

переходе кристалл - флюид, однако оно позволяет понять причину трудностей построения единой теории флюидного состояния даже для системы твёрдых сфер.

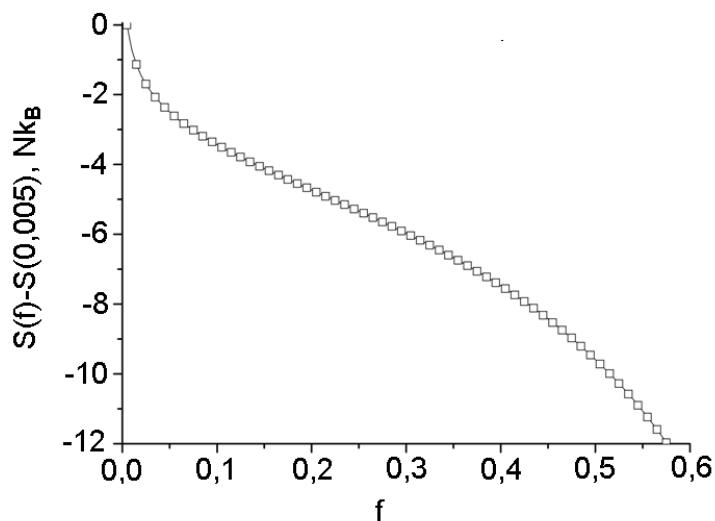


Рис. 3.3: Зависимость структурной составляющей энтропии от плотности упаковки. За начало отсчёта энтропии принято ее значение при  $f = 0,05$ .

В случае системы твёрдых сфер мерой упорядоченности является конфигурационная энтропия - второе слагаемое в выражении (3.4). Зави-

симость этой части энтропии от плотности упаковки показана на рисунке 3.3. Из него видно, что конфигурационная часть энтропии содержит два участка: "газовую" часть при низких плотностях упаковки с положительным значением второй производной и "жидкостную" часть с ее отрицательным значением. При этом приращение "газовой" части энтропии равно  $\Delta S' \approx -Nk_B \cdot \ln(f)$ . Такое изменение энтропии обусловлено уменьшением объёма, приходящегося на одну частицу, при этом расположение и движение частиц являются независимыми. При степенях упаковки выше 0,25 - 0,35 в действие вступают геометрические ограничения, накладываемые на взаимное расположение и движение частиц, т.е. появляется дополнительный фактор, уменьшающий энтропию системы. Такую систему уже нужно считать скоррелированной, т.е. близкой к жидкости.

## Геометрические особенности

За вековую историю изучения модели твёрдых сфер был найден ряд значений плотности упаковки интересных с геометрической точки зрения.

- $f = 0,041 \pm 0,005$  - перколяция исключённого объема [225]. При плотностях ниже указанного значения исключённый объем не перколо-  
рит. Некоторые авторы приписывают данной плотности физический  
смысл, как пределу, при котором систему можно считать идеальным  
газом [226];
- $f = 0,282 \pm 0,003$  - перколяция свободного объема [225]. При плотно-  
сти упаковки ниже данной свободный объем (и объем пор) начинает  
перколо-  
ровать. Это приводит к максимальному отклонению от со-

отношения  $dV_0 = -S_0 dr$ , использованному при выводе сжимаемости через параметры пор в системе. Близость данного перехода к точке перегиба энтропии, показанной на рисунке 3.3, позволяет предполагать [225], что данная точка является фазовым переходом высокого порядка (по меньшей мере третьего) и отделяет жидкое состояние от газового;

- $f = 0,49$  - переход порядок - беспорядок (кристалл - жидкость) [222]. Ниже данной плотности система имеет единственное состояние - неупорядоченное. При больших плотностях в системе могут реализоваться неупорядоченное или упорядоченное состояния (кристалл, поликристалл);
- $f = 0,6$  - переход от некристаллической случайной, к некристаллической "скоррелированной" упаковке [227]. Эта плотность является пороговой для возникновения дополнительных корреляций в расположении ближнего окружения. Механические насыпки при плотностях меньших 0,6 неустойчивы к встряхиванию [10]. Также эта плотность является предельной для алгоритмов послойного упорядочения [227];
- $f = 0,645 \pm 0,0015$  - предел Бернала [10]. При меньших плотностях упаковки система может существовать без образования кристаллических фрагментов, дальнейшее уплотнение системы приводит к образованию кристаллических ядер [227];
- $f = 0,66$  - плотность, при которой в системе между кристаллическими ядрами возникают дополнительные корреляции в их расположении и

ориентации, т.е. это предельная плотность для существования независимых кристаллических областей [227] .

- $f = 0,68$  - кристаллическая упаковка ОЦК. Распространённая форма упорядочения атомов в реальных кристаллических структурах металлов. Данная упаковка редко рассматривается самостоятельно т.к. при возмущениях порядка 2% она разрушается с образованием ГЦК или ГПУ поликристалла.
- $f = 0,74$  - предельная плотность упаковки твёрдых шаров, заполняющих прямоугольную ячейку. Реализуется в ГЦК и ГПУ упаковках.

Часть из указанных переходов непосредственно отражаются на физических свойствах (переход порядок - беспорядок, предел Бернала), другие позволяют объяснить кинетику протекания процессов аморфизации и кристаллизации ( $f = 0,6, 0,66$ ), третьяи представляют геометрический интерес, но не отражаются на физических свойствах.

### **3.1.4. Геометрическая атомная структура**

В данной работе был проведён анализ межатомного пространства системы твёрдых сфер по методике, описанной в главе 2.2.3. Модели были получены методом молекулярной динамики и состояли из 4000 и 9826 частиц. Разбиение Делоне было выполнено по схеме, описанной в разделе 2.2.3. Для флюидного состояния системы твёрдых сфер значения параметров  $n_0 \dots n_4$  приведены на рисунке 2.12. Область плотных систем (I), область рыхлых систем (III) и переходная область (II), соответствующие системам с разной структурой, также показаны на рисунке 2.12.

Можно заметить, что использованный набор параметров позволяет соотнести геометрические характеристики разбиения Делоне и наблюдающиеся особенности для системы твёрдых сфер. Для высоких плотностей упаковки можно наблюдать переход кристалл - жидкость (скачок параметров при  $f = 0,49$ ) и заключить, что при плотности выше 0,6 топология системы изменяется мало. Для флюидного состояния можно увидеть качественные изменения структуры при плотностях упаковки  $0,3 \pm 0,04$ , показывающие, что при низких плотностях преобладают рыхлые,искажённые симплексы типа 4, а при высоких плотностях - правильные симплексы типа 2. Указанный переход соотносится с перколяцией свободного объёма системы [225], т.е. в области I части свободного объёма изолированы друг от друга, а в области III они составляют единое целое. Применяемая при анализе разбиения Делоне методика использует связность межатомного пространства (пересечение симплициальных пор) в качестве критерия рыхлости системы, поэтому стоит ожидать, что указанный переход в геометрической структуре моделей будет равнозначен перколяционному переходу свободного объёма.

### **3.1.5. Динамическая атомная структура**

Появление корреляций в движении атомов, т.е. особенностей в поведении скоростей частиц, можно найти наблюдая за автокорреляционной функцией скоростей  $C_v(t)$ , определённой по формуле (2.19). Для получения  $C_v(t)$  была использована система из 4000 частиц, которая исследовалась с шагом 0,025 временных единиц на протяжении 500 временных единиц. За это время в системе происходило  $10^6 - 10^8$  столкновений меж-

ду атомами. При моделировании использовались "естественные" единицы измерения, описанные в разделе 2.1.3.

Из полученных траекторий движения атомов выбирались участки в 5 временных единиц для которых вычислялась корреляционная функция  $C_v(t)$ . Полученные функции усреднялись по частицам системы и по разным участкам траекторий. Было усреднено порядка  $4 \cdot 10^8$  отдельных автокорреляционных функций. Результаты для автокорреляционных функций представлены на рисунке 2.5.

### **Экспоненциальная зависимость**

Экспоненциальное спадание автокорреляционных функций ожидается при наличии нескоррелированных парных столкновений, как в теории Энскога, или при использовании модели Стокса - Эйнштейна движения молекулы в вязкой среде с силой трения пропорциональной скорости. Экспоненциально спадающие функции удобно представлять с использованием логарифмических координат. На рисунке 3.4 в этих координатах представлены автокорреляционные функции системы твёрдых сфер для  $f$  в интервале  $0,25 - 0,475$ .

При малых временах все функции спадают по экспоненциальному закону:  $C_v(t) = \exp(-t/\tau)$  (начальный линейный участок на рисунке 3.4). Зависимость обратного времени релаксации  $1/\tau$  от плотности упаковки приведена на рисунке 3.5. Для сравнения на том же графике 3.5 приведена величина  $\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 1/\tau_{free}$  средней частоты столкновений с коэффициентом  $1/\sqrt{3}$ , где  $1/\tau_{free}$  - средняя частота столкновений, полученная по результатам моделирования. Из сравнения графиков видно, что время релаксации

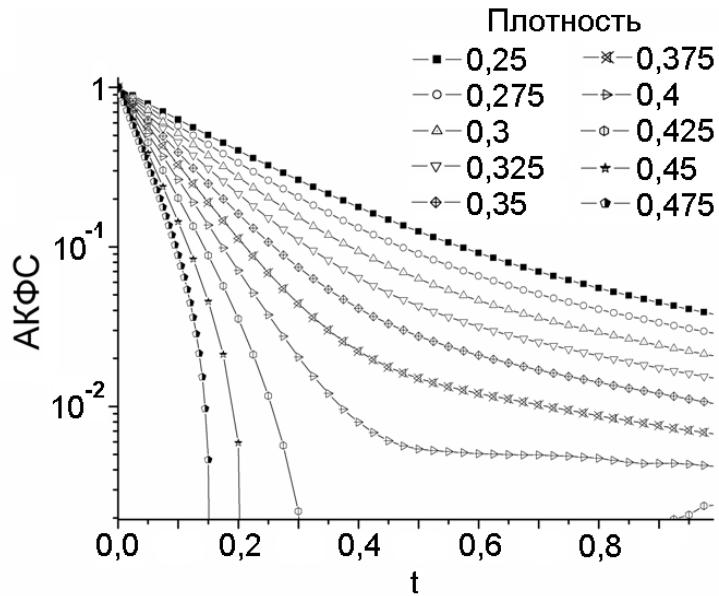


Рис. 3.4: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твёрдых сфер для разных плотностей упаковки. Начальная часть функций в логарифмическом масштабе.

на начальном этапе пропорционально среднему времени свободного пробега, т.е. первоначальное экспоненциальное уменьшение автокорреляционных функций действительно происходит за счёт случайных столкновений и определяется их частотой.

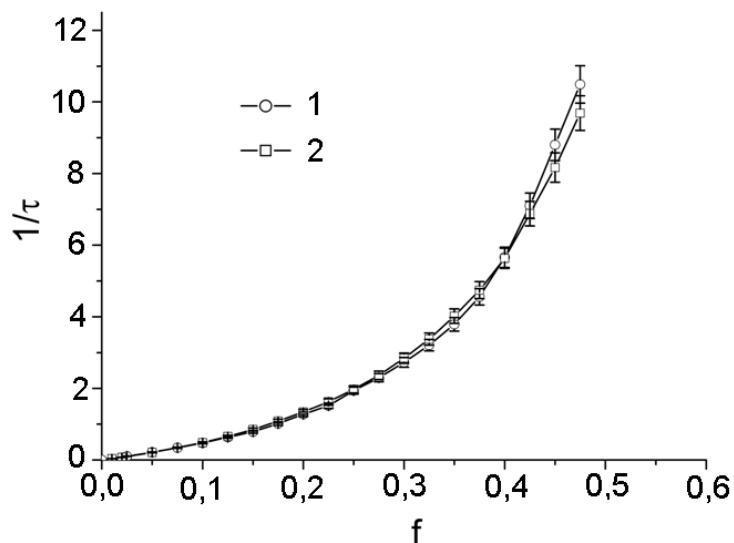


Рис. 3.5: Зависимость обратной постоянной времени для начального участка автокорреляционных функций скоростей (кривая 1) и частоты столкновений с коэффициентом  $1/\sqrt{3}$  (кривая 2) от плотности упаковки.

На рисунке 3.6 приведены нормированные корреляционные функции в логарифмическом масштабе. Прямая линия - экспоненциальное спадание автокорреляционных функций. Можно отметить, что случайные столкновения определяют поведение автокорреляционных функций только на очень малых временах (сравнимых со временем свободного пробега) дальнейшее движение частицы определяется другими механизмами.

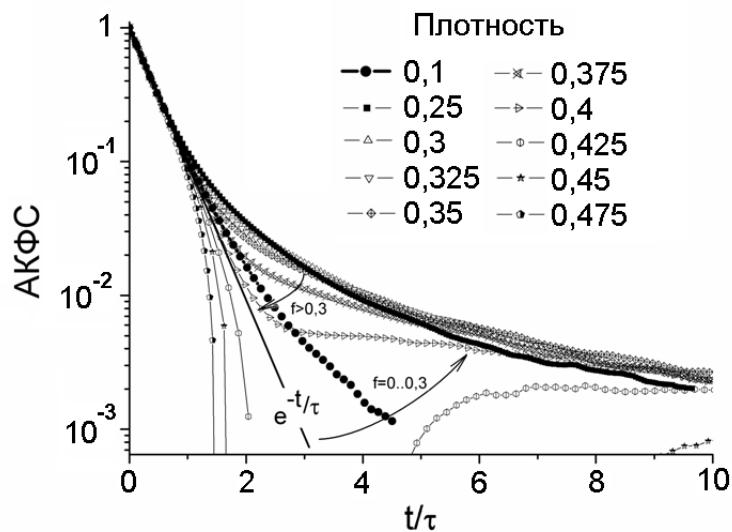


Рис. 3.6: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твердых сфер для разных плотностей упаковки. Время измерено во временах свободного пробега. Прямая линия - экспоненциальное спадание корреляционной функции.

## Степенная зависимость

При ненулевых плотностях экспоненциальное спадание автокорреляционных функций сменяется более медленным. Олдер и Вайнрайт предложили гидродинамическую модель для объяснения слабого спадания автокорреляционных функций при больших временах [183]. Они рассмотрели численное решение уравнения Навье-Стокса для вязкоупругой среды и нашли, что из-за возникновения вихревых течений автокорреляционная

функция скорости спадает в данной модели пропорционально  $t^{-3/2}$  (для 3-х мерного случая). Сравнивая поле скоростей модели с полем скоростей частиц из метода молекулярной динамики они обнаружили их идентичность. Частица, двигаясь в определенном направлении, образует перед собой зону сжатия, а после себя зону разряжения, что приводит к вовлечению окружающих ее частиц в движение в том же направлении. Получается тороидальный вихрь аналогичный гидродинамическому [9], который приводит к продолжительным положительным корреляциям в движении частиц.

Для наблюдения степенных зависимостей удобно использовать двойные логарифмические координаты. На рисунке 3.7 приведены автокорреляционные функции скоростей в двойном логарифмическом масштабе. В таких координатах зависимость  $C_v(t) \propto t^{-3/2}$  является прямой линией с углом наклона  $-3/2$ . Для сравнения пример прямой с таким углом наклона приведён на том же графике. Можно заметить, что несмотря на значительные флуктуации, асимптотика функций близка к предсказанию гидродинамической модели.

При низких плотностях упаковки (рисунок 3.7а) установление гидродинамического течения происходит с низкой эффективностью. Для плотностей ниже 0,1 полученные данные позволяют увидеть только тенденцию к его установлению. При повышении плотности появление гидродинамического режима движения становится очевидным. При плотности упаковки  $0,3 \pm 0,05$  гидродинамический режим начинает преобладать после нескольких столкновений. При плотности выше 0,3 гидродинамическое течение сохраняется с прежней эффективностью, что видно по протяжённым положительным хвостам автокорреляционных функций. Сохранение асимп-

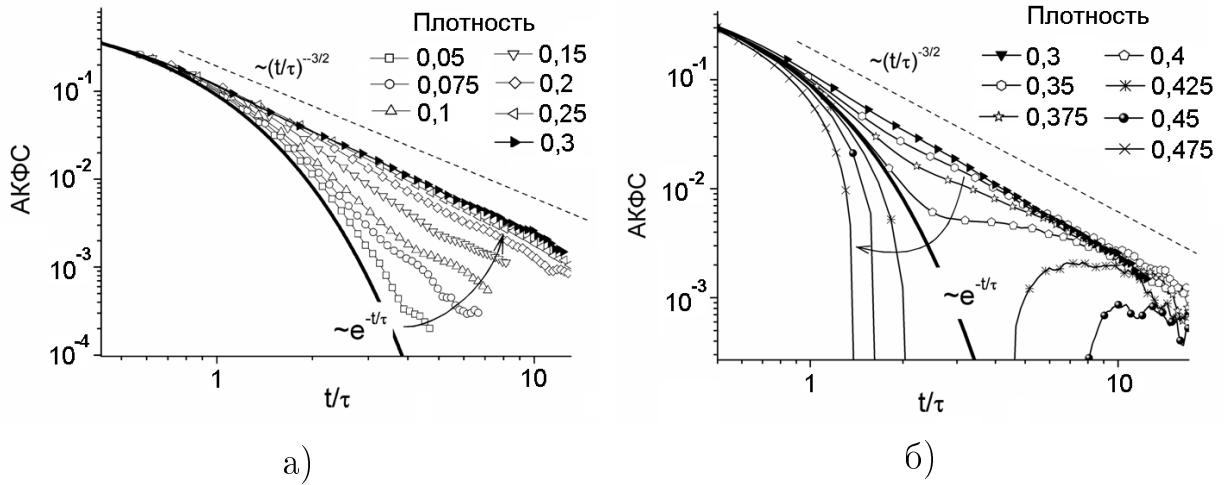


Рис. 3.7: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твёрдых сфер для разных плотностей упаковки в двойном логарифмическом масштабе. а - плотности упаковки от 0,05 до 0,3, б - плотности упаковки от 0,3 до 0,475. Время измерено во временах свободного пробега. Жирная линия - экспоненциальное спадание корреляционной функции, штриховая линия имеет наклон, характерный для гидродинамического течения. Изогнутые стрелки - направление возрастания плотности.

тистики АКФС в приведённых координатах хорошо видно на рисунке 3.7б.

## Рассеяние назад

На рисунке 3.7б видно, что при плотности упаковки выше 0,3 движение атомов приобретает дополнительную особенность: наблюдается "рассеяние назад" - дополнительное уменьшение АКФС вследствие отскока атомов при ударе в направлении противоположном первоначальному движению. Данный эффект был впервые рассмотрен в работе [228] и является начальной стадией так называемого "эффекта клетки", когда окружение атома становится достаточно плотным и атом "запирается" в некоторой области пространства. По всей видимости данное обстоятельство связано с разделением свободного объёма на отдельные фрагменты при плотности

выше порога перколяции свободного объёма, который наблюдается при  $f = 0,282 \pm 0,002$  [225]. При таком разделении пространство, доступное для движения частицы, становится замкнутым, а движение частицы в замкнутой области пространства сопровождается изменением направления скорости, что приводит к снижению АКФС.

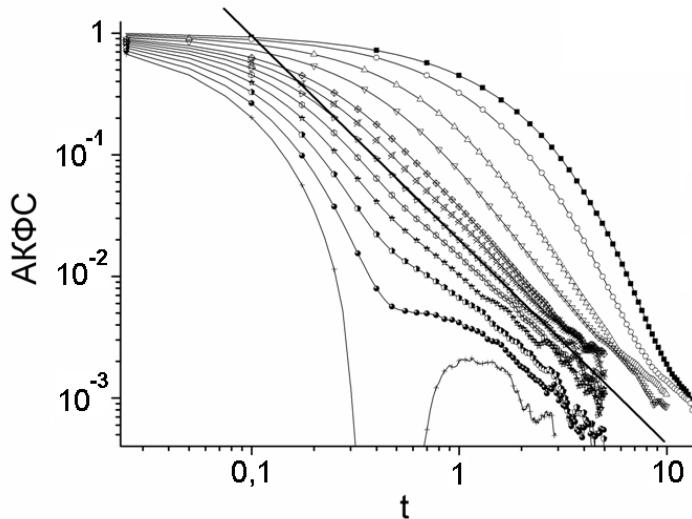


Рис. 3.8: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твёрдых сфер для разных плотностей упаковки в координатах log - log. Прямая линия - индикатор появления выпуклости вверх.

Появление "рассеяния назад" можно наблюдать не используя масштабирование автокорреляционных функций. Достаточно заметить, что при низких плотностях АКФС в двойных логарифмических координатах не меняют знак второй производной, а при высоких плотностях на этих функциях наблюдается перегиб. На рисунке 3.8 показаны АКФС и касательная для функции, являющейся граничной ( $f = 0,3$ ). При более высоких плотностях на функциях наблюдается выпуклость вниз. Данный приём хорош тем, что его можно использовать для систем с мягкими потенциалами взаимодействия.

## Флюидное состояние системы ТС. Обсуждение

Флюидное состояние системы твёрдых сфер не привлекало пристального внимания исследователей из-за отсутствия явных особенностей на сжимаемости. Тем не менее обнаруживается ряд факторов, показывающих различие свойств флюидного состояния при низких и высоких плотностях. Условной границей можно считать плотность упаковки  $0,3 \pm 0.5$ .

При данной плотности упаковки:

1. Происходит перколяция свободного объёма ( $f = 0,282 \pm 0,002$ ) [225], геометрия которого напрямую связана с уравнением состояния. Вопрос о том, является ли этот переход фазовым переходом обсуждался ранее [229]. Если это так, то он является переходом третьего рода или выше [225].
2. Изменяется характер движения атомов. При данных плотностях наблюдается наиболее выраженное коллективное движение атомов. Это выражается в максимально быстром (в относительных единицах) переходе автокорреляционной функции скоростей частиц от экспоненциального затухания к степенному. При более высоких плотностях движение атома ограничивается его окружением, что приводит к спаданию АКФС. Данные эффекты проявляются, в виде отклонения коэффициента диффузии от значений, полученных в теории Энскога [186]. Максимальное отклонение наблюдается для плотности 0,3. В этой же работе найдено, что сдвиговая вязкость описывается теорией Энскога ниже данной плотности упаковки, а при больших плотностях наблюдается ее рост.

3. Изменяется соотношение между плотными и рыхлыми элементами в структуре модели. При больших плотностях преобладают симплексы Делоне, характерные для плотных упаковок. При меньших плотностях преобладают симплексы, характерные для рыхлых структур.

Совокупность фактов, приведённых выше, позволяет заключить, что во флюидном состоянии модели твёрдых сфер при низких плотностях упаковки происходит качественное изменение структуры. Некоторые из приведённых выше критериев затруднительно распространить на системы с другими потенциалами взаимодействия. Например свободный объём не определён для систем с мягкими потенциалами взаимодействия, поэтому однозначно указать точку его перколяции в реальных системах не представляется возможным. Стоит отметить, что такие попытки все же предпринимаются [226]. Критерии, использованные в данной работе (статистико-геометрический анализ моделей и анализ автокорреляционных функций) может быть использован для систем с любым характером межчастичного взаимодействия.

### 3.2. Система Леннард-Джонса

Система, в которой атомы взаимодействуют через парный потенциал Леннард-Джонса:  $u(r) = 4\epsilon \cdot ((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$ , имеет такую же fazovuyu diagrammu, kak i bol'shinstve prostykh realnyx sistem. Dlya sistemy Lennarda-Dzhonса kriticheskaya tochka imet parametry [230]  $\rho_{cr} = 0,316 \pm 0,002$  i  $T_{cr} = 1,326 \pm 0,002$  v edinitsakh Lennard-Dzhonса (opisanы v glave 2.1.3). Obychno rassmatrivaют privedennye temperatury i

плотности:  $\rho^* = \rho/\rho_{cr}$  и  $T^* = T/T_{cr}$ . В приведённых координатах многие газы имеют сходное уравнение состояния [157], которое удовлетворительно описываются моделью Леннарда-Джонса, что видно на рисунке 3.9. Закон подобия, предложенный Гугенхаймом [157], показывающий равнозначность термодинамических состояний разных веществ приведённых координатах, нарушается для металлических жидкостей поведение которых будет обсуждаться в следующем разделе.

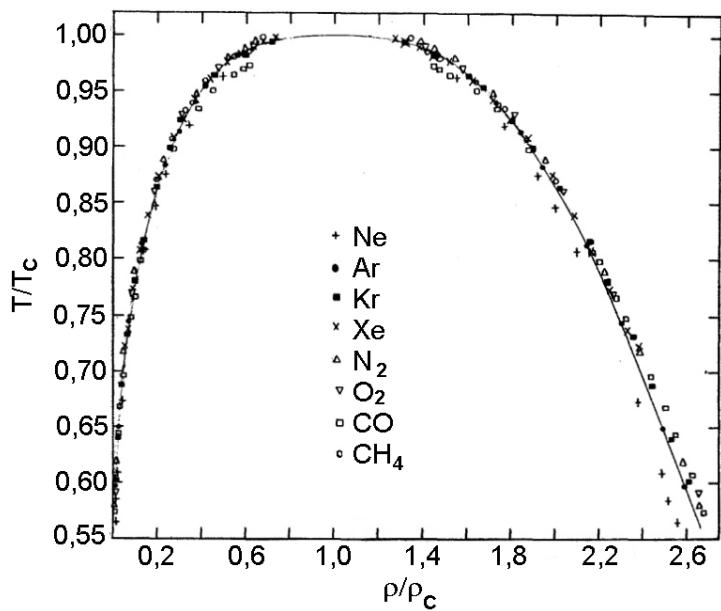


Рис. 3.9: Кривая равновесия жидкость - пар в приведённых координатах для жидкости Леннарда-Джонса и ряда газов [157].

В данной работе основное внимание уделено изучению особенностей структуры и свойств жидкого и сверхкритического состояния системы Леннарда-Джонса. Ожидается, что для высоких температур, много большее критической, данная система должна давать модель близкую к модели твёрдых сфер с некоторым эффективным радиусом сферы зависящим от температуры, поэтому при интерпретации результатов мы будем возвращаться к результатам, полученным для модели твёрдых сфер.

### 3.2.1. Геометрическая атомная структура

Для изучения изменений в геометрической структуре системы Леннард-Джонса были построены модели, содержащие по 8000 атомов для температур от 0,8 до 2,9 с шагом 0,1 (22 значения) и плотностей от 0,05 до 0,8 с шагом 0,05 (16 значений). Всего было исследовано 352 модели. Каждая модель выдерживалась при заданной температуре и плотности 50 единиц времени Леннард-Джонса (10000 шагов), после чего ее структура анализировалась. На рисунке 3.10 показаны зависимости от плотности доли симплексов каждого типа (см. классификацию в разделе 2.2.3) для двух значений температуры  $T = 1,2$  и  $T = 2,9$ . Можно заметить, что изменение

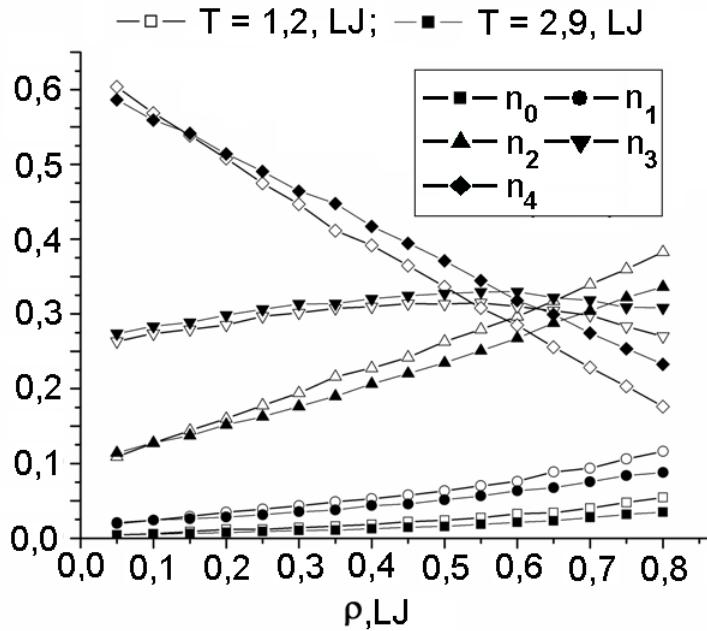


Рис. 3.10: Зависимость доли симплексов вида  $n_i$  от плотности для системы с потенциалом Леннард - Джонса. Показаны графики для двух температур.

плотности для жидкого состояния ( $T = 1,2$ ) и сверхкритического флюида ( $T = 2,9$ ) имеют сходные тенденции. Данные зависимости очень схожи с таковыми для системы твёрдых сфер (рисунок 2.12). Можно отметить, что

при уменьшении плотности система проходит через одни и те же состояния, различия в графиках для различных температур связаны, главным образом, с изменением эффективного радиуса атома (или эффективного сечения рассеяния) при изменении скорости их теплового движения.

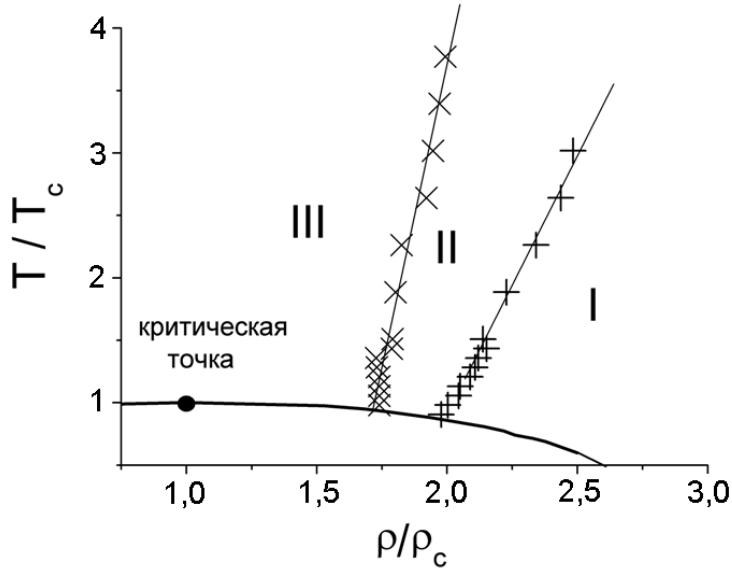


Рис. 3.11: Бинодаль системы Леннард-Джонса и области с разной геометрической структурой  
I - область плотных состояний, III - область рыхлых состояний, II - промежуточная область.  
Маркеры - результаты моделирования, линии - ход зависимости. Размеры маркеров соответствуют погрешности.

На фазовой диаграмме 3.11 показаны положения областей, соответствующих моделям с разной структурой (I, II, III), построенные по анализу зависимостей типа 3.10 для разных температур. Изменение структуры происходит в области жидкого и сверхкритического состояния на фазовой диаграмме.

### 3.2.2. Динамическая атомная структура

Автокорреляционные функции скоростей были построены для ряда моделей с температурами  $T = 1, 3; 3; 5; 8$  (приведённые температуры

$T^* = T/T_{cr} = 0,98; 2,26; 3,77; 6,03$ ) и разных плотностей. Для каждой модели усреднение было выполнено для  $\approx 10^7$  отдельных функций. На рисунках 3.12, 3.13 и 3.14 приведены автокорреляционные функции для температур  $T = 1,3$  и  $T = 3$  в различных координатах. Графики в ли-

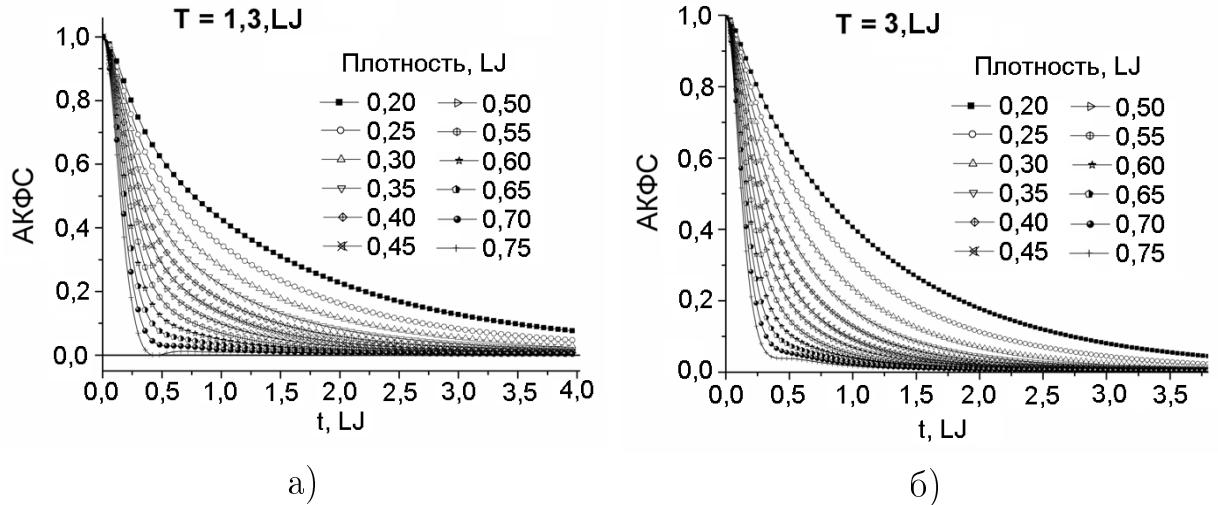


Рис. 3.12: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе Леннард-Джонса для разных плотностей. а - температура  $T = 1,3\text{LJ}$ , б - температура  $T = 3\text{LJ}$ .

нейных координатах (рис. 3.12)- показывают вид функций, в логарифмических (рис. 3.13) - позволяют находить экспоненциальную зависимость, в двойных логарифмических (рис. 3.14) - степенную. Анализ зависимостей производится аналогично таковому для системы твёрдых сфер.

На рисунке 3.13 приведены автокорреляционные функции скоростей для ряда плотностей и температуры  $T = 1,3$  в логарифмических координатах. Из рисунка видно, что автокорреляционная функция скоростей для системы Леннард-Джонса имеет при малых временах плавное спадание, в отличие от автокорреляционной функции системы твёрдых сфер. Это объясняется влиянием дальнодействующей части потенциала, которая плавно изменяет функцию скорости на начальном этапе наблюдений.

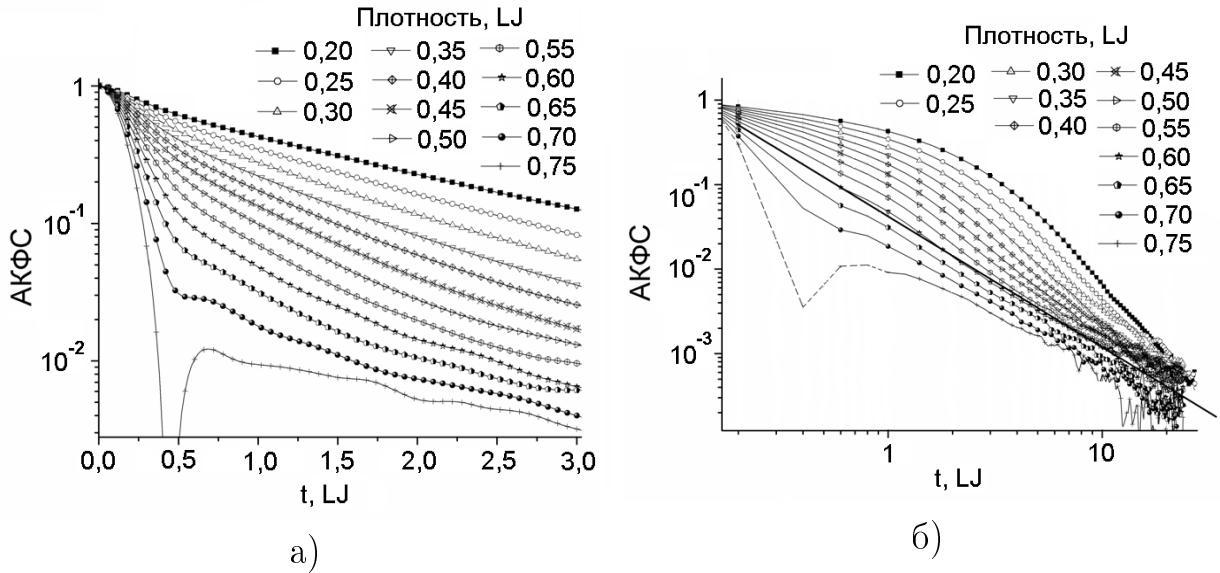


Рис. 3.13: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе Леннард-Джонса для разных плотностей при температуре  $T = 1,3$ . а - автокорреляционные функции в логарифмическом масштабе. б - автокорреляционные функции в двойном логарифмическом масштабе, прямая линия - степенное затухание с показателем степени  $-3/2$ .

Плавное спадение переходит в экспоненциальное при временах  $0,2 \dots 0,4$  (небольшие линейные участки на графике 3.13а), которое сменяется плавным хвостом, переходящем в степенную зависимость при больших временах (линейные участки для больших  $t$  на графике 3.13б). При больших временах корреляционные функции имеют степенную зависимость, хотя значение степени получаются немного различными от  $-1,8$  для низкой плотности до  $-1,3$  при высокой плотности. По видимому, данный разброс обусловлен недостаточным временем для установления гидродинамического режима с показателем степени  $-3/2$ , согласно [183]. На графиках намеренно приведены данные без слаживания, чтобы можно было оценить величину случайной погрешности на разных участках указанных кривых. Сходный характер изменения АКФС рассматриваемой системы и системы твёрдых сфер очевиден при сравнении рисунков 3.13б и 3.8. Для малых

плотностей наблюдается слабое "подмешивание" гидродинамического режима движения к индивидуальному баллистическому режиму. При средних плотностях гидродинамический режим устанавливается максимально эффективно, при этом баллистический режим выражен на кратковременном участке траектории. Для высоких плотностей вместо баллистического режима движение наблюдается "рассеяние назад", проявляющееся, как изгиб вниз автокорреляционной функции.

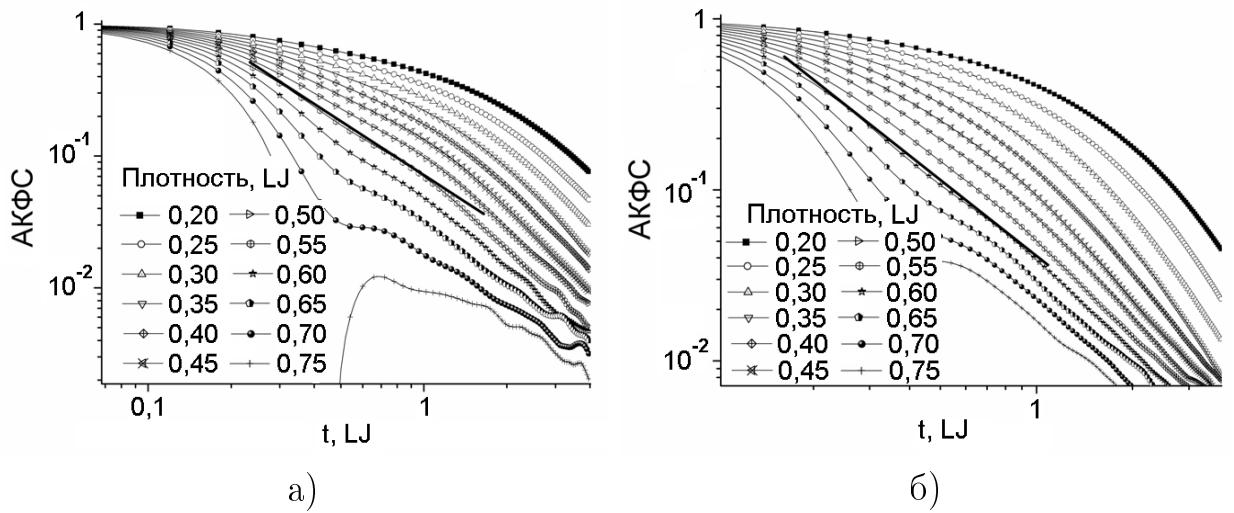


Рис. 3.14: Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе Леннард-Джонса для разных плотностей. а - температура  $T = 1, 3$ , б - температура  $T = 3$ . Прямая линия - индикатор появления выпуклости вниз у графика функции.

Автокорреляционные функции, построенные для других температур имеют сходный вид, однако разделение времён диффузационного и гидродинамического режимов происходит при других плотностях. На рисунке 3.14 показан пример определения смены типа движения для изотермических серий данных ( $T = 1, 3$  и  $T = 3$ ). Данное разделение наблюдается как появление выпуклости вниз для времён, порядка 0,55 – 0,6 на графиках. Точность определения данного перехода не может считаться высокой из-за погрешностей построения автокорреляционных функций и методики их

обработки. Из представленных результатов можно предложить ее оценку  $\Delta\rho = 0,05$  в единицах Леннард-Джонса.

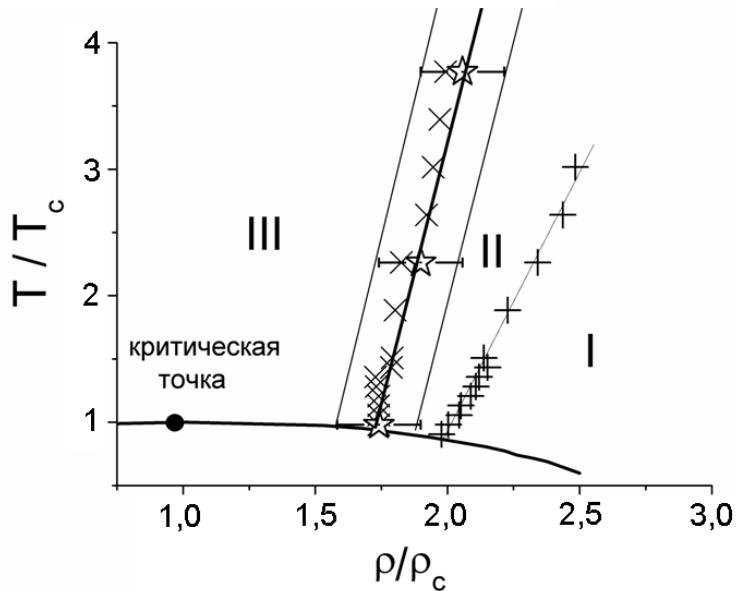


Рис. 3.15: Бинодаль системы Леннард-Джонса, области с разной геометрической структурой I - область плотных состояний, III - область рыхлых состояний, II - промежуточная область. Размеры маркеров соответствуют погрешности. Области с разной динамической структурой (звезды).

Положение линии перехода на фазовой диаграмме показано на рисунке 3.15 жирной линией. Звезды - данные моделирования, горизонтальные отрезки - оценка погрешности. Увеличение температуры системы приводит к смещению линии перехода в область больших плотностей. Это может быть объяснено тем, что эффект разделения типа движения обусловлен взаимодействием атомных остовов (твёрдых атомных сердцевин), т.к. он наблюдается даже в системе твёрдых сфер. Поэтому влияние температуры на положение перехода связано с изменением эффективного радиуса атома. При более высоких температурах атомы сближаются на меньшие расстояния, что эквивалентно уменьшению эффективных радиусов атомов, т.е. одинаковая эффективная плотность упаковки достигается при больших

атомных плотностях. На том же рисунке приведены области изменения геометрической атомной структуры. Можно отметить, что также как и для модели твёрдых сфер, граница между плотными и рыхлыми состояниями системы может быть найдена по динамическим характеристикам (автокорреляционным функциям) или по структурным характеристикам, дающим схожие результаты.

В последнее время стали появляться работы [67, 69, 231], в которых проводится разграничение неупорядоченных состояний на фазовой диаграмме в соответствие с так называемой "динамической" линией. Авторами предлагается линия, разделяющая жидкость и флюид, которая связана с различием типов траекторий частиц и механизмов диффузии в жидкостях и в плотных газах. Стоить отметить, что результаты анализа траекторий, представленные в данных работах, имеют низкую точность, но и они, в совокупности с другими полуколичественными критериями, позволяют установить положение области перехода, которое совпадает с приведёнными в данной работе оценками.

### **3.2.3. Обсуждение. Дисперсия звука**

Экспериментальное подтверждение различия жидкоподобного и газоподобного состояния в сверхкритических веществах было сделано группой итальянских учёных на основе исследований распространения звука в данных средах [64], [63]. На сегодняшний день для всех исследованных плотных жидкостей и стёкол было обнаружено существование "быстрого звука" или аномальной (положительной) дисперсии звука - области волновых векторов для которых скорость распространения звука превышает его зна-

чение в гидродинамическом пределе. В газах аномальная дисперсия звука отсутствует. Существование аномальной дисперсии звука в плотных веществах и ее отсутствие для разрежённых веществ дало основание считать, что граница между жидкоподобным и газоподобным состоянием вещества может быть определена по распространению звука [63, 64]. На правой части рисунка 3.16 показаны сводные данные по аномальной дисперсии звука из работ [63, 64] и ссылок, приведённых в них.

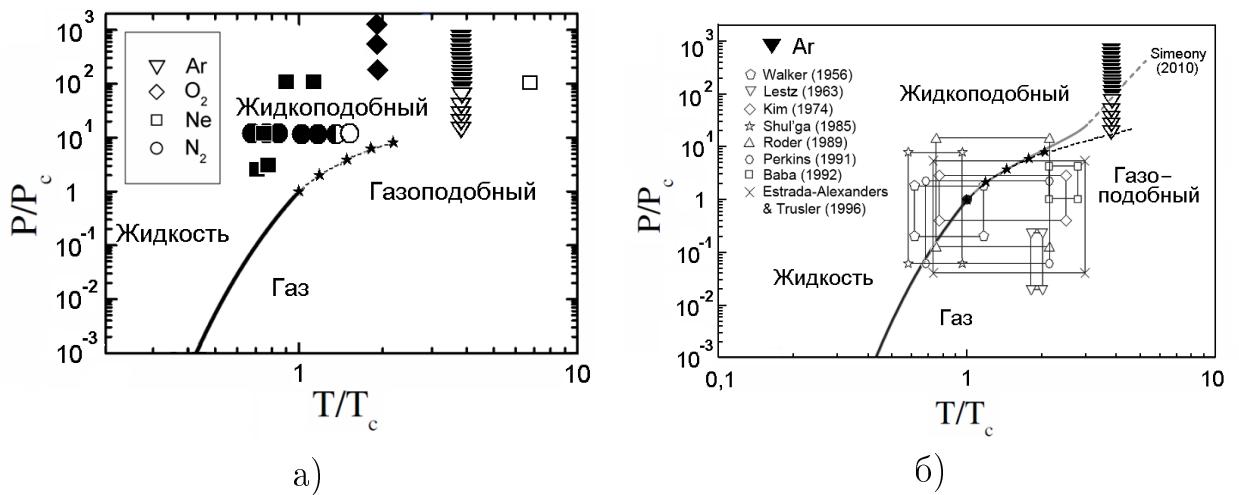


Рис. 3.16: Кривая сосуществования жидкость-пар (сплошная жирная линия) данные по аномальной дисперсии звука в неметаллических системах из работ [64], [63] и ссылок в них. Закрашенные знаки - состояния с аномальной дисперсией звука, незакрашенные знаки - состояния нормальной дисперсией звука. б - линия Видома и ее экстраполяция по работе [63]. Прямоугольники - области непосредственного измерения  $C_p$  у Ar (по работам, использованным в базе NIST [66]).

Несмотря на то, что Симеони и др. [63] считают, что линия, отделяющая состояния с разной дисперсией звука, это линия Видома (линия максимальной теплоёмкости  $C_p$ ), рассуждения, приведённые в их статье не могут считаться убедительными. Экстраполяция линии Видома, которую они предложили в своей статье, была сделана некорректно. На рисунке

3.16б приведены данные из статьи Симеони и области в которых была измерена  $C_p$  у Ar, использованная для анализа. Эти области были взяты из ссылок базы Национального института стандартов и технологии США (NIST) [66], [232]. Можно заметить, что данные по  $C_p$ , имеющиеся для больших температур и давлений, не имеют прямого экспериментального подтверждения, поэтому необходимо проводить аккуратную оценку ошибок. Ошибка в данных NIST для  $C_p$  при давлениях больше  $P > 70\text{МПа}$  составляет 3% [232]. Для получения линии Видома необходимо получить положение максимума на кривой  $C_p$ . Максимум теплоёмкости становится очень широким для больших температур, поэтому NIST даёт  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right) < 0,1 \text{ Дж}/(\text{моль}^*\text{К}^*\text{МПа})$  для температур, превышающих удвоенную критическую температуру [66] в области линии Видома. Все это приводит к относительной ошибке определения давления на линии Видома до 30% при температурах больших удвоенной критической. Несмотря на то, что на рисунке 3.16б линия Видома выглядит удовлетворительно, этого нельзя сказать про ее производную. Поэтому любая экстраполяция, которая основана только на высокотемпературных данных, как в работе [63], не кажется надёжной. Все вышесказанное не умаляет значения экспериментального результата о пропадании "быстрого звука" в веществах при низкой плотности и относится только к связи данного факта с линией Видома.

На рисунке 3.17 те же данные представлены в координатах " $T - \rho$ ". Для построения графика в этих координатах были использованы уравнения состояния из базы NIST [66]. На рисунке видно, что появление аномальной дисперсии звука связано с переходом системы в плотное состояние и изменением режима движения атомов, которое обсуждалось в данной ра-

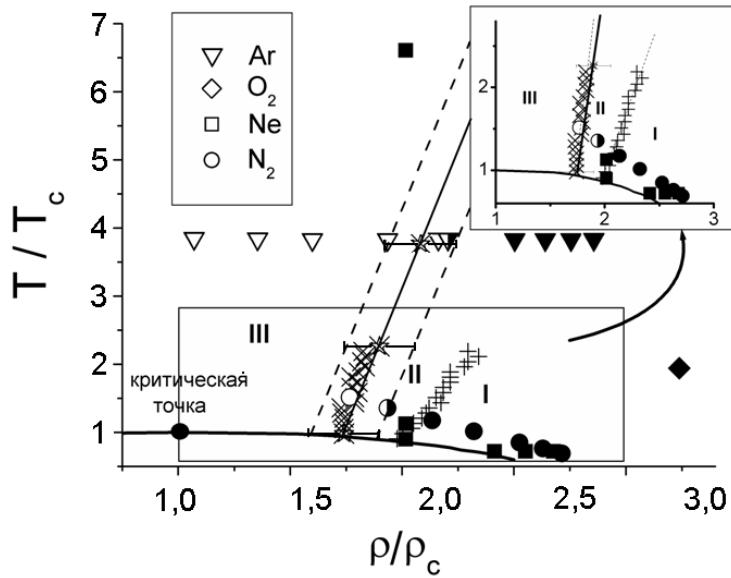


Рис. 3.17: Кривая сосуществования жидкость-пар (сплошная жирная линия) и данные по аномальной дисперсии звука в неметаллических системах из работ [64], [63] и ссылок в них. Закрашенные знаки - состояния с аномальной дисперсией звука, незакрашенные знаки - состояния нормальной дисперсией звука.

боте. На эту же особенность обратили внимание Бражкин и др. [69, 231], построившие динамическую линию для разделения этих состояний. На рисунке 3.17 собраны данные по наличию / отсутствию аномальной дисперсии звука из работ [63, 64] и линии, разделяющие области с разными режимами релаксации автокорреляционных функций, области изменения структуры моделей и линии, предложенные в работе [69].

### 3.3. Расплавы металлов

Расплавы металлов долгое время относили к простым жидкостям и использовали для их описания модели твёрдых сфер или модели с эффективным парным потенциалом. Однако появление данных о высокотемпературном поведении расплавов (вплоть до критической точки), заставило

	$T_m$ , К	$T_{cr}$ , К	$P_{cr}$ , бар	$\rho_{cr}$ , г/см <sup>3</sup>
Cs	301,6	1924	92,5	0,38
Rb	312,2	2017	124,5	0,29
Hg	234,28	1751	1673	5,8

Таблица 3.1: Температуры плавления и критические параметры металлических систем по данным работ Хенсела и др., приведены в книге [7].

взглянуть на них по-новому. Фундаментальным отличием расплавов металлов от других жидкостей является их проводимость. Еще в 1944 году Зельдовичем и Ландау [1] была высказана гипотеза о наличии фазового перехода металл - неметалл в расплавах. Проблема существования перехода металл - неметалл и его местоположения остаётся дискуссионной до сих пор. Вопрос заключается в том, происходит это в жидкой фазе или этот переход совпадает с переходом жидкость - пар? В последнее время, благодаря работам Тамуры и др. [18, 19, 233] в вопросе о положении фазового перехода металл-неметалл появилась некоторая ясность. Переход металл - неметалл в расплавах щелочных металлов и ртути происходит в жидкой фазе и сопровождается многочисленными изменениями в их свойствах. Однако у щелочных металлов и ртути (единственных металлов доступных для экспериментального изучения во всем диапазоне температур существования жидкой фазы) эти изменения различны. Температуры плавления и параметры их критического состояния для тяжёлых щелочных металлов и ртути приведены в таблице 3.1.

Существует большое число примеров немонотонного изменения свойств расплавов металлов при нагревании и расширении. Особенности были обнаружены для формы кривой равновесия жидкость - пар для Hg [58], на зависимости электрической проводимости Hg и Cs [58, 97], магнит-

ной восприимчивости [93], сдвиге Найта Cs и Hg [90, 94], распространении звука в Hg [76, 233], адиабатическом термическом коэффициенте давления Cs [75] и т.д. Несмотря на обширные экспериментальные доказательства изменения свойств и качественное понимание процесса расширения материала, нет количественных критериев оценки изменений в атомной структуре. Только современные высокоточные технологии позволили установить [16, 18] некоторые особенности в структурных свойствах: ширине и положении первого пика  $S(q)$ , в значении структурного фактора в нуле  $S(0)$  и т.д., но это является лишь указанием на происходящие изменения, но не объяснением их молекулярных причин. Таким образом, нет ясности в понимании микроскопических процессов, объясняющих весь спектр свойств этих материалов.

Нами были исследованы модели структуры, численно восстановленные по дифракционным данным для расплавов Cs, Rb, Hg, Cu, Fe, Au при различных температурах. Экспериментальные данные для Cs, Rb, Hg были получены при движении вдоль кривой равновесия жидкость - пар и охватывали весь диапазон существования жидкой фазы. Данные для Cu, Fe, Au были получены возле соответствующих температур плавления. Каждая модель предоставляла одно состояние системы и содержала от 1000 до 4000 атомов. Ссылки на использованные модели и данные эксперимента приведены в таблице 3.2. Все модели были проанализированы при помощи методики, описанной в разделе 2.2.3. Во всех моделях наблюдалась одинаковая тенденция: число искажённых симплексов увеличивалось при увеличении температуры и уменьшении плотности. Пример, показывающий изменения структуры вещества при движении вдоль кривой равновесия жидкость -

	S(q) (источник)	Модель (источник)	Диапазон температур, K	Число моделей
Cs	[73]	[77]	323 - 1923	9
Rb	[16]	[151]	373 - 1873	9
Hg	[19]	[78]	293 - 1723	5
Fe	[234]	[235]	1823 - 2033	4
Ga	[234]	[236]	293 - 1273	6
Au	[237]	[237]	1353 - 1853	4

Таблица 3.2: Данные для анализа структуры.

пар, приведён на рисунке 3.18. На нем показано несколько срезов моделей Cs, соответствующих разным температурам (плотностям). Расположение полостей показано в верхнем ряду срезов, а положение атомов - на нижнем. Самые крайние правые срезы сделаны для нагретой (случайно разупорядоченной) модели ОЦК кристалла. Из рисунка 3.18 можно увидеть, что плотная жидкость похожа на разупорядоченный кристалл, но нагретая жидкость имеет более разряженную структуру с большими объёмами межатомного пространства. Межатомные пространство рыхлой структуры состоит из значительных пустот, сравнимыми размерами с размерами атомов [100]. Это качественно следует из того, что расширение жидкости при нагреве происходит неоднородно. Значительно изменяется координационное число, а расстояния до ближайших атомов остаётся практически неизменным. Самый большой эффект наблюдается в жидких щелочных металлах [73]. В них координационное число падает с 8...10 до 3...4 при расширении вдоль кривой равновесия жидкость - пар вплоть до критической точки. Неоднородное расширение приводит к образованию при низких плотностях квазигетерогенной структуры (неоднородной на атомном уровне) и формированию жидкости с существенно изменёнными свойствами. Численным критерием для разделения плотной и рыхлой жидкости

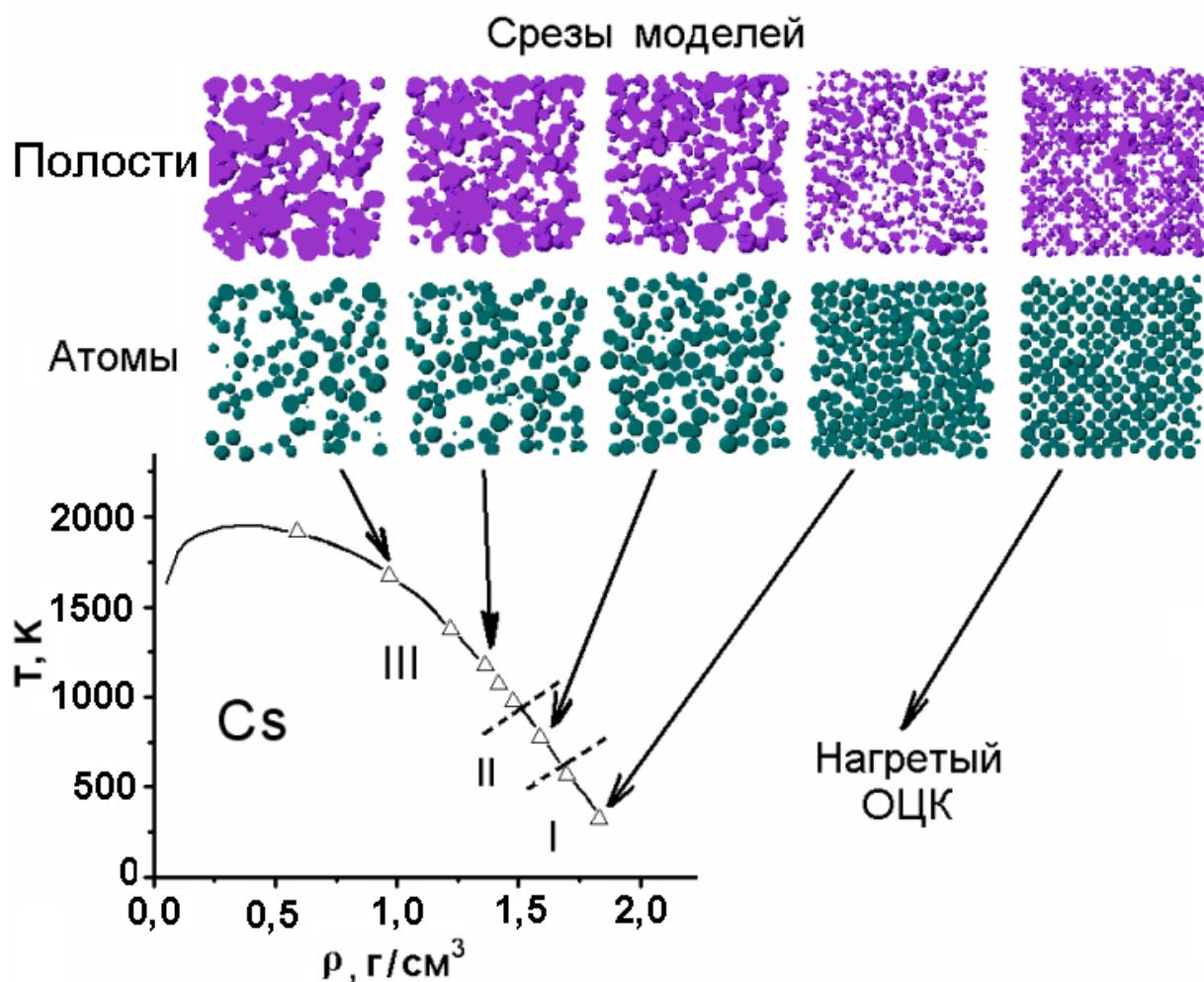


Рис. 3.18: Модели цезия, использованные в работе.

может служить наша методика анализа симплексов Делоне. Для цезия область перехода (II) и области плотной (I) и рыхлой (III) жидкости находятся вдали от критической точки и показаны на рисунке 3.18 пунктирными линиями. В таблице 3.3 приведены сводные результаты, показывающие положения переходов вблизи кривой равновесия жидкость - пар для всех указанных систем. Подробное описание процесса получения результатов дано ниже. Для Fe, Au, Ge имеются экспериментальные данные не для всех температур существования жидкой фазы, поэтому область перехода может быть найдена при помощи экстраполяции.

	Критическая точка		I - II		II - III	
	T, K	$\rho$ , г·см $^{-3}$	T, K	$\rho$ , г·см $^{-3}$	T, K	$\rho$ , г·см $^{-3}$
Cs	1924	0.38	590	1.66	950	1.46
Rb	2017	0.29	820	1.32	1235	1.12
Hg	1751	5.8	1185	11.21	1680	9.17
Fe	-	-	2150*	-	2400*	-
Ga	-	-	1300	-	1700*	-
Au	-	-	1945*	-	2100*	-

Таблица 3.3: Границы областей с различной атомной структурой вдоль кривой равновесия жидкость- пар. (\* - данные экстраполяции).

### 3.3.1. Железо, Галлий, Золото

Расплавы железа, галлия, золота были изучены в связи с доступностью данных высокотемпературного дифракционного эксперимента для построения моделей. Однако данные экспериментов для этих материалов охватывают лишь небольшую часть области существования жидкой фазы. Высокотемпературная жидкость для этих материалов практически не исследована, т.к. они имеют критические температуры существенно выше 3000 K.

Для железа были построены 4 модели по экспериментальным данным [234] вблизи температуры плавления. Для моделей железа при температурах 1833, 1873, 1923 и 2023 K исследовались многогранники Вороного и симплексы Делоне. На рис. 3.19 представлены изменения параметров многогранников Вороного при повышении температуры расплава железа. Можно отметить постепенное увеличение среднего объёма, приходящегося на атом, и изменение коэффициента сферичности. Коэффициент сферичности вычисляется как отношение объёма многогранника к объёму соответствующей описанной сферы, т.е. он является критерием близости мно-

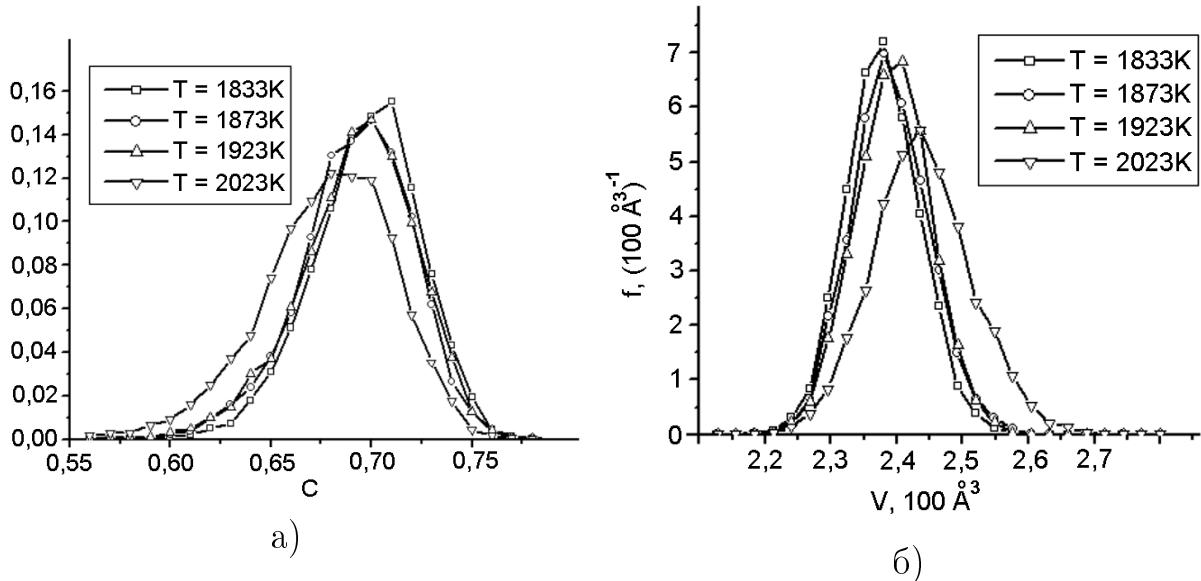


Рис. 3.19: Распределение многогранников Вороного в моделях расплава железа при различных температурах. а - распределение по значению коэффициента сферичности. б - распределение по значению объёма.

многогранника по форме к сфере. Данный коэффициент может служить мерой правильности многогранника лишь отчасти, например потому что для правильного тетраэдра и куба он разный. Значительное изменение распределения многогранников по объёму между температурами 1923 и 2023 К, и появление многогранников с малыми коэффициентами сферичности при этих же температурах говорит о том, что при этих температурах наблюдается ощутимое изменение геометрии взаимного расположения атомов.

Распределение симплексов Делоне по значению мер  $T$  и  $O$ , предложенных Н. Н. Медведевым с коллегами [37] и упоминавшихся в разделе 2.2.3, показаны на рис. 3.20. Вертикальными линиями показана условная граница правильных симплексов (коэффициент тетраэдричности  $T < 0,018$ , коэффициент октаэдричности  $O < 0,03$ ). Она определяется по симплексам, присутствующим в немного деформированных плотноупакованных кристаллах [37]. По результатам, представленным на графике, можно

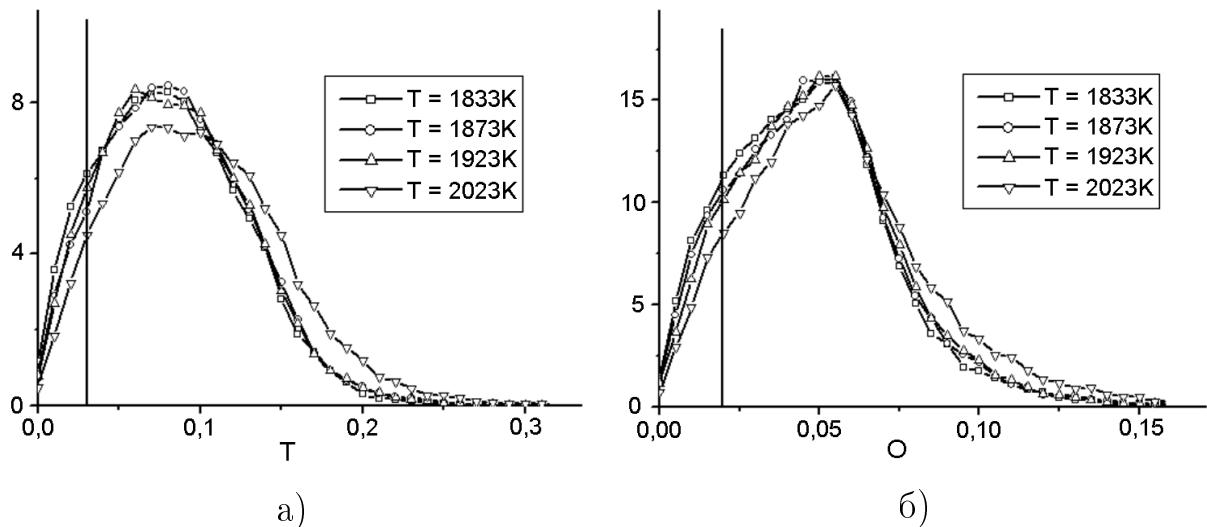


Рис. 3.20: а - распределение симплексов Делоне по значению меры октаэдричности в моделях расплава железа при различных температурах. б - распределение симплексов Делоне по значению меры тетраэдричности в моделях расплава железа при различных температурах.

отметить незначительные изменения в диапазоне температур 1833 - 1923 К и заметное снижение доли правильных тетраэдров в интервале температур 1923 - 2023 К. Зависимость октаэдричности от температуры менее наглядна, но на ней так же проявляются незначительные изменения при температурах 1833 - 1923 К, которые становятся более заметны при температурах 1923 - 2023 К.

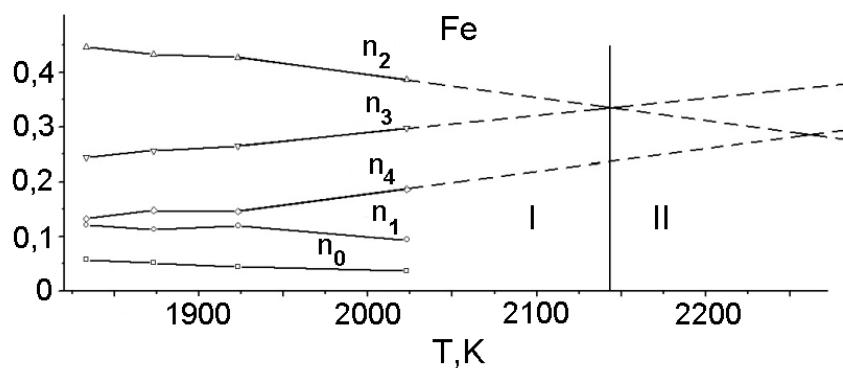


Рис. 3.21: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей железа. Пунктирные линии - экстраполяция. Линия - граница области плотной жидкости (I).

Изменение доли симплициальных полостей разных типов представ-

лено на рис. 3.21. Можно заключить, что расплав железа вблизи температуры плавления обладает плотной структурой, с доминирующим числом симплексов типа 2. Их доля составляет порядка 45%, что свойственно структурам с плотной упаковкой (в идеальных кристаллах ГЦК и ГПУ это 66%). При повышении температуры доля симплексов типа 2 падает до 40%, а доля симплексов типа 3 и 4, характерных для рыхлых структур, растёт и достигает соответственно 29% и 19% около температуры 2023 К. Границы областей изменения структуры можно найти экстраполяцией (рисунок 3.21), однако такая оценка является довольно грубою.

Для золота не было найдено особенностей изменения структуры в исследуемом диапазоне температур / плотностей. Характер изменения структуры очень напоминает изменения в расплаве железа. Зависимость параметров  $n_i$  от температуры расплава Au показана на рисунке 3.22

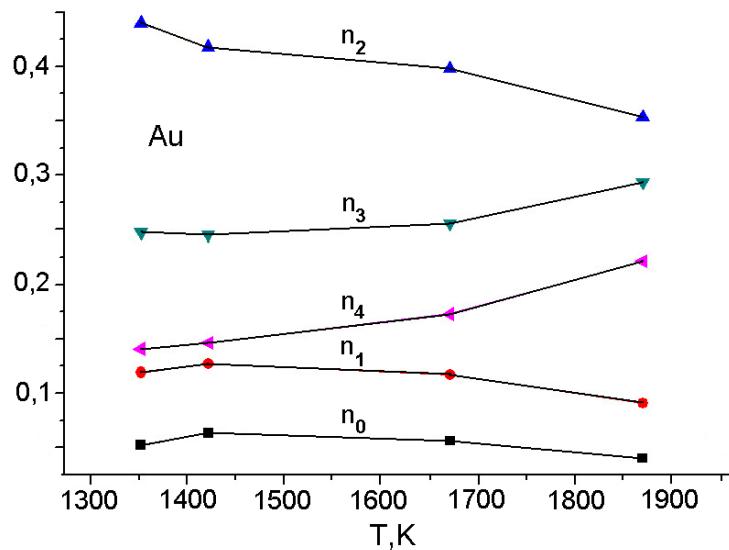


Рис. 3.22: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей золота.

Интересным объектом с точки зрения структурных превращений является Ga. Это один из немногих элементов, у которого при плавлении увеличивается плотность. В твёрдом состоянии Ga образует псевдотетра-

гональную решётку со значительными пустотами, атомы в которой связаны ковалентными связями. При плавлении ковалентные связи разрушаются, и атомы уплотняются, образуя плотную жидкость.

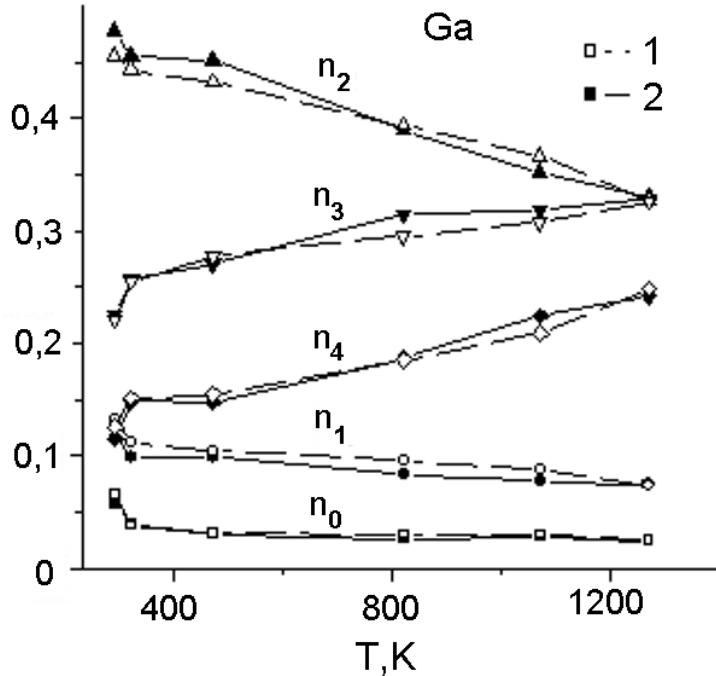


Рис. 3.23: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей галлия. Крайняя левая точка ( $T = 290$  К) - переохлаждённая жидкость.

Экспериментально найдено, что переохлаждённый Ga достаточно устойчив. Из рисунка 3.23 видно, что галлий около температуры плавления ( $T = 323$  К) имеет структуру жидкости с большим числом плотных фрагментов (преобладают симплексы типа 2). Так же велико число симплексов типа 0 и 1, которые являются почти правильными тетраэдрами. При переохлаждении ( $T = 290$  К) их число становится ещё больше. Увеличение доли правильных симплексов при переохлаждении препятствует процессу кристаллизации, т.к. необходима перестройка структуры в рыхлую кристаллическую структуру Ga. Интересной особенностью изменения структуры Fe, Au, Ga является наличие участков с малым наклоном графи-

ков, где соотношение величин  $n_i$  практически не изменяется. Это говорит о том, что в данном температурном интервале изменяется только масштаб структуры, при этом пространственное расположение атомов изменяется мало.

### 3.3.2. Щелочные металлы

На рис. 3.24 показаны зависимости параметров симплексов от температуры для расплава цезия и рубидия. Области I, II, III, с разной геометрической структурой обозначены на рисунке соответствующими индексами. Т.к. эксперименты проводились вблизи кривой равновесия жидкость - пар, то плотность системы изменялась вместе с температурой. Для лучшего понимания положения границ областей с разной структурой на рисунках 3.24 б, г приведены также данные в координатах  $T - \rho$ .

Небольшое число параметров, использующееся для описания системы симплициальных полостей, позволяет сравнивать модели, полученные различными способами. На рисунке 3.24а приведены значения параметров для моделей Cs, полученных методами Шоммерса и Обратного Монте-Карло в работе [197]. Можно отметить хорошее совпадение значений параметров моделей для температур больших 600 К. Небольшие отклонения в результатах можно объяснить небольшими размерами моделей (1000 и 4000 атомов), что отражается на величине статистической ошибки. При температуре 293 К наблюдается существенное отличие параметров моделей, полученных методами Шоммерса и обратного Монте-Карло. В модели, полученной методом обратного Монте-Карло, больше доля фрагментов, имеющих структуру близкую к плотноупакованной, а методе Шоммерса - меньше. Данное

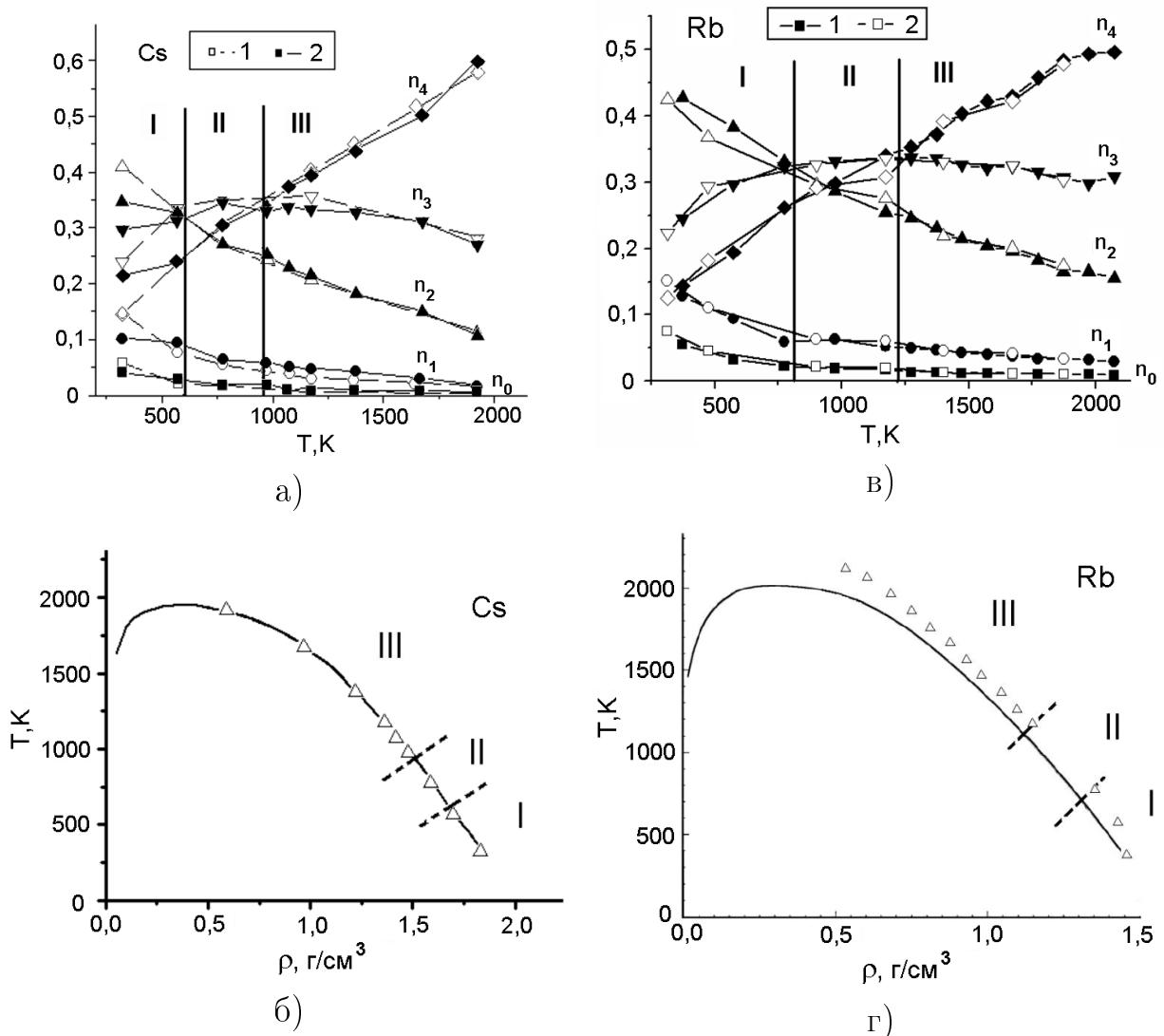


Рис. 3.24: а - параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей цезия: 1 - метод обратного Монте-Карло; 2 - метод Шоммерса; б - те же данные на фазовой диаграмме. в - параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей рубидия: 1 - метод Шоммерса; 2 - метод Ab-initio; г - те же данные на фазовой диаграмме. Точки - состояния системы для которых построены модели. Линии - границы областей с разной структурой. Точки - состояния системы для которых построены модели. Линии - границы областей с разной структурой.

различие связано с недостаточной точностью совпадения одной из моделей с экспериментальными данными, что не заметно при сравнении парных корреляционных функций [197].

На рисунке 3.24в проведено сравнение данных, построенных методами Шоммерса и методом первопринципной молекулярной динамики для рубидия. Параметры моделей совпадают практически полностью несмотря на сравнительно малое число атомов, использованное при первопринципном моделировании (200 атомов).

Установлено [71], что для жидких щелочных металлов справедлив закон подобия, т.е. их свойства схожи при рассмотрении в приведённых координатах:  $(T_c - T)/T_c$  и  $(\rho_c - \rho)/\rho_c$ . Индексы "c" обозначают параметры критической точки. В нашем случае модели цезия и рубидия тоже имеют совпадающие структуры (во всяком случае по предложенным критериям) и переходы от плотной жидкости к рыхлой в относительных координатах для них совпадают, что видно из сравнения рисунков 3.24б и г.

Вещество в состояниях, относящихся к различным типам внутренней структуры, демонстрирует различные свойства. В частности на температурных зависимостях ряда свойств в области изменения атомной структуры наблюдаются особенности. Это наиболее сильно проявляется в расплавах металлов, т.к. электронная подсистема в металле непосредственно связана с атомной, что усиливает изменения различных свойств. Наиболее интересные результаты были зафиксированы для электрических и магнитных свойств металлов, обсуждающихся в 4 главе. Аномалии (скачки, перегибы на зависимостях) для атомных свойств щелочных металлов не столь очевидны, поэтому сообщения о них стали появляться относительно недавно. Единственная работа, в которой указывается на особенности адиабатического термического коэффициента давления Cs при 590 K, это [75]. Данные из этой работы приведены на рисунке 3.25.

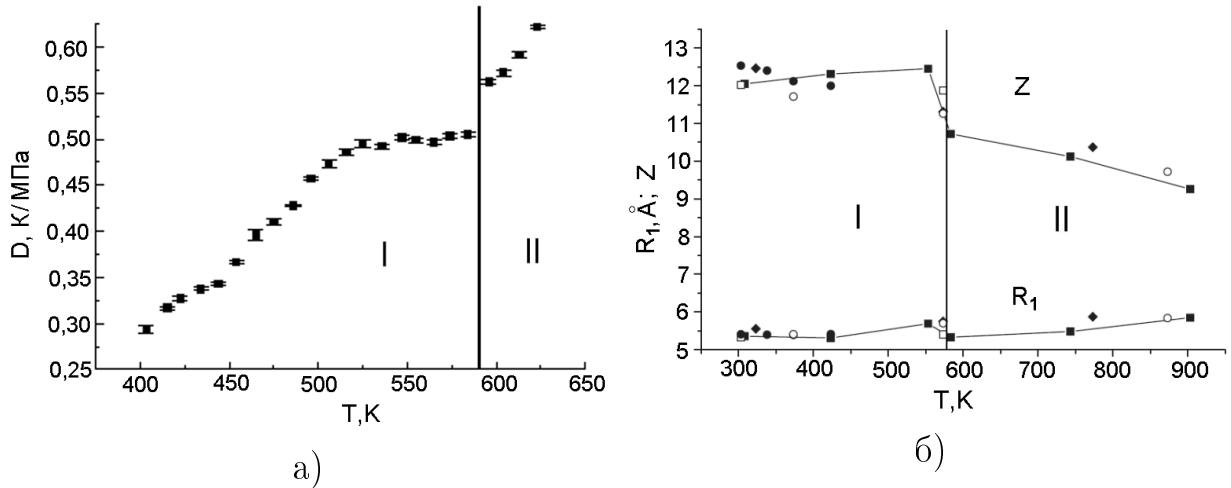


Рис. 3.25: а - адиабатический термический коэффициент давления Cs; б - изменение координационного числа ( $Z$ ) и положения первого пика ПКФ ( $R_1$ ) [75]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой.

Высокоточные эксперименты по рассеянию синхротронного излучения и нейтронов показывают [18], что изменение координационного числа и расстояние до первой координационной сферы тоже меняются немонотонно (рисунок 3.26), также немонотонно ведёт себя значение  $S(0)$ , пропорциональное флуктуациям плотности, и корреляционная длина  $\xi$ , вычисленная из соотношения Орнштейна - Цернике  $S(k) = S(0)/(1 + \xi^2 k^2)$  [14].

### 3.3.3. Ртуть

Ртуть представляет второй класс металлов, которые исследованы во всем диапазоне температур существования жидкой фазы. Различия свойств жидкой ртути и щелочных металлов настолько существенны, что до сих пор не удается представить единую теорию изменения свойств жидких металлов.

Для построения моделей ртути были использованные более ранние данные (в сравнении со щелочными металлами), поэтому количество экс-

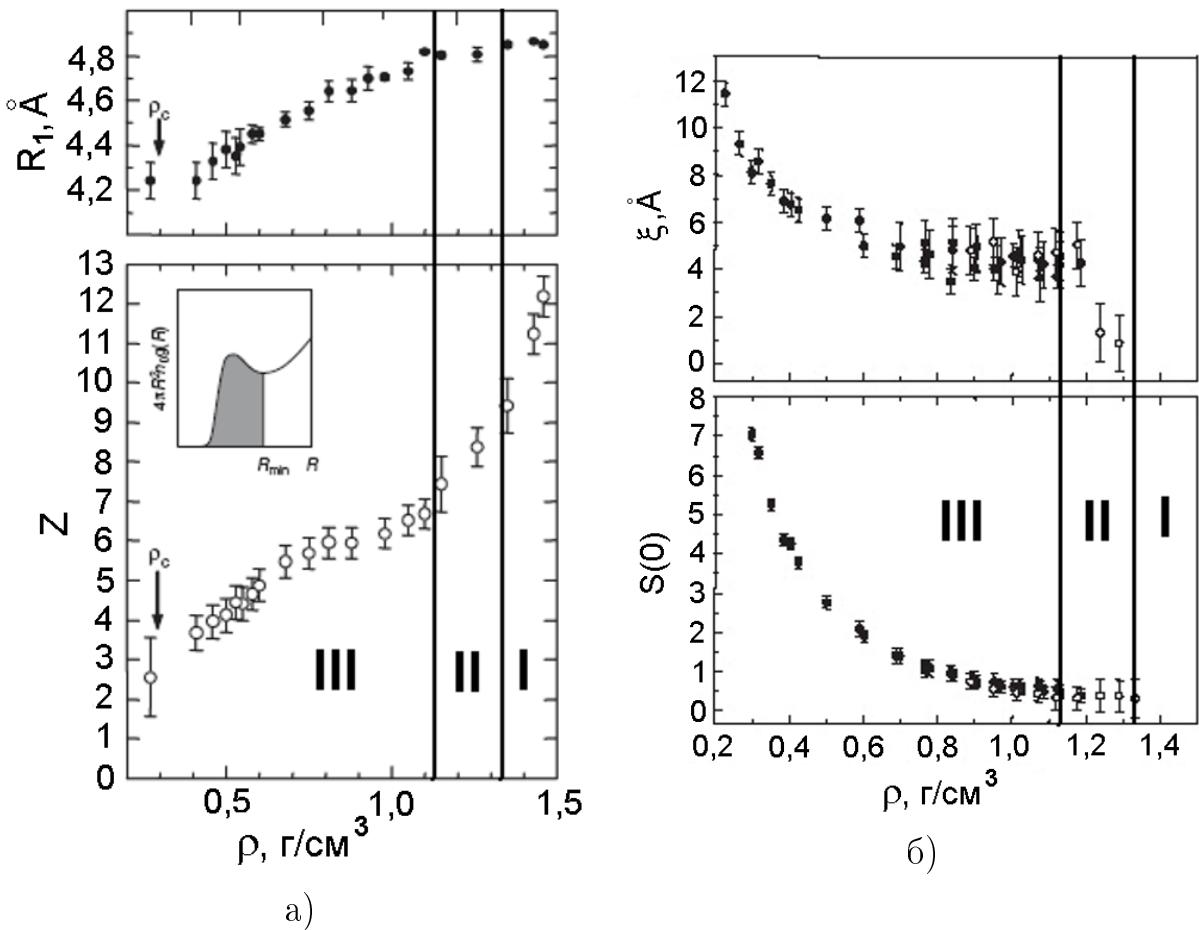


Рис. 3.26: а - положение первого пика парной корреляционной функции ( $R_1$ ) и координационное число ( $Z$ ); б - корреляционная длина ( $\xi$ ) и флюктуация плотности ( $S(0)$ ) для рубидия. Данные взяты из работы [18]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой.

периментальных точек на графике существенно меньше. На рисунке 3.27 приведены зависимости параметров  $n_i$  от температуры и положение границ областей с разной структурой на фазовой диаграмме. Положение отмеченных границ, имеет небольшую точность из-за малого количества данных. Несмотря на это, можно отметить, что для ртути рыхлая структура образуется существенно ближе к критической точке, чем у щелочных металлов. Т.е. структура ртути остаётся плотной практически во всем диапазоне существования жидкой фазы.

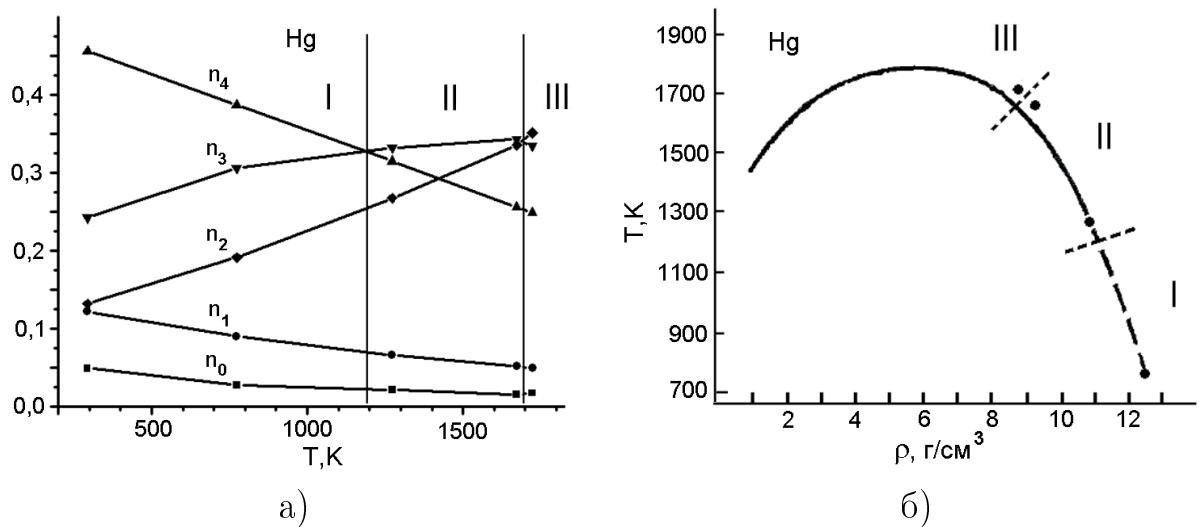


Рис. 3.27: а - параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры для моделей ртути; б - те же данные на фазовой диаграмме. Точки - состояния системы для которых построены модели. Линии - границы областей с разной структурой.

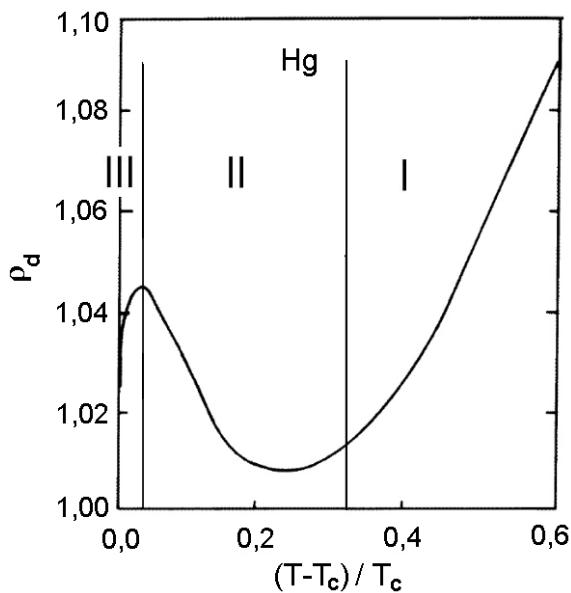


Рис. 3.28: Плотность в точках, находящихся на средней линии купола расслоения для ртути [72].

Различие в форме кривых бинодали для ртути, щелочных металлов и газов (системы Леннард-Джонса) уже упоминалось в первой главе. Форма купола расслоения для ртути имеет особенности, не наблюдающиеся у щелочных металлов (см. раздел 1.4.2). На рисунке 3.28 показано значение плотности в точках, находящихся на средней линии купола расслоения.

Данное поведение отражает существенные изменения в жидкой ртути, по видимому связанные с изменениями в межатомных связях в сильно нагретом состоянии. Особенности формы купола расслоения неплохо согласуются с положения областей с различной внутренней структурой, границы которых приведены на рисунке 3.28.

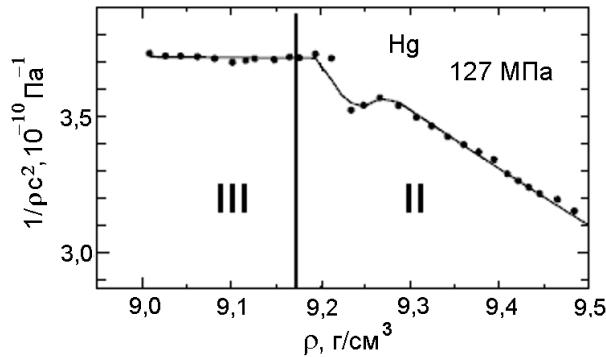


Рис. 3.29: Адиабатическая сжимаемость, полученная по скорости звука в Hg [76]. Показаны области с разной структурой.

При сравнении экспериментов по измерению скорости звука в ртути и обработки данных по неупругому рассеянию нейтронов Ишикава и др. [233] обнаружили, что в областях I и II присутствует аномальная дисперсия звука, имеющая максимум вблизи плотности 9 г/см<sup>3</sup>, которая резко снижается практически до 0 при меньших плотностях. Это хорошо согласуется с исчезновением аномальной положительной дисперсии звука в непроводящих системах, рассмотренных в разделе 3.2.3. Измерения скорости ультразвука позволили установить ещё одну особенность в ртути вблизи плотности 9 г/см<sup>3</sup>. На рисунке 3.29 показана адиабатическая сжимаемость, полученная по скорости звука. По мнению авторов, особенность на этой зависимости показывает, что данный переход, который связывают с переходом металл – неметалл, является фазовым переходом. Можно добавить, что появление

ние указанной особенности связано с формированием рыхлой структуры жидкости.

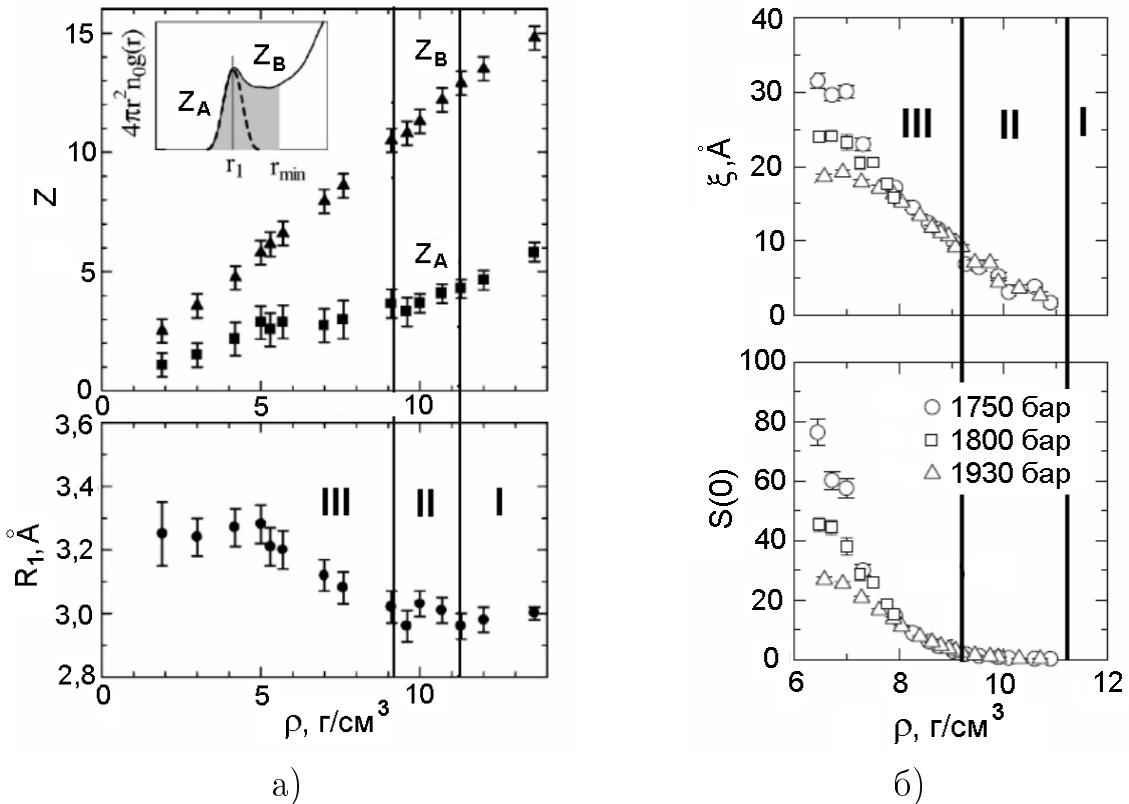


Рис. 3.30: а - координационное число ( $Z$ ) и положение первого пика парной корреляционной функции( $R_1$ ), б - флуктуация плотности ( $S(0)$ ) и корреляционная длина ( $\xi$ ) для ртути. Данные взяты из работ [238, 239]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой.

Недавно Иню и др. [238, 239] обнаружили, что переход металл-неметалл в расплаве ртути сопровождается флуктуациями атомной структуры на средних расстояниях при плотности  $\rho \approx 9.2 \text{ g/cm}^3$ . Данные, подтверждающие это заключение приведены на графиках рисунка 3.30. Можно заметить, что в точке  $\rho = 9 \text{ г/cm}^3$ , которая указывается, как точка перехода металл - неметалл, в зависимости положения первого пика парной корреляционной функции от плотности имеются незначительные перегибы. В этой же точке начинается заметный рост флуктуаций атомной плотности,

которые пропорциональны  $S(0)$ . Таким образом и для ртути и для щелочных металлов (см. рис. 3.26) область рыхлой геометрической структуры (область III) соответствует системе с существенными атомными флюктуациями.

## Выводы

Для веществ разного сорта, представляющих простые жидкости, были исследованы геометрическая и динамическая атомные структуры при различных термодинамических условиях. Изменение геометрической структуры при изменении плотности для моделей твердых сфер, моделей с потенциалом Ленард-Джонса и моделей металлов показывают не только сходные тенденции, но и одинаковые численные значения параметров, что может служить критерием их сравнения. Все системы при нагревании / расширении проходят одинаковую последовательность структурных состояний, однако термодинамические условия существования той или иной структуры у определённого вещества могут различаться. В простых жидкостях переход от плотной жидкости к рыхлой связан с упаковкой атомных остовов и проявляется при плотностях упаковки твёрдых сфер  $0,3 \pm 0,05$ . Для систем с модельными и реалистичными потенциалами этот переход расположен в жидкостной и флюидной (сверхкритической) части фазовой диаграммы. Изменение структуры жидкости сопровождается изменением типа коллективного движения атомов и может наблюдаться в прецизионных экспериментах по изучению распространения звука и сжимаемости вещества.

По результатам моделирования на фазовой диаграмме простых си-

stem выделено 3 области:

- Область плотной текучей фазы (жидкости или флюида) для которой основную роль играют отталкивательные взаимодействия атомных остовов. В этой области основным параметром, определяющим состояние системы, является плотность. Влияние температуры сводится к незначительному изменению эффективного размера атомов, что было показано для жидкости Леннард-Джонса. Простые жидкости и флюиды в этой области удовлетворительно описываются моделью твёрдых сфер и для них наблюдается аномальная дисперсия звука.
- Область рыхлой текучей фазы (газа, жидкости или флюида). Для данной области становятся существенны флуктуации плотности, т.е. жидкость становится квазигетерогенной на молекулярном уровне (локальное окружение атомов перестаёт быть симметричным). Это приводит к возрастанию роли притягивающей части межатомного взаимодействия. Движение отдельных атомов в таких веществах имеет преимущественно диффузионный характер, т.е. коллективные эффекты движения атомов плохо выражены. Не наблюдается аномальная дисперсия звука, присущая плотным веществам.
- Переходная область, которая, по-видимому, ближе по свойствам к области плотной фазы, т.к. большинство обнаруженных изменений находится на границе данной области с рыхлыми системами. Не исключено, что более детальные исследования и повышение точности используемых методов приведут коллапсу и вырождению этой области в одну линию.

## 4. Электронные свойства металлических расплавов при высоких температурах

Системы, рассмотренные в предыдущей главе, являются примерами "простых жидкостей", однако и в их структуре можно указать особенности изменения геометрической и динамической структур. Данные особенности усиливаются при переходе от систем с неизменным парным потенциалом (твёрдых сфер, Леннард-Джонса) к металлическим системам, потенциалы межатомного взаимодействия в которых меняются с изменением плотности. Усиление особенностей можно увидеть из появления аномалий на температурных зависимостях многих свойств расплавов металлов. Причиной этого является сильная взаимосвязь электронной и атомной подсистем в металлах, которая приводит к появлению фазового перехода металл-неметалл при их нагревании и расширении [18]. Кроме появления особенностей на температурных зависимостях свойств, влияние электронной подсистемы приводит к нарушению закона соответственных состояний [72,157] и появлению индивидуальности разных металлов в области высоких температур.

При работе с металлами вблизи температуры плавления было найдено, что электронные свойства большинства из них не сильно изменяются при переходе их твёрдого состояния в жидкое [7], т.е. энергетический спектр электронов не претерпевает значительных изменений несмотря на неупорядоченность расположения атомов в жидкости.

рядоченное расположение атомных центров. Это позволило для вычисления электронных свойств применять к расплавам металлов наработанные методики зонной теории твёрдого тела, использовать приближение свободных электронов и считать все жидкые металлы подобными друг другу [7]. Однако при увеличении температуры и понижении плотности электронная структура материала существенно меняется. При переводе металла из жидкого в газообразное состояние по пути огибающем критическую точку проводящий металл превращается в диэлектрический пар, т.е. наблюдается переход металл-неметалл [7]. В соответствии с периодической системой Д. И. Менделеева, пары каждого металла имеют индивидуальное электронное строение атомов, что должно приводить к расхождению свойств металлических систем по мере движения в область меньших плотностей вдоль кривой равновесия жидкость-пар. Можно ожидать наличие классов металлов, проявляющих сходные свойства (например щелочные металлы, атомы которых имеют единственный электрон на внешней оболочке), но не более. Благодаря экспериментальным работам японских учёных [16, 18, 19] удалось значительно продвинуться в изучении, структуры и свойств щелочных металлов и ртути при высоких температурах. Однако полученные данные свидетельствуют о принципиальном различии механизма перехода в непроводящее состояние у этих классов металлов. Попытка объяснения совокупности изменений в электронной и атомной структуре различных металлов при нагревании будет сделана в данной главе.

#### **4.1. Моделирование методом ЛМТО-рекурсии. Результаты для железа**

Моделирование электронной структуры некристаллических материалов требует большого количества вычислений, которые связаны с необходимостью самосогласования атомной и электронной подсистем (решение электронной задачи, уточнение межатомных сил, пересчёт атомной структуры и т.д.). Идеи, а также основы данных методов рассматривались в главе 2. Кроме того, большинство методов нахождения электронной структуры используют теорию функционала плотности [240], что приводит к необходимости проводить самосогласование ещё раз в рамках вычисления электронной структуры. Процедура самосогласования электронной подсистемы очень трудоёмкая, поэтому в полноценных расчётах используются модели, содержащие 100-200 атомов. Примерами являются методы присоединённых плоских волн, линейных маффин-тин орбиталей, метод Кара-Паринелло, реализованные в пакетах Siesta [241], TB-LMTO [242], PWSCF [243] и др.

Другая группа методов пытается обойти необходимость самосогласования электронной подсистемы через использование полуэмпирических потенциалов взаимодействия электрона и атомного остова. Такие методы имеют высокую производительность, но они менее точны и универсальны. На качество результата может влиять, например, разное локальное расположение атомов в системе, которое обычно не учитывается. Для неупорядоченных систем сочетание скорости вычислений и точности является основным критерием выбора вычислительной схемы. У расплавов металлов, находящихся при высоких температурах и низких плотностях, ключе-

вой особенностью является возникновение существенных флуктуаций локальной плотности, приводящих к изменению электронной структуры, и неприменимость приближения свободных электронов. Указанные свойства ограничивают минимальное число атомов в модели (для учёта флуктуаций плотности) и точность методов вычисления электронной структуры (для корректного описания возможной локализации электронов).

Статистика многогранников Вороного в расплаве цезия показала [197], что для описания геометрических особенностей атомной структуры в случае систем низкой плотности, размер моделей должен составлять порядка нескольких тысяч атомов. Это позволяет исключить влияние периодических граничных условий и получить приемлемую надёжность результатов. Однако для систем, состоящих из нескольких тысяч атомов, самосогласование электронной структуры в полном объёме невозможно в силу ограниченной производительности компьютеров. По этой причине встаёт задача приближенного достижения самосогласования на основе результатов самосогласованных расчётов небольших систем. Один из способов реализации этой идеи заключается в использовании методов Линейных Маффин-Тин Орбиталей (ЛМТО) [244] и рекурсии [245]. Комбинация методов ЛМТО и рекурсии была предложена и использована в работах [246, 247] и модифицирована нами [200, 248] для вычисления электронной структуры и свойств различных металлов в широком диапазоне температур.

#### 4.1.1. Схема метода

Реализация идеи проведения вычислений в нескольких этапов с разным уровнем строгости отражена на схеме 4.1. На основе эксперименталь-

ных данных по структуре (1) строятся атомные модели двух размеров (2), содержащие несколько тысяч (3), и несколько десятков (4) атомов. Использование экспериментальных данных об атомной структуре решает задачу поиска равновесной атомной конфигурации, т.к. атомная подсистема уже имеет "правильную", т.е. соответствующую эксперименту, структуру. Малая модель используется для получения самосогласованной электронной структуры и параметров гамильтониана (6), которые после соответствующего аналитического описания (7), позволяют построить гамильтониан большой системы (8). Электронная структура и свойства модели с полученным гамильтонианом находятся методом рекурсии (9).  
 10 Электронные свойства

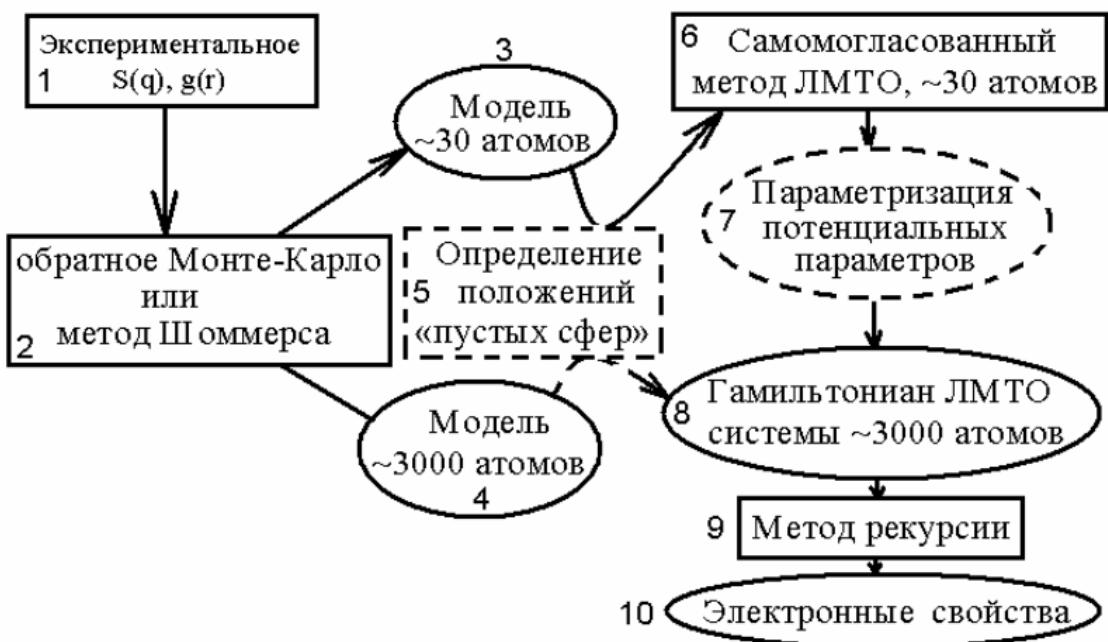


Рис. 4.1: Схема использования метода ЛМТО- рекурсии для вычисления электропроводности расплавов при различных температурах. Цифры - последовательность вычислений.

Для каждого термодинамического состояния строится отдельная атомная модель, соответствующая экспериментальной функции радиального распределения (описание моделей дано в таблице 3.2). Для расплава

железа сравнение экспериментальной и модельной парных корреляционных функций для большой системы приведены на рисунке 4.2. Описание методов получения атомных моделей приведены в главе 2, а анализ их атомной структуры дан в разделе 3.3.

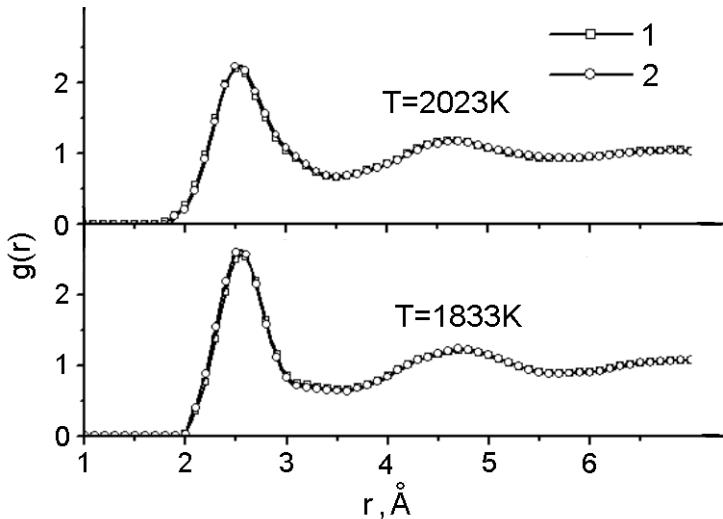


Рис. 4.2: Парные корреляционные функции железа для температур 1833К, 2033К: 1 - данные эксперимента, 2 - результаты моделирования.

Как было сказано ранее, одним из ключевых моментов моделирования было использование метода ЛМТО, основанного на построении гамильтониана сильной связи в координатном пространстве. Компьютерная эффективность метода достигается за счет использования приближения атомных сфер [249]. Оно заключается в разбиении пространства на слабо перекрывающиеся области со сферическим одноэлектронным потенциалом с центрами в местах расположения атомов (маффин-тин или МТ сферы). При этом исключается из рассмотрения межатомная область сложной формы, что приводит к существенному ускорению вычислений. Построение маффин-тин потенциала при известном расположении атомных центров для систем с произвольной упаковкой сводится к задаче наход-

дения сферических потенциалов с перекрытием менее 35% и суммарным объёмом равным объёму системы. Для неупорядоченных систем с рыхлой упаковкой эта задача решается путём выделения в межатомном пространстве расплата областей сферически симметричного слабого потенциала - пустых сфер [249]. Систематизировать поиск пустых сфер в неупорядоченных структурах позволяет метод пустого шара Делоне, который обсуждался в разделе 2.2.3 диссертации. Более того, с помощью этого метода можно находить пустые сферы оптимальным образом за счёт использования пустот наибольшего размера [200].

В методе ЛМТО разбиение всего пространства на сферически симметричные области позволяет получить простые выражения для матричных элементов одноэлектронного гамильтониана:

$$H_{iL,jL'} = (C_{iL} - E_{\nu iL})\delta_{ij}\delta_{LL'} + (\Delta_{iL})^{1/2}S_{iL,jL'}^{\alpha}(\Delta_{jL'})^{1/2}, \quad (4.1)$$

где  $C_{iL}, E_{\nu iL}, \Delta_{iL}$  - потенциальные параметры, а  $S_{iL,jL'}^{\alpha}$  - структурные константы. Индексы  $i, j$  указывают на пространственное расположение орбитали (номер атома),  $L, L'$  - индекс атомной орбитали на данном узле. Структурные константы содержат зависимость гамильтониана от геометрического расположения атомов и вычисляются один раз, а потенциальные параметры описывают форму маффин-тин потенциала у каждого атома и находятся самосогласованно при решении уравнения Шредингера. Такая форма гамильтониана позволяет максимально приблизить вид базисных функций к волновым функциям системы, что позволяет ограничиться базисом небольшого размера. Для получения короткодействующего гамиль-

тониана используют экранированные структурные константы [244]:

$$S^\alpha = \alpha^{-1} [(1 - \alpha S^0) - 1] = \alpha^{-1}(\alpha^{-1} - \alpha S^0)^{-1} - \alpha^{-1}, \quad (4.2)$$

где  $\alpha$  - параметр экранирования, а  $S^0$  - матрица канонических структурных констант.

Одним из достоинств метода является то, что гамильтониан системы состоит из двух частей, которые вычисляются независимо. Например для топологически неупорядоченных систем можно точно найти структурно зависимую часть гамильтониана (структурные константы) и воспользоваться некоторым разумным приближением для потенциальных параметров. Это приближение лучше имеющихся полуэмпирических способов расчёта электронной структуры жидкости, так как в нем точно учитывается локальное окружение каждого атома, а также реальная форма потенциала.

Для вычислений по методу ЛМТО использовалась модель, состоящая из 30 - 50 атомов с периодическими граничными условиями (суперячейка). Расположение атомов в суперячейке подбиралось так же, как и для большей модели, по соответствующим экспериментальным данным. Для вычисления электронной структуры был использован скалярно-релятивистский вариант метода ЛМТО в приближении атомных сфер. Вычисления проводились с помощью программы TB-LMTO-47 [244]. Плотность электронных состояний вычислялась непосредственным интегрированием по зоне Бриллюэна. Плотность электронных состояний, получающаяся в системе с небольшим числом атомов, является зашумленной из-за дискретности получающегося энергетического спектра. Для определения гладких кривых проводилось сглаживание имеющихся пиков функциями Гаусса. Это приво-

дило к подавлению осцилляций и выделению относительно гладких кривых плотности электронных состояний. Ширина функций Гаусса подбирается из условия сохранения требуемой (0,1 - 0,2 эВ) точности и обеспечения гладкости кривой. В нашем случае она составляла 0,095 эВ. В заключение проводилось усреднение плотности электронных состояний по всем атомам в ячейке. Полученная плотность электронных состояний железа приведены на рис. 4.3

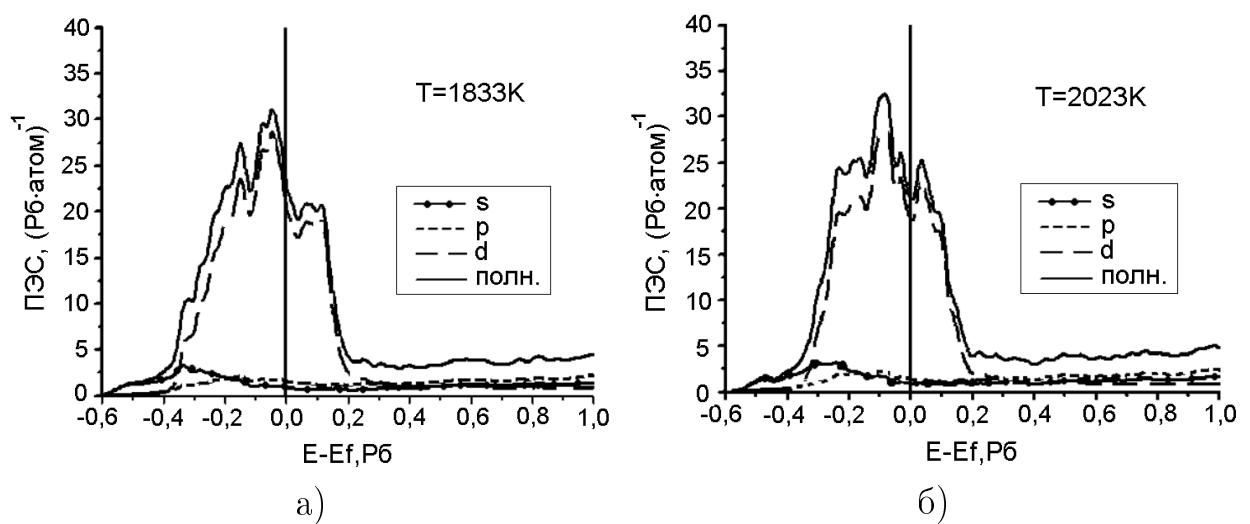


Рис. 4.3: Плотности электронных состояний железа, вычисленные методом ЛМТО для суперячейки. а) - температура 1833К, б) - температура 2023К. Вертикальной линией показана энергия Ферми.

#### 4.1.2. Потенциальные параметры модельного гамильтониана

Для построения маффин-тин потенциала большой модели необходимо использование атомных радиусов различного размера, поэтому после полного самосогласования гамильтониана в методе суперячейки была изучена зависимость самосогласованных потенциальных параметров атомов и пустых сфер от радиуса МТ сфер. Полученные результаты для  $s$ ,  $p$  и  $d$  орбиталей приведены на рисунке 4.4. Явная зависимость параметров от ло-

кальной плотности, описанная в работе [244], учитывалась аналитически. Эта зависимость имеет вид:  $\Delta = \Delta^*(R_{MT}) \cdot \left( \frac{R_{MT}}{\omega_{WS}} \right)$ , где  $\Delta$  - потенциальный параметр, входящий в гамильтониан 4.1,  $\Delta^*$  - его аналог, не зависящий от локального масштаба структуры,  $R_{MT}$  - радиус МТ сферы,  $\omega_{WS}$  - радиус сферы Вигнера - Зейтца. Согласно рисункам 4.4, самосогласованные потенциальные параметры практически не зависят от локального окружения атома и температуры и могут быть хорошо аппроксимированы формулой, содержащей единственный параметр - радиус маффин-тин сферы. Это позволяет использовать приближенные значения потенциальных параметров гамильтониана для несамосогласованных расчётов в больших моделях.

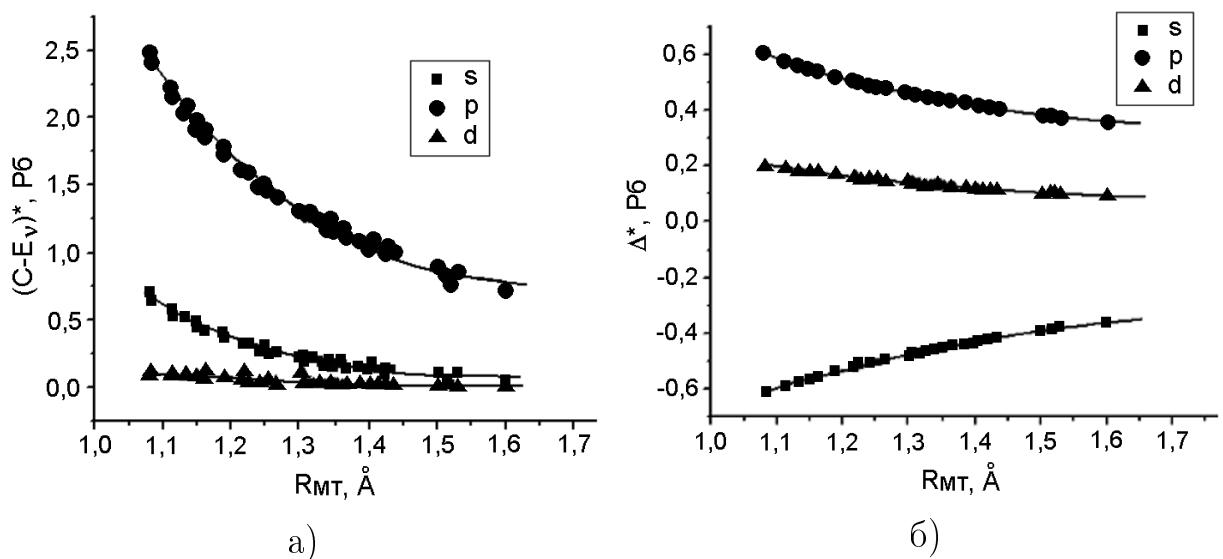


Рис. 4.4: Зависимость самосогласованных и масштабированных потенциальных параметров от радиуса МТ сферы для расплава железа. Маркеры - данные для моделей с разными температурами, кривые - результаты интерполяции. а) - параметр уровня  $(C - E_\nu)^*$ , б) - параметр ширины  $\Delta^*$ . Данные расчёта - точки, интерполяционные кривые - сплошные линии.

По результатам анализа графиков, представленных на рисунке 4.4, построены численные формулы, аппроксимирующие зависимости потенциальных параметров от радиусов МТ сфер. Для каждого типа орбитали

методом наименьших квадратов подбирались функции вида:

$$y(x) = a \cdot e^{bx+cx^2} \quad (4.3)$$

и постоянными коэффициентами  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Данные коэффициенты использовались для восстановления потенциальных параметров и построения гамильтонианов для атомных моделей расплавов, содержащих большое количество атомов при различных температурах (шаг 8 схемы 4.1). Экранированные структурные константы для большой модели были найдены по формуле (4.2) методом обращением матрицы  $S^0$  для каждого атома в модели расплава. Для этого вокруг атома выбирался сферический объем, включающий 3 - 4 координационные сферы, и находилась матрица неэкранированных структурных констант  $S^0$ . Сходимость структурных констант достаточно высока, поэтому взаимодействием атома с остальными координационными сферами обычно пренебрегают [244]. После этого матрица  $S^0$  обращалась, и находились экранированные структурные константы  $S^a$  по формуле (4.2). Таким образом оказалось возможным построить матричные элементы гамильтониана сильной связи (4.1), которые использовались для вычисления электронной структуры и свойств в большой модели.

#### 4.1.3. Плотность электронных состояний. Метод рекурсии

Плотности электронных состояний для больших моделей находились в прямом пространстве методом рекурсии [245]. Этот метод развивался как эффективное приложение для решения уравнения на собственные значения для матриц гамильтониана, имеющих разряженную форму. В нем осуществляется переход к базису, в котором гамильтониан имеет трехдиа-

гональную форму:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \ddots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \ddots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Это соответствует последовательному учёту взаимодействия начального атома со все более и более удалённым атомами окружения. Метод рекурсии находит локальные проекции плотности электронных состояний на начальное состояние, выбранное для построения процедуры рекурсии, через диагональные элементы функции Грина:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(E + i\varepsilon). \quad (4.5)$$

Здесь  $n(E)$  - локальная проекция плотности состояния,  $G_{00}$  - функция Грина, которая может быть выражена в виде цепной дроби через элементы гамильтониана 4.4:

$$\begin{aligned} G_{00}(E) &= \langle u_0 | (\hat{E} - \hat{H})^{-1} | u_0 \rangle = \\ &= \frac{b_0^2}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots - \frac{b_{N-1}^2}{E - a_{N-1} - b_N^2 t(E)}}}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

здесь  $t(E)$  - функция обрыва (терминатор), который описывает асимптотическое поведение элементов гамильтониана (4.4).

Среди преимуществ метода рекурсии можно отметить его ясный физический смысл и простоту его применения. Т.к. для решения задачи на

собственные значения в нем используется только умножение матрицы на вектор, то данный метод не требует большого быстродействия и объёма памяти, т.е. с его помощью могут изучаться для системы, содержащих большое число атомов. В наших расчётах мы использовали глубину рекурсии в 15 шагов, т.е. учёт 15 координационных сфер, что вполне достаточно для покрытия всего пространства модели. Для простых случаев, когда в плотности состояний нет разрывов, применяется терминатор "square root":

$$t(E) = \frac{E - a_\infty - \sqrt{(E - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2}}{2b_\infty^2}. \quad (4.7)$$

Плотности электронных состояний расплава железа, полученные для модели из 3998 атомов приведены на рис. 4.5. Усреднение проводилось по 15 атомам, случайно выбранным в системе, т.к. проверка усреднения по большему количеству атомов не выявила серьёзных изменений плотности состояний.

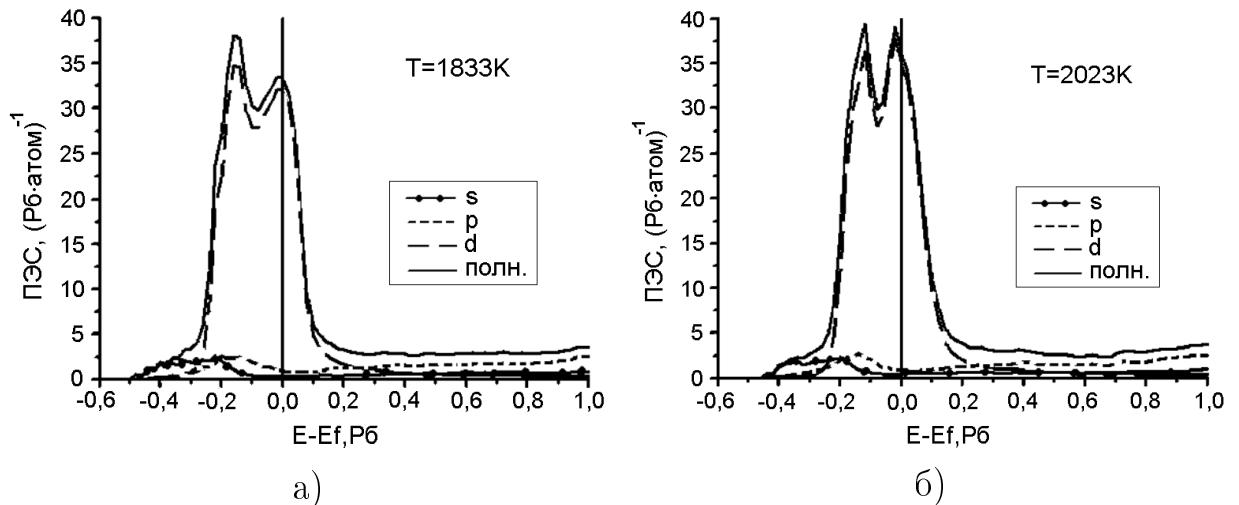


Рис. 4.5: Плотности электронных состояний расплава железа, найденная методом рекурсии: а) - температура 1833К, б) - температура 2023К. Вертикальной линией показана энергия Ферми.

Можно отметить хорошее согласие данных для параметризованного гамильтониана (рис. 4.5) и самосогласованного гамильтониана (рис. 4.3).

Точно передаются ширина зон и их форма. Для возбуждённых состояний, т.е. при энергиях существенно больше энергии Ферми результаты, полученные для двух гамильтонианов, начинают различаться. Это связано с тем, что разложение по энергии, использующееся при параметризации гамильтониана сильной связи, не обеспечивает точности в этой области. Однако данная область обычно не представляет интереса, т.к. не оказывает существенное влияние на физические свойства. Сравнение результатов, полученных двумя методами, позволяет говорить о том, что предложенная параметризация гамильтониана является реалистичной, и ее можно использовать для вычисления свойств расплава при различных температурах.

#### **4.1.4. Расчет электропроводности. Метод рекурсии**

Переход от точных зонных методов к методу ЛМТО - рекурсии и изучению свойств системы, состоящей из нескольких тысяч атомов, открывает возможность для наблюдения явлений, которые нельзя получить в системе с малым числом атомов. К ним относятся, в первую очередь, наблюдение пространственной локализации электронов и определение транспортных свойств расплава при высоких температурах. Кроме того, открывается широкое поле для исследования взаимосвязи локального атомного строения и электронной структуры. Достаточное число неэквивалентных атомов позволяет находить статистические закономерности даже для рыхлых топологически неупорядоченных веществ, у которых локальное атомное строение очень разнообразно.

Для того чтобы обойти ограничения, накладываемые моделью свободных электронов, Баллентайн [250] предложил схему, основанную на

формуле Кубо - Гринвуда [251]. Формула Кубо - Гринвуда для электропроводности имеет вид:

$$\sigma_{jj} = \frac{e^2 h}{\Omega_a} \sum_{m,n} |\langle E_m | \hat{v}_j | E_n \rangle|^2 \delta(E_m - E_F) \delta(E_n - E_F), \quad (4.8)$$

где  $\Omega_a$  - объем системы,  $h$  - постоянная Планка,  $E_F$  - уровень Ферми и  $\hat{v}_j$  -  $j$ -я компонента оператора скорости. Это выражение может быть переписано в форме:

$$\sigma_{jj} = \frac{e^2}{\Omega_a} n(E_F) D(E_F). \quad (4.9)$$

Здесь  $\Omega_a$  - атомный объем,  $n(E_F)$  плотность электронных состояний на уровне Ферми, в расчете на атом, и  $D(E_F)$  - функция подвижности электронов, которую можно найти:

$$D(E_F) = -\hbar \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \left\langle E_m | \hat{v}_j \hat{G}(E_F + i\epsilon) \hat{v}_j | E_m \right\rangle \right\} |_{E_m=E_F}. \quad (4.10)$$

$D(E_F)$  можно получить численно через проекцию плотности электронных состояний на состояние  $\hat{v}_j |E_m\rangle$ , с энергией  $E_m$  близкой к энергии Ферми.

Определение собственных векторов гамильтониан  $|E_F\rangle$ , имеющих энергию вблизи уровня Ферми, - самая трудоёмкая часть вычислений. Для этой цели был использован метод фильтрации, предложенный в [252]. Сначала выбирается произвольное одноэлектронное состояние, которое имеет отличную от нуля проекцию на искомое собственное состояние. Затем на него действуют оператором фильтрации:

$$\hat{D} = -\frac{(\hat{H} - a)(\hat{H} - b)}{\Delta^2}, \quad (4.11)$$

где  $a = E_F - \Delta/2$ ,  $b = E_F + \Delta/2$  и  $\Delta$  - ширина зоны фильтрации. При рассмотрении любого состояния в виде разложения по собственным функциям оператора Гамильтона можно заметить, что действие оператора фильтрации на произвольное состояние сводится просто к перераспределению

коэффициентов этого разложения в соответствии с функцией (4.11). Собственные функции, отвечающие энергиям близким к энергии Ферми, будут приобретать больший вес, что видно из рисунка 4.6а.

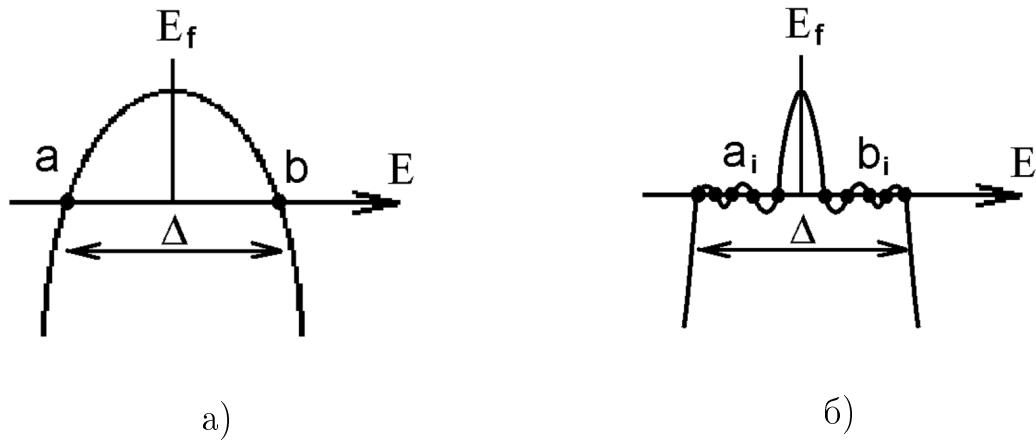


Рис. 4.6: а - оператор фильтрации предложенный Крамером [252], формула 4.11; б - модифицированный оператор фильтрации, формула 4.12.

Сочетая действие фильтрующего оператора с нормировкой, можно добиться того, что через некоторое количество итераций останется только функция, близкая к собственной функции, отвечающей энергии Ферми. Для успешной фильтрации необходимо, чтобы интервал  $\Delta$  покрывал весь спектр собственных значений гамильтониана, т.к. функции, отвечающие значениям энергии, выходящим за границы интервала, приобретают очень большие веса, и процедура фильтрации расходится. При этом увеличение интервала  $\Delta$  приводит к существенному снижению скорости, т.к. вблизи вершины оператор фильтрации имеет малую производную, т.е. эффективность фильтрации падает. Особенno существенно это влияет на работу с  $d$ - элементами, т.к. они имеют очень широкую зону проводимости, состоящую из перекрывающихся  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - подзон, которые не могут быть разделены. Для увеличения эффективности можно динамически изменять

параметр  $\Delta$ . Наиболее эффективно фильтрация проходит, если использовать составной оператор

$$\hat{D}^* = \hat{D}_1 \hat{D}_2 \dots \hat{D}_i \dots \hat{D}_n, \quad (4.12)$$

где операторы  $\hat{D}_i$  имеют форму 4.11, а параметры  $a_i, b_i$ , входящие в него, являются корнями полиномов Чебышева. Это позволяет получить оператор  $\hat{D}^*$ , имеющий прежнюю ширину ( $\Delta$ ), но существенно лучшую эффективность фильтрации, что показано на рис. 4.6б. При этом вычислительная эффективность метода сохраняется. Использование модифицированной процедуры фильтрации позволило получать собственный вектор, отвечающий  $E_F$ , с точностью  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  Рб, за 20000 - 40000 итераций.

Для получения электропроводности использовалась плотность электронных состояний, усреднённая по 20 атомам в системе. Истинный собственный вектор для большой системы можно найти только приближенно, поэтому для получения коэффициента подвижности (4.10) использовалось несколько векторов, соответствующим энергиям вблизи уровня Ферми. Все они давали значение энергии, отличающееся от  $E_F$  менее чем на 0,01 Рб.

Данные по электропроводности расплава железа и сравнение их с результатами других работ приведено на рис. 4.7. Погрешности вычислений найдены по разбросу значения электропроводности, найденному для различных состояний, близких к уровню Ферми, и различных направлений движения электрона (вдоль осей x, y, z), входящих в функцию подвижности электронов (4.10). У используемого метода можно отметить приемлемую точность определения удельного сопротивления расплава. Кроме этого данный метод правильно воспроизводит тенденцию изменения элек-

тросопротивления с изменением температуры.

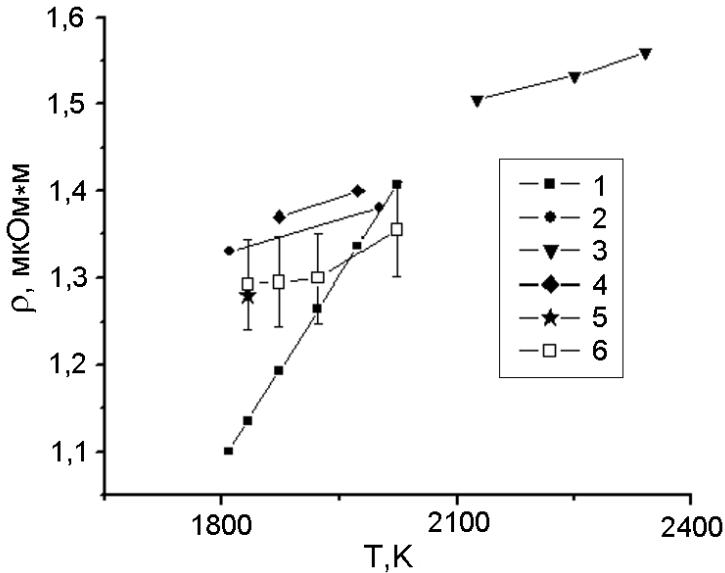


Рис. 4.7: Зависимость удельного сопротивления расплава железа от температуры. 1 - 4 - экспериментальные данные разных источников (1- [253], 2- [254], 3- [255], 4- [256]), 5 - расчёт Бозе [257], 6 - вычисления в методе ЛМТО-Рекурсии [258].

#### 4.1.5. Локализация электронов

При вычислении электропроводности находятся собственные состояния электронной системы, соответствующие энергии Ферми. Это обстоятельство оказывается удобным для изучения локализации электронов. Волновая функция в методе ЛМТО - рекурсии это набор коэффициентов  $\psi_{i,L}$ , которые задают веса локализованных орбиталей, расположенных вблизи атомных центров  $i$ . Поэтому оценить локализацию электронов, лежащих на уровне Ферми можно по степени заполнения орбиталей и их пространственному расположению. Данная процедура используется для изучения локализации электронов в цезии и ртути.

## 4.2. Цезий

Экспериментальное исследование электропроводности цезия было проведено в работах Кука [259], Редмера и др. [98], где показано, что при низких температурах проводимость цезия имеет явный металлический характер. При высоких температурах проводимость падает на несколько порядков и приближается по величине к проводимости полупроводников. Теоретическое описание проводимости расплавов цезия было предложено в ряде работ [59, 103, 260], в которых были сделаны предположения об электронно-электронном взаимодействии и изменениях в структуре расплава. Часон и др. [260] рассчитывали структуру и свойства жидких щелочных металлов вдоль кривой равновесия, применяя теорию возмущений и псевдопотенциал Ашкрофта. В работе [59] Нилд с соавторами использовал теорию переколяции на структурных моделях, полученных методом Монте-Карло. Они предсказали переход металл-неметалл в цезии при окологритических температурах, и предположили, что механизм этого перехода связан с нарушением порядка в атомной структуре. В работе [103] Франц изучала влияние беспорядка на электронную структуру жидких щелочных металлов. Основным фактором, описывающим беспорядок, было случайное координационное число. Основным результатом являлось доказательство существенного влияния беспорядка на свойства жидкого цезия.

В ряде других работ основное внимание было уделено многочастичным эффектам, рассматриваемым в рамках теории функционала плотности. Влияние структуры расплава бралось во внимание путём расчёта электронного спектра моделей с различными плотностями и координационны-

ми числами. Предпринимались попытки получения температурной зависимости электропроводности с использованием модели свободных электронов и формулы Займана. Например в работе [261] использовалась модель почти свободных электронов для расчёта транспортных свойств жидкого цезия в широком температурном диапазоне. Авторы обнаружили неприменимость этого подхода для плотностей расплава менее  $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$ , что соответствует температуре 1200 К. Позже Редмер с соавторами [98] улучшил метод, предложенный в [261], но даже эти улучшения не смогли распространить применимость этого метода далее по температурной шкале.

В данной работе вычисления проводились по методу ЛМТО-рекурсии, не связанному с приближением свободных электронов. Атомные модели строились в соответствии с данными, приведёнными в таблице 3.2 раздела 3.3. Для расчёта электропроводности были использованы атомные модели, состоящие из 1000 атомов, полученные методом Шоммерса для различных температур в интервале от 323 К до 1923 К.

#### **4.2.1. Плотность электронных состояний**

На рисунках 4.8 представлены плотности электронных состояний Cs для нескольких моделей, полученных методом ЛМТО для суперячейки из 50 атомов и методом ЛМТО-рекурсии для модели из 1000 атомов. Можно заметить, что ширина валентной зоны с увеличением температуры заметно уменьшается. В диапазоне температур 323 К ... 1373 К форма кривых изменяется плавно. При этом полная ширина зоны становится меньше, а парциальный вклад s-состояний в полную плотность состояний постепенно растёт. При плотностях порядка  $1,2 - 1,3 \text{ г}/\text{см}^3$  (температуры выше 1323

K) наблюдается изменение характера графиков. Начинает выделяться s- зона, становятся более отчётливыми возмущения на кривой плотности состояний. При высоких температурах заметна тенденция к расщеплению спектра на отдельные уровни. Это согласуется с особенностями структуры цезия при низких плотностях, обсуждавшимися в разделах 2.2.4 и 3.3.2. При этих плотностях усиливается роль атомных флюктуаций, в структуре жидкости возникают поры, сравнимые по размеру с атомами и, даже, с димерами Cs. Вследствие этого вероятно появление атомов с хорошо локализованными электронами, что и подтверждается данными первопринципного компьютерного моделирования [84, 262].

Можно отметить хорошее совпадение данных для параметризованного гамильтониана (метод ЛМТО-рекурсии) и самосогласованного гамильтониана (метод ЛМТО - суперячейки). Существенное отличие есть только при очень высоких температурах (около 1923 K), где сильная разрежённость структуры приводит к недостаточности статистики в малых моделях (для суперячейки) и меньшей точности при замене реального потенциала Маффин-Тин потенциалом. Вычисления в методе ЛМТО - рекурсии дают более плавные кривые, что нужно учитывать при анализе результатов.

#### **4.2.2. Электропроводность**

Результаты вычисления температурной зависимости электропроводности расплава цезия показаны на рисунке 4.9. Полученная зависимость проводимости от температуры для модели 1000 атомов при низких (300 - 700 K) и высоких (1300 - 1900 K) температурах вполне совпадает с экспериментально полученной кривой, в промежуточном интервале (700 - 1300

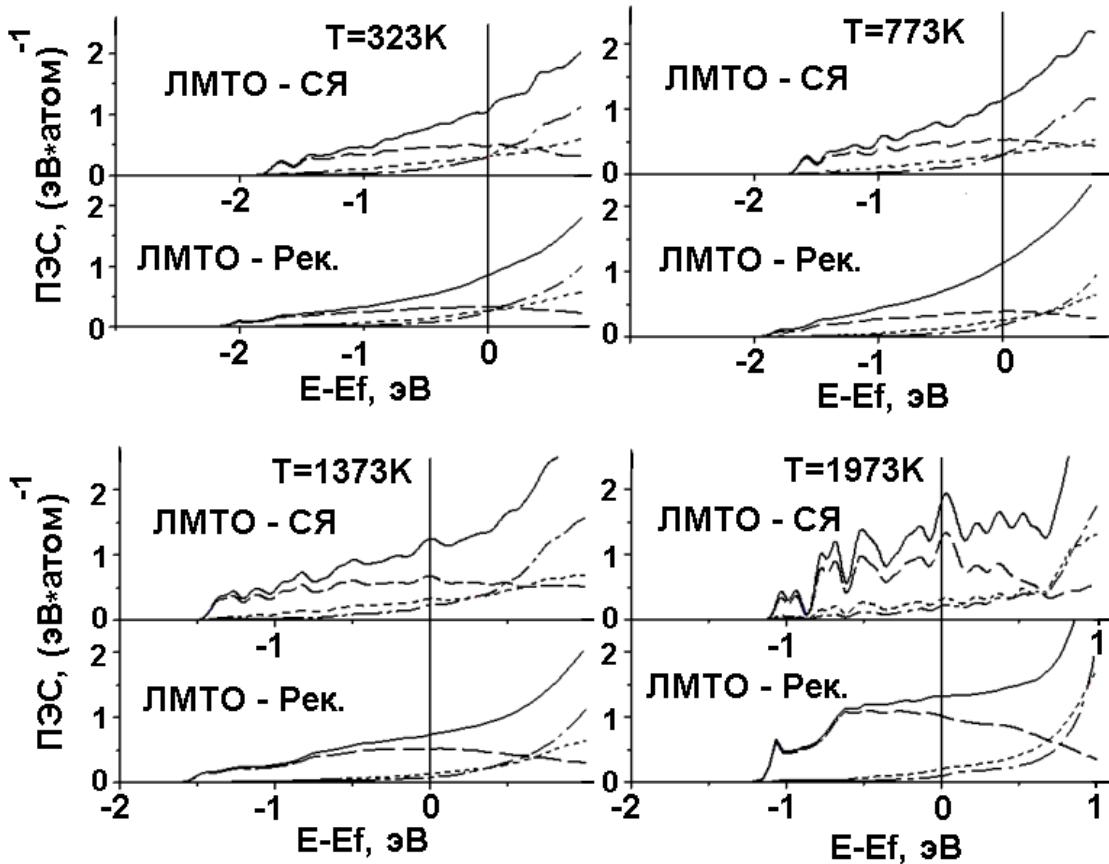


Рис. 4.8: Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные самосогласованным методом ЛМТО-суперячейки и методом ЛМТО- рекурсии с параметризованным гамильтонианом для разных температур. Сплошная линия - полная плотность состояний, пунктирная линия - s состояния, штриховая линия - p со-состояния, штрих - пунктирная линия - d состояния.

К) наблюдается значительное (до 75%) отличие от эксперимента. Была высказана гипотеза, что данное завышение может быть обусловлено недостаточными размерами модели в совокупности со слабой локализацией электронов на атомах. Как показано в работе Лифшица [265], в бесконечных неупорядоченных системах все состояния можно разделить на локализованные и делокализованные. При этом состояние системы, когда одновременно существуют и локализованные и делокализованные состояния, является нестабильным и при малом возмущении исчезает. Спектр системы с локализованными состояниями является плотным и практически неотли-

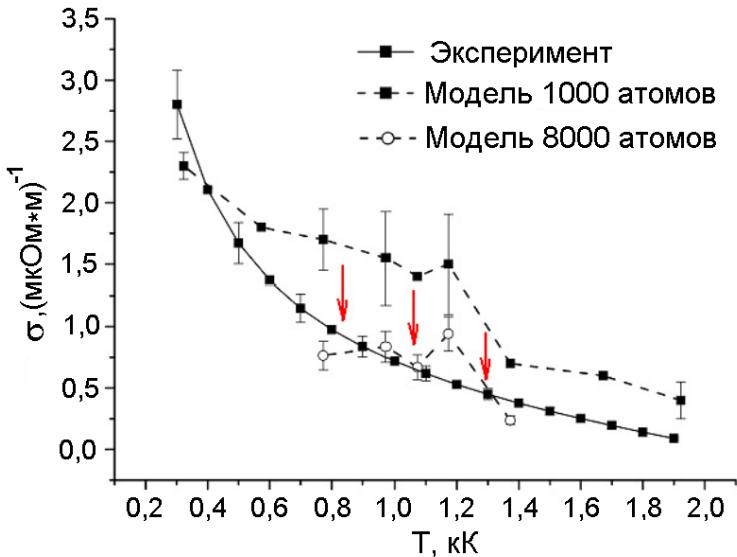


Рис. 4.9: Зависимость электропроводности расплава Cs от температуры [263]. 1 - эксперимент [264], 2 - расчёт для системы 1000 атомов, 3 - расчёт для системы 8000 атомов.

шим от спектра близкого делокализованного состояния. Поэтому процесс локализации в бесконечных системах можно рассматривать как постепенный переход от идеальной делокализованной системы, волновые функции которой распространяются на все пространство, к волновым функциям, которые затухают с расстоянием. В бесконечной системе этот переход является медленным, т.к. волновые функции могут затухать сколь угодно плавно, и стремится к 0 только на очень больших расстояниях. Поэтому более правильно говорить о сильной локализации (волновая функция заметно убывает на расстояниях нескольких координационных сфер) и слабой локализации (волновая функция распространяется на десятки, сотни координационных сфер).

В конечных системах, например нашей атомной модели, состояния, которые имеют слабую локализацию, не могут появиться в силу геометрических ограничений. Схема наблюдения состояний с разной степенью локализации в системе с периодическими граничными условиями приведе-

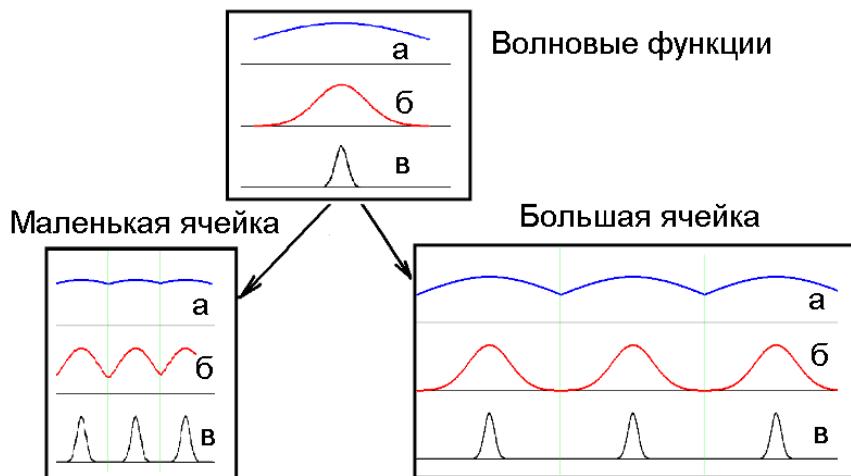


Рис. 4.10: Влияние размеров системы на наблюдение локализации волновой функции. а - де-локализованные состояния, б - слабо локализованные состояния, в - сильно локализованные состояния.

на на рисунке 4.10. Периодические граничные условия приводят к тому, что состояния с радиусом локализации больше размеров модели автоматически распространяются на все пространство, т.е. становятся делокализованными. Можно предположить, что в цезии при повышении температуры происходит постепенное уменьшение радиуса локализации волновых функций, однако при температуре меньше 1300 К радиусы локализации являются достаточно большими и размеры нашей модели ( $\approx 30\text{\AA}$ ) не позволяют появиться локализованным состояниям. В этом диапазоне температур электропроводность изменяется слабо. При переходе к температуре 1373 К радиус локализации становится сравнимым с размером системы, появляются локализованные состояния, электропроводность резко падает и начинает хорошо согласовываться с экспериментом. При дальнейшем увеличении температуры радиусы локализации остаются меньше размера модели - расчётные данные повторяют эксперимент.

Для проверки этой гипотезы было проведено вычисление электро-

проводности для модели с увеличенным числом атомов (до 8000). Ожидалось, что в большей модели можно будет проанаблюдать состояния со слабой локализацией, и, соответственно, расчёт электропроводности будет более точным. Были проведены расчёты электропроводности для температур из середины температурного интервала. Из результатов, показанных на рисунке 4.9 видно, что при увеличении размера кластера для средних температур электропроводность цезия уменьшается и приближается к экспериментальной, средняя ошибка составляет около 15%. Можно сделать вывод, что в цезии наблюдается постепенная локализация электронов и примерный размер области локализации электрона при температуре 1373 К составляет менее 30 Å (5 средних межатомных расстояний).

#### 4.2.3. Локализация электронов

Непосредственное наблюдение локализованных состояний можно осуществить через данные об электронной плотности в модели. Метод ЛМТО - рекурсии вычисляет электронную структуру в координатном пространстве, поэтому результаты его применения позволяют это сделать непосредственно. Количественный критерий локализации даёт "коэффициент пространственной локализации" электронов:

$$\chi(\psi) = \frac{\sum \psi_i^4}{(\sum \psi_i^2)^2}. \quad (4.13)$$

Суммирование проводится по коэффициентам заполнения  $\psi_i$  базисных орбиталей в исследуемом состоянии. Для делокализованных состояний веса всех состояний составляют величину порядка  $1/N$ , поэтому они имеют малый коэффициент локализации, порядка  $N^{-1}$ . Для полностью локализо-

ванных состояний коэффициент локализации равен единице, т.к. только одно из слагаемых  $\psi_i$  отлично от нуля.

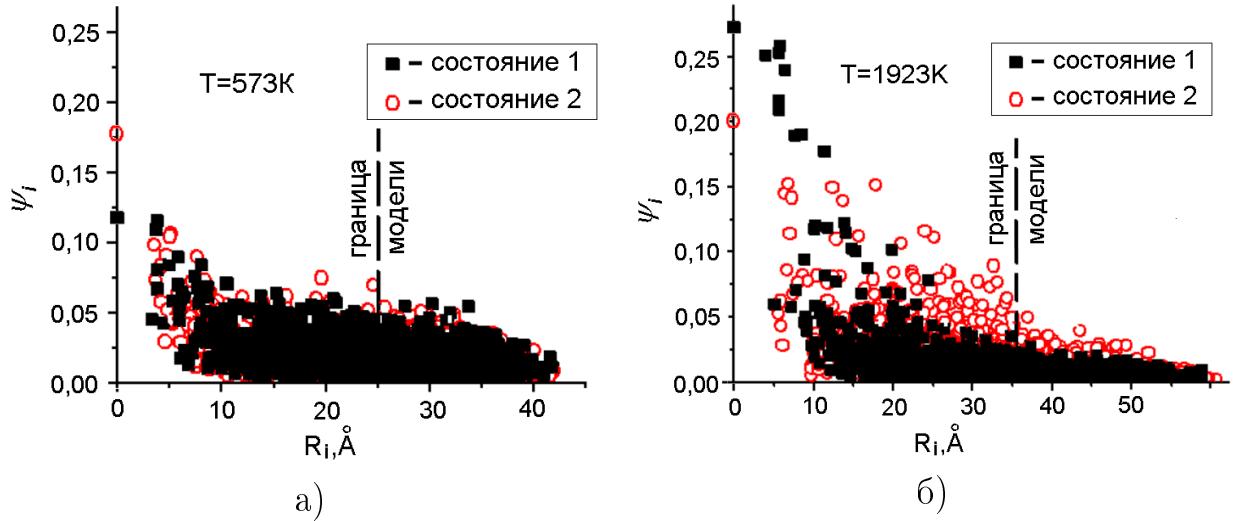


Рис. 4.11: Зависимость вкладов МТ орбиталей в состояние, соответствующее энергии Ферми, от расстояния до орбитали с наибольшим весом. а - температура 573К, б - температура 1923К. Вертикальная линия - размер половины ребра ячейки.

На рисунке 4.11 точками показаны веса орбиталей в состоянии, соответствующем энергии Ферми, для температур 573 К и 1923 К. Расстояние измеряется от положения орбитали, имеющей наибольший вес. По оси абсцисс отложено расстояние от начала отсчёта до точки, в которой расположен центр орбитали. Результаты приведены для двух состояний, лежащих около  $E_F$ . Как можно заметить из рис. 4.11, состояния при  $T = 573\text{ K}$  являются делокализованными. Удалённые от начала отсчёта орбитали имеют практически такой же вес, как и близкие к нему. Коэффициенты заполнения орбиталей не стремятся к нулю на больших расстояниях. При высоких температурах ( $T = 1923\text{ K}$ ) состояния имеют заметную тенденцию к локализации. Они могут быть хорошо локализованы (черные квадраты) или слабо локализованы (окружности). У хорошо локализованного состояния

вклады орбиталей сильно убывают при удалении от начала отсчёта. У слабо локализованного состояния веса имеют тенденцию к уменьшению, но остаются значительными на больших расстояниях. Особенности перехода от делокализованных состояний при низких температурах к локализованным при высоких выявить трудно, т.к. переход происходит постепенно и в системе одновременно сосуществуют сильно и слабо локализованные состояния.

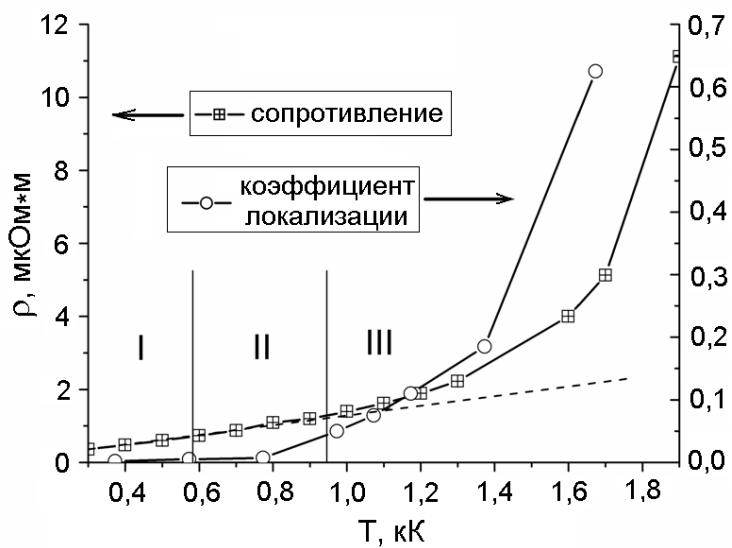


Рис. 4.12: Температурная зависимость коэффициента локализации  $\chi$  [263] (окружности) и экспериментальное значение удельного сопротивления [264] (квадраты). Вертикальные линии - границы областей с различной атомной структурой, полученные в главе 3.3.

На рисунке 4.12 показана температурная зависимость коэффициента пространственной локализации и электропроводности цезия. Характеры температурных зависимостей коэффициента пространственной локализации и электросопротивления очень схожи, что указывает на определяющее значение пространственной локализации электронов на электропроводность в цезии. На этом же рисунке приведены границы областей, соответствующие плотной и рыхлой структуре жидкости. Для плотной жидкости

сти коэффициент локализации близок к нулю, а электропроводность имеет строгую линейную зависимость от температуры. Это ещё раз доказывает, что плотные расплавы имеют ярко выраженные металлические свойства. В области рыхлой жидкости (область III), локализация электронов прогрессирует и электросопротивление растёт с температурой нелинейно. В данном случае металлические свойства расплава постепенно сменяются неметаллическими. В работе [60] на основе рассмотрения электропроводности, коэффициента Холла и оптических свойств расплава цезия сделано заключение, что для него приближение свободных электронов и формула Займана для электропроводности абсолютно не справедливы при плотностях ниже  $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$  (температура более 1373 К). Таким образом переход к рыхлым состояниям в структуре сопровождается изменением природы межатомной связи.

#### 4.2.4. Магнетизм

Результаты расчётов электронной структуры можно использовать для оценки парамагнитной восприимчивости расплава. Экспериментальные оценки были получены из сопоставления данных эксперимента по ядерному магнитному резонансу и магнитной восприимчивости [93, 94].

Наиболее интересные результаты были зафиксированы для магнитной восприимчивости Cs [93]. На рисунке 4.13 можно видеть четыре интервала на графике с различным наклоном. Интересно, что три из них точно соответствуют областям со различной атомной структурой, а начало резкого роста парамагнитной восприимчивости (рис. 4.13) и изменение электропроводности Cs (рис. 4.12) при температуре около 1000 К связано с

изменением преобладающего типа структуры с II на III. Наличие изменений в цезии при высокой температуре (выше 1600 K), которые обсуждались в разделе 2.2.4, не удается проследить при помощи используемой нами методики. По-видимому, для очень рыхлых систем анализа параметров  $n_i$  оказывается недостаточно.

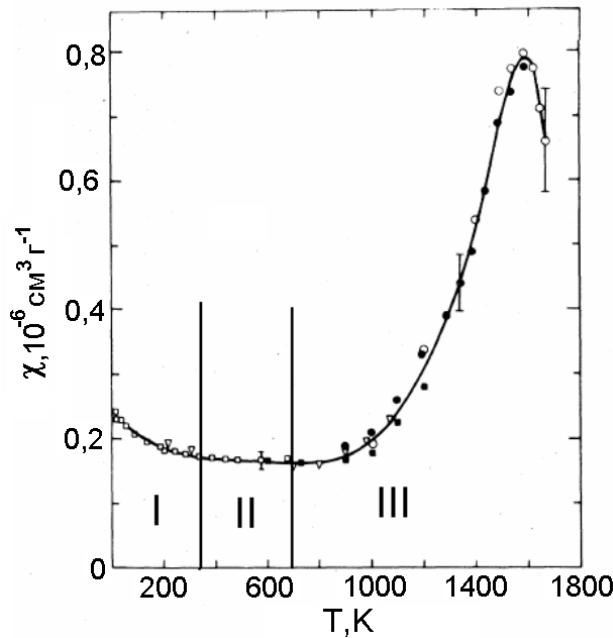


Рис. 4.13: Удельная магнитная восприимчивость Cs из работы [93]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой.

Для нахождения парамагнитной восприимчивости электронов при низких температурах можно воспользоваться приближением локальной спиновой плотности [102]:

$$\chi = \frac{\mu_B^2 N(E_F)}{1 - I \cdot N(E_F)}, \quad (4.14)$$

где  $N(E_F)$  - плотность состояний на уровне Ферми, а  $\mu_B$  - магнетон Бора. Параметр Стонера  $I$  незначительно зависит от плотности системы и составляет примерно 0,29 эВ [101].

Результаты расчёта приведены на рисунке 4.14. Можно отметить хорошее согласие результатов расчёта и эксперимента в диапазоне низких

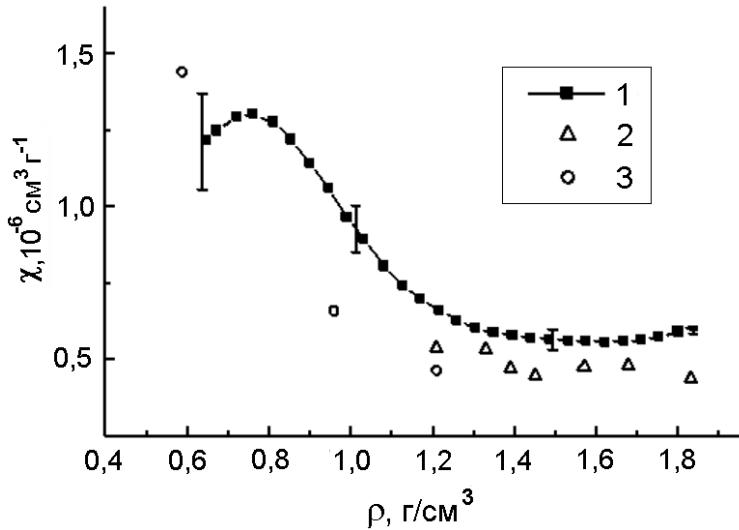


Рис. 4.14: Зависимость парамагнитной восприимчивости электронов от плотности в распаде Cs [200]. 1 - эксперимент [93]; 2 - расчёт в приближении локальной спиновой плотности (формула 4.14); 3 - расчёт в модели Хаббарда (формула 4.15).

температурах. При высоких температурах появляются локализованные электроны и применение формулы (4.14) не может быть хорошо обоснованно, поэтому на том же графике приведена оценка парамагнитной восприимчивости в модели Хаббарда. В ней учитывается взаимодействие электронов, что позволяет описывать эффекты связанные с их локализацией. В работе [266] показано, что для  $s$ -зоны, заполненной точно наполовину, магнитную восприимчивость можно описать выражением, имеющим вид аналогичный закону Кюри - Вейса:

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{kT + \Delta^2/U}, \quad (4.15)$$

где  $T$  - температура,  $k$  - постоянная Больцмана,  $\Delta$  - среднеквадратичная ширина  $s$  зоны, а  $U \approx 4,7$  эВ [266] - энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле. На рисунке 4.14 проведено сравнение результатов расчёта, выполненного по формулам (4.14) и (4.15), с эксперимен-

том. Как видно из рисунка 4.14, использование формулы (4.15) совместно с рассчитанными данными позволяет получить удовлетворительную оценку парамагнитной восприимчивости и в области высоких температур. Отметим, что модели Хаббарда и локальной спиновой плотности оказываются неспособны предсказать уменьшение парамагнитной восприимчивости при плотностях меньше  $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Поскольку атомы Cs, объединившись в молекулу, взаимно компенсируют свои магнитные моменты, появление и увеличение числа подобных молекулярных комплексов приводит к тому, что парамагнитная восприимчивость начинает уменьшаться при высоких температурах.

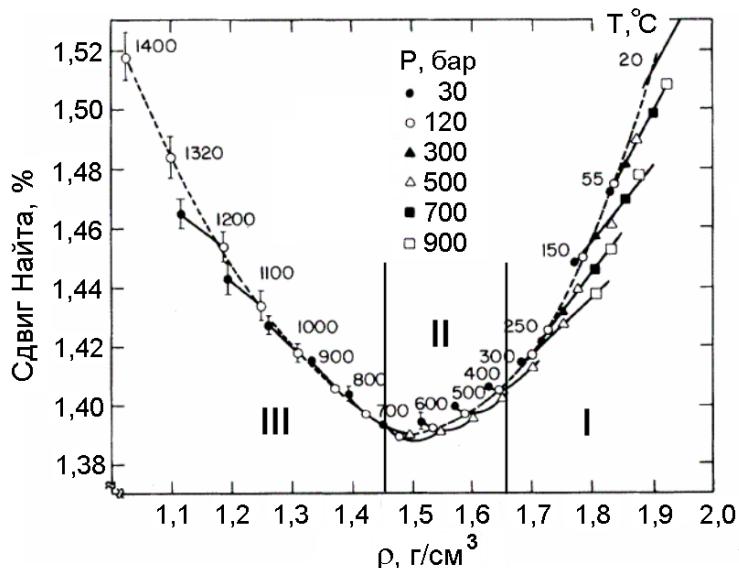


Рис. 4.15: Сдвиг Найта для Cs [94]. Цифры рядом с кривой - температура в градусах Цельсия, символы - разные давления. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой.

Около  $1,5 \text{ г}/\text{см}^3$  сдвиг Найта для Cs изменяет знак первой производной [94] (рис. 4.15), что совпадает с областью изменения структуры. Все эти факты указывают на качественное изменение в электронной подсистеме жидких металлов при их переходе к рыхлой атомной структуре.

### 4.3. Ртуть

При низких температурах проводимость жидкой ртути, также как и щелочных металлов, имеет явный металлический характер, а при высоких температурах проводимость падает на несколько порядков и приближается по величине к проводимости полупроводников. При указанной схожести поведения щелочных металлов и ртути отмечается ряд различий. Во-первых, плотность щелочных металлов значительно быстрее убывает с температурой, поэтому их расплавы к при высоких температурах обладают более рыхлой структурой в отличие от ртути, которая сохраняет плотную атомную структуру вплоть до окологранических состояний [19, 99] (см. обсуждение в разделе 3.3). Во-вторых, атомы ртути имеют полностью заполненную  $s$ -оболочку, что при переходе от жидкости к газу должно приводить к постепенному разделению зон с образованием щели на уровне Ферми [99]. У щелочных металлов на  $s$ -оболочке один электрон, поэтому уровень Ферми проходит в центре  $s$ -зоны, и число электронов проводимости остаётся стабильно высоким (обсуждение в разделе 4.2).

Отметим, что попытки теоретического анализа природы перехода "металл - неметалл" в жидкой ртути предпринимались неоднократно. Измерение электропроводности и определение уравнения состояния в широком температурном диапазоне было выполнено Кикоиным и др. [87]. Ивен [88] экспериментально измерил проводимость ртути в диапазоне температур 300 - 1700 К и получил переход металл - неметалл при плотности ртути 9 г/см<sup>3</sup>, который был объяснён автором локализацией электронных состояний на орбиталах. В 70 - 80-х годах плотность состояний жидкой ртути

рассчитывалась в ряде работ [105, 267] методом когерентного потенциала. При этом авторы приходили к противоречащим выводам относительно наличия или отсутствия щели в плотности состояний. Однако, учитывая недостаточно корректный учёт эффектов локального порядка в методе когерентного потенциала, достоверность этих результатов невысока. Среди работ нужно отметить статьи Кressе и Хафнера [99], которые с помощью первопринципного пакета VASP нашли плотность электронных состояний для широкого диапазона плотностей ртути. Ими было найдено, что при плотности ртути  $8,8 \text{ г}/\text{см}^3$  в плотности состояний образуется щель.

Таким образом, имеется ряд интересных результатов, показывающих, что переход металл - неметалл связан с изменением плотности электронных состояний расплава. Однако до сих пор продолжается поиск связи перехода металл - неметалл (предположительно фазового перехода второго рода) с термодинамическими свойствами расплава. Рассмотрим результаты полученные при изучении электронной структуры и свойств расплава ртути методом ЛМТО - рекурсии.

#### **4.3.1. Плотность электронных состояний**

Для описанных в разделе 3.3 моделей жидкой ртути, охватывающих диапазон  $293 - 1723 \text{ К}$ , методом ЛМТО - суперячейки была рассчитана плотность электронных состояний. Использовалась небольшая суперячейка из 20 атомов и 20 - 30 пустых сфер, усреднение проводилось по десяти атомным конфигурациям ( дальнейшее увеличение базы усреднения не приводило к существенным изменениям в плотности состояний). Результаты расчёта для нескольких температур представлены на рисунке 4.16.

На рисунке приведены не сглаженные плотности состояний, т.к. сглаживание "замывает" щель в плотности состояний, которая для ртути является принципиальной.

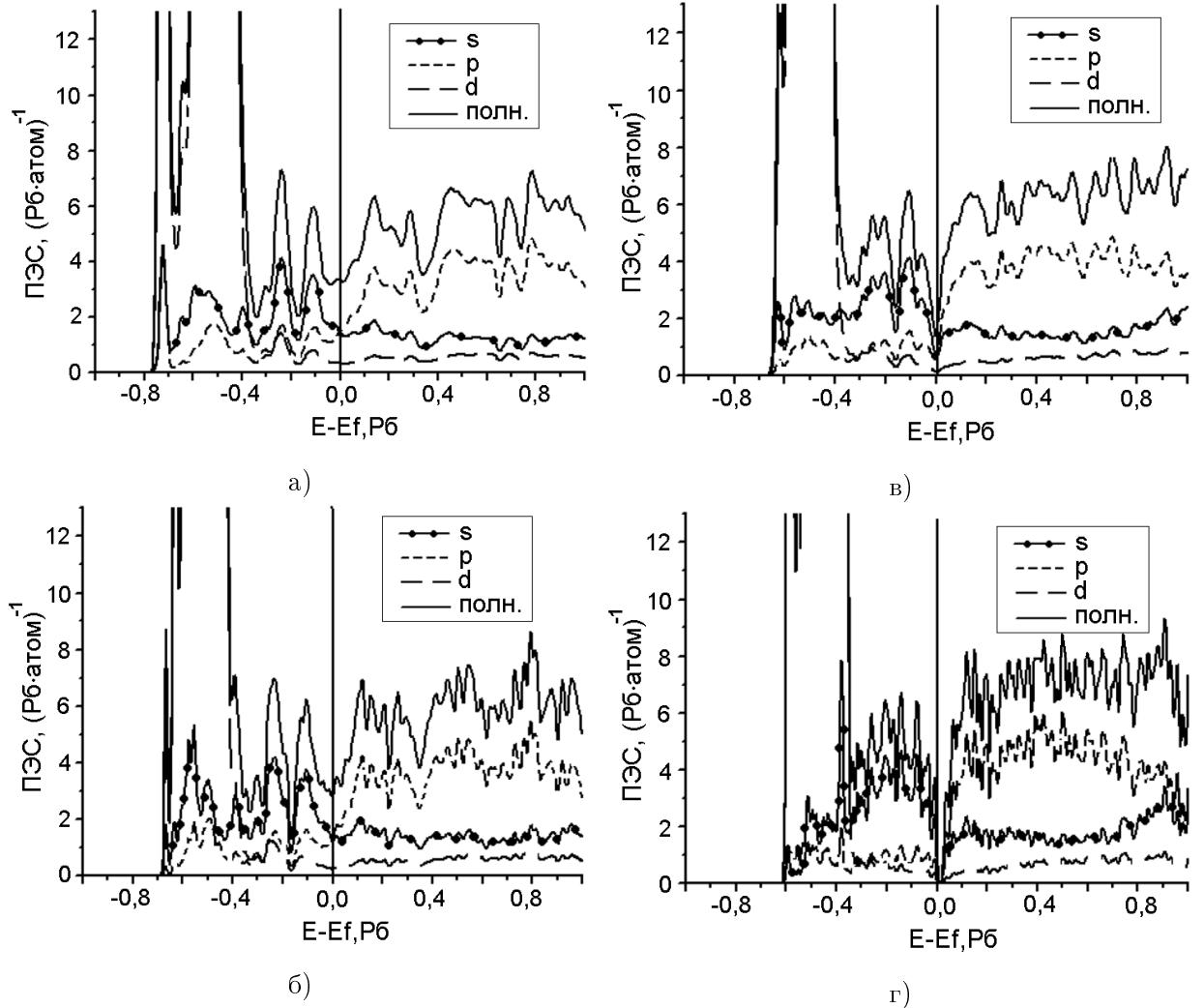


Рис. 4.16: Плотности электронных состояний ртути, полученные методом ЛМТО - суперячейки [268]. а) - температура 293 К, б) - температура 773 К, в) - температура 1273 К, г) - температура 1723 К.

Из рисунков видно, что по мере увеличения температуры пики на плотности состояний уширяются и спадают, а *s*- и *p*- зоны расходятся друг относительно друга, образуя запрещённую зону в районе энергии Ферми. Данный результат совпадает с результатом первопринципных расчётов [99] и согласуется с экспериментами по оптическому коэффициенту

поглощения [269].

После получения самосогласованных потенциальных параметров была вычислена плотность электронных состояний для большой системы методом ЛМТО - рекурсии. Полученная плотность электронных состояний приведена на рисунке 4.17. Сравнение результатов самосогласованных расчётов и расчётов с параметризованным гамильтонианом, показывает, что наблюдаются сходные тенденции изменения плотности состояний, однако в методе рекурсии получаются более плавные кривые и разделение зон с повышением температуры не так выражено. В то время как на графике, полученном методом ЛМТО - суперячейки для температуры 1723 К, полуширина запрещённой зоны составляет  $10^{-3}$  Рб, на графике, полученном для той же температуры методом рекурсии, щели в плотности состояний не наблюдается (получившаяся плотность состояний на уровне Ферми - 0,25 состояний/(Рб\*атом)). По всей видимости, метод ЛМТО - рекурсии из-за сглаживания, заложенного в его численных алгоритмах, не способен корректно воспроизводить мелкие детали плотности состояний.

#### **4.3.2. Электропроводность**

На рисунке 4.18 приводится зависимость электропроводности ртути от температуры вычисленная для плотности состояний и подвижности, полученных в методе ЛМТО - рекурсии (кривая 2). Наблюдается сходство теоретически полученных результатов с экспериментальными данными при низких температурах (300 - 700 К), и сильное расхождение при высоких. Это может быть связано с завышением плотности электронных состояний в методе ЛМТО - рекурсии. Использование плотности состояний  $n(E_F)$

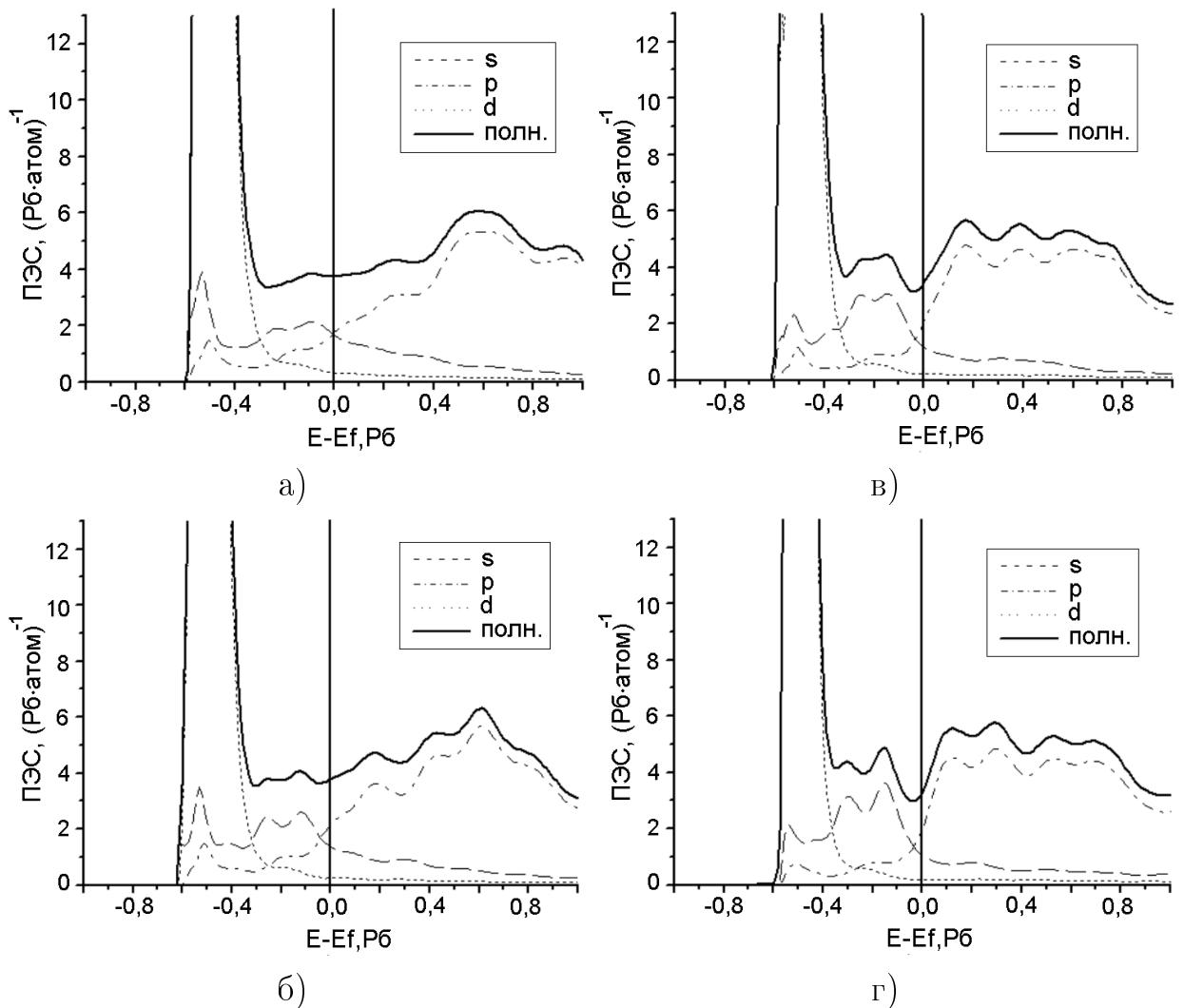


Рис. 4.17: Плотности электронных состояний ртути, полученные методом ЛМТО-рекурсии [268]. а) - температура 293 К, б) - температура 773 К, в) - температура 1273 К, г) - температура 1723 К.

из расчёта методом ЛМТО-суперячейки позволяет существенно улучшить совпадение данных расчёта и эксперимента (кривая 3 на рисунке 4.18). Можно сделать вывод, что щель в плотности состояний, недооценённая в методе ЛМТО - рекурсии, наряду с уменьшением подвижности определяет снижение электропроводности ртути.

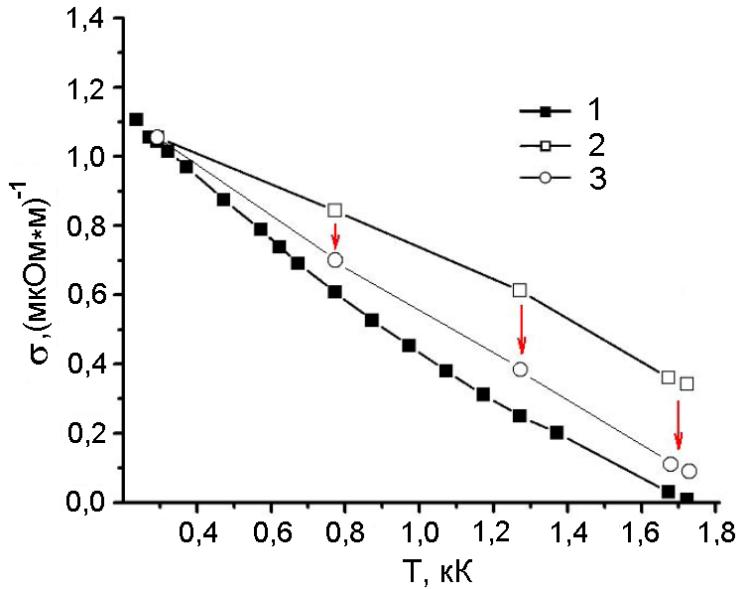


Рис. 4.18: Зависимость электропроводности расплава Hg от температуры [268]. 1 - эксперимент [87], 2 - расчёт для плотности состояний из метода ЛМТО - рекурсии, 3 - расчёт для плотности состояний из метода ЛМТО- суперячейки.

#### 4.3.3. Изменение характера электронных состояний

На рисунке 4.19 показана температурная зависимость коэффициента локализации волновых функций электронов с энергией Ферми в расплаве ртути. Можно увидеть, что локализация волновых функций практически

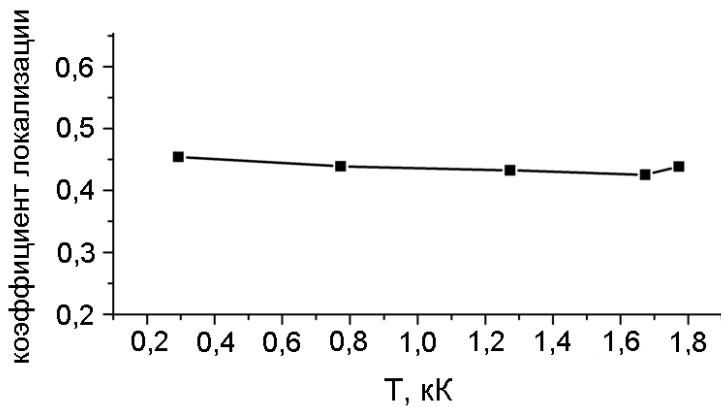


Рис. 4.19: Зависимость коэффициента локализации электронов в расплаве Hg от температуры [268].

не изменяется. Несмотря на то, что коэффициент локализации довольно

высок (около 0,5), орбитали, на которых сосредоточена большая электронная плотность, не скоррелированы в координатном пространстве, т.е. расположены неупорядоченно, в отличие от цезия, для которого область локализации имеет пространственные ограничения (см. рис. 4.11). Рост электросопротивления ртути, в отличие от цезия обусловлен уменьшением числа электронов на уровне Ферми, как показано на рисунке 4.20.

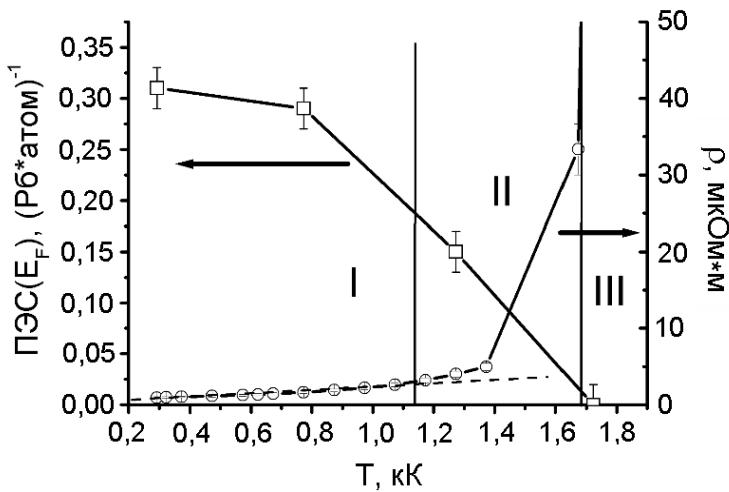


Рис. 4.20: Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми, найденная в методе ЛМТО и удельного сопротивления ртути [87] от температуры. Вертикальные линии - границы областей с различной атомной структурой, полученные в главе 3.3. Прерывистая линия показывает участок линейного изменения сопротивления.

На нем показаны температурная зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми и электропроводности ртути. На этом же рисунке приведены границы областей, соответствующие плотной и рыхлой структуре жидкости. Для плотной жидкости (область I) электронная плотность на уровне Ферми меняется слабо, а электропроводность имеет строгую линейную зависимость от температуры. Это показывает, что в случае ртути также как и в случае цезия плотный расплав имеет выраженные металлические свойства. В переходной области II, число электронов на уровне Фер-

ми заметно падает и зависимость удельного сопротивления отклоняется от линейной. При движении в область высоких температур металлические свойства расплава постепенно сменяются неметаллическими, что заканчивается резким переходом Металл - неметалл в области рыхлой жидкости (область III).

Температурные зависимости свойств ртути, найденные в эксперименте, очень интересны. Также как в щелочных металлах области изменения атомной структуры в ртути отмечены особенностями различных свойств. Данные по сдвигу Найта [90] (рис. 4.21) показывают наличие трех областей ( $13.6 \text{ g/cm}^3 < \rho < 11.0 \text{ g/cm}^3$ ,  $11.0 \text{ g/cm}^3 < \rho < 9.2 \text{ g/cm}^3$ ,  $9.2 \text{ g/cm}^3 < \rho$ ) с различными углами наклона графика, которые совпадают с областями изменения атомной структуры. По результатам анализа электропроводности,

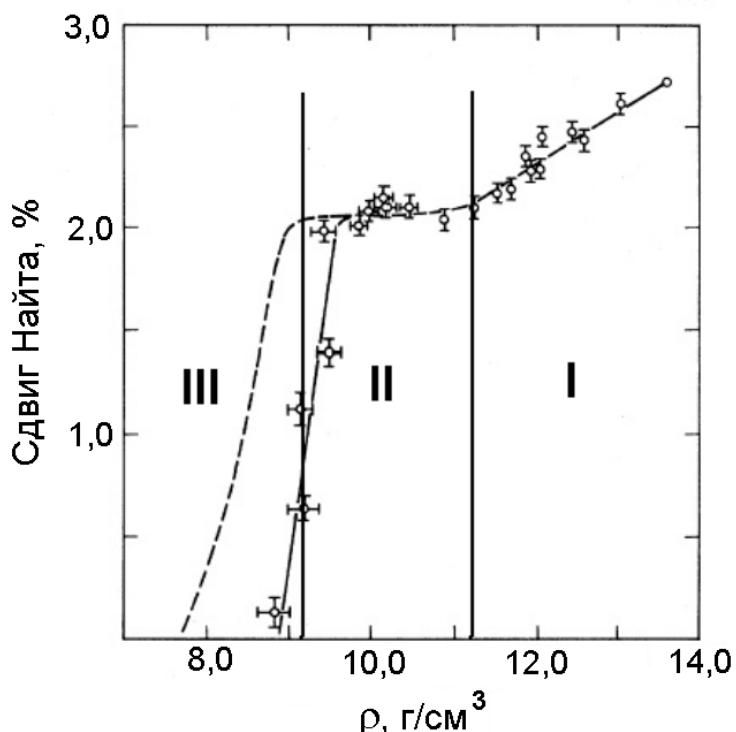


Рис. 4.21: Сдвиг Найта для Hg [90]. Показаны области с разной структурой.

коэффициента Холла и сдвига Найта было сделано заключение [91], что у ртути существует несколько областей с различным типом проводимости:

а) режим распространения  $11 < \rho < 13,6 \text{ г/см}^3$ ; б) диффузионный режим,  $9,2 < \rho < 11 \text{ г/см}^3$ ; в) негомогенный транспортный режим,  $8,0 < \rho < 9,2 \text{ г/см}^3$ ; и г) полупроводниковый режим  $\rho < 7,8 \text{ г/см}^3$ , где  $\rho$  - плотность. Можно заметить, что области а), б) и в) практически совпадают с областями I, II и III, в которых преобладает разный тип структуры (см. рис. 3.27). Область г) не попадает в изучавшийся нами температурный диапазон. По-видимому, совпадение интервалов электропроводности и областей I, II, III связано с тем, что у ртути изменения в атомной структуре непосредственно влияют на электронную проводимость.

## Выводы

Модификация метода ЛМТО - рекурсии была использована для исследования электронной структуры и свойств расплавов металлов в широком диапазоне температур и плотностей. При сравнении с экспериментальными данными, данный метод показал приемлемую точности нахождения электропроводности. Были выполнены расчеты электронной структуры и свойств расплавов Fe [258], Cs [198], Hg [268]. Формирование рыхлой атомной структуры при низких плотностях расплавов приводит к недостоверности модели свободных электронов. Однако метод Кубо-Гринвуда корректно описывает зависимость электропроводности от температуры при условии использования модели достаточного размера.

Эффект постепенной локализации электронов при повышении температуры является определяющим при описании электропроводности щелочных металлов. В Hg эффект пространственной локализации волновых функций практически не наблюдается. Для Hg моделирование подтверж-

ло происходящее с ростом температуры разделение  $s-$  и  $p-$  зон плотности состояний, между которыми располагается уровень Ферми.

Несмотря на различие механизмов изменения электрической проводимости в щелочных металлах и ртути наблюдается ряд закономерностей:

- В области плотных состояний наблюдаются металлическое состояние расплавов, и ртути, и щелочных металлов. Удельные сопротивления от температуры имеют линейные зависимости, сдвига Найта уменьшается при уменьшении плотности, нет аномалий электронного спектра вблизи энергии ферми.
- В области рыхлых состояний наблюдается индивидуальное поведение элементов в соответствии с электронным строением атомов. У ртути заполненная  $S^2$  оболочка, приводящая к диамагнетизму атомов ртути и возникновению атомарного пара. У щелочных металлов - неспаренный электрон  $S^1$ , приводящий к парамагнетизму атомарного состояния и тенденции к образованию димеров в парообразном состоянии. Это объясняет увеличение размера щели в плотности электронных состояний ртути и прогрессирующую локализацию электронов в щелочных металлах.

Таким образом, все наблюдаемые аномалии температурных зависимостей магнитной восприимчивости, сдвига Найта, электропроводности расплавов и положение перехода металл-неметалл в щелочных металлах и ртути объясняются совместным изменением пространственных атомных конфигураций и перестройкой электронных состояний.

## 5. Процессы структурообразования при конденсации из газовой фазы

В данной главе рассматриваются вопросы описания термодинамического состояния металлических кластеров в процессе интенсивной конденсации и этапы формирования структуры объемной фазы при росте кластеров, находящихся в разных термодинамических условиях. Моделирование проводилось на примере формирования кластеров меди в аргоновой среде. Для выявления термодинамического состояния кластеров использованы результаты моделирования процесса конденсации, описанные в разделе 2.3. Изучение этапов формирования структуры проводилось при рассмотрении кластеров разных размеров, находящихся в разных равновесных термодинамических условиях.

Т.к. рассматриваемые кластеры находятся в газо-жидкокаподобном состоянии то наряду с термином "кластер" для малых объектов будет использован термины "атомный комплекс", означающий совокупность небольшого числа атомов, составляющих единый объект. Для них также можно встретить название "гетерофазные флюктуации". В наших моделях к ним отнесены кластеры от двух до нескольких десятков атомов.

При рассмотрении термодинамического состояния малых кластеров удобно вместо температуры, являющейся макроскопическим параметром, использовать среднюю кинетическую энергию частиц. Для сравне-

ния различных составляющих энергии частиц с тепловой энергией движения частиц при некоторой температуре, удобно использовать соотношение:  $E[\text{эВ}] = 3k_b T/2e = 1,29 * 10^{-4}T[\text{К}]$ , где  $E$  - энергия теплового движения в расчёте на одну частицу, в электронвольтах, а  $T$  - температура в Кельвинах.

### **5.1. Энергетическое состояние атомных комплексов и кластеров при интенсивной конденсации**

В главе 2.3 показано, что процессы, протекающие при нуклеации, описываются в рамках модели случайных столкновений, частота которых может быть определена в рамках классической молекулярно - кинетической теорией. При этом основным препятствием развития данной модели является необходимость найти вероятность присоединения атома к кластеру при их столкновении. Это даёт возможность выбрать для моделирования систему, частота столкновений частиц в которой повышена в сравнении с экспериментальной, при условии, что столкновения остаются парными. Для удобства накопления статистики были использованы модели с постоянной начальной плотностью металлического пара  $\rho = 0,39 \text{ г}/\text{м}^3$  и разными условиями охлаждения.

Вероятность присоединения атомов к кластеру при столкновениях напрямую связана с термодинамическим состоянием, в котором находится кластер перед столкновением. Для анализа энергетического состояния кластеров разного размера были найдены: энергия поступательного движения кластера, энергия вращательного движения кластера и кинетическая часть внутренней энергии кластера, как единого тела. Эти величины могут

быть найдены, если известны скорости всех атомов, составляющих кластер. Введем обозначения:  $V$  - скорость центра масс кластера,  $N$  - количество атомов в кластере,  $m_i$ ,  $v_i$  - масса и скорость одного атома,  $L$  мгновенный момент импульса кластера и  $J$  момент инерции относительно оси, совпадающей с моментом импульса. Энергию поступательного движения кластера можно найти как:

$$E_{tr} = \frac{Nm_iV^2}{2}. \quad (5.1)$$

Энергия вращательного движения кластера

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2J} \quad (5.2)$$

получается, если перейти в систему координат, связанную с центром масс кластера и найти мгновенный момент импульса  $\bar{L} = \sum m_i [\bar{r}_i \times \bar{v}_i']$  и момент инерции  $J = \sum m_i (\bar{r}_i^2 - \bar{r}_{iL}^2)$ , здесь  $\bar{r}_i$  и  $\bar{r}_{iL}$  - радиус-вектор атома относительно центра масс кластера и его проекция на направление момента импульса. Среднюю энергию теплового движения атомов внутри кластера (в расчёте на атом) можно найти в системе отсчёта в которой он покойится ( $\bar{P} = 0$ ,  $\bar{L} = 0$ ):

$$E_{At\_cl} = \frac{1}{N} \left( \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - E_{tr} - E_{rot} \right). \quad (5.3)$$

Эта величина является кинетической частью внутренней энергии кластера в расчёте на один атом, и характеризует его внутреннее термодинамическое состояние.

Если кластер находится в термодинамическом равновесии со средой, то его энергии поступательного и вращательного движения должны иметь максвелловское распределение со средним значением  $3/2k_B T$ , при этом кинетическая часть внутренней энергии кластера в расчёте на один

атом должна быть порядка средней кинетической энергии атома в твёрдом теле ( $3/2k_B T$ ). Изучение распределений кластеров по разным составляющим полной энергии (формулы 5.1, 5.2, 5.3), делает возможным определение эффективной температуры, отвечающей разным степеням свободы кластеров (поступательным, вращательным или внутренними). Возможность определения и вычисления разных температур для разных степеней свободы в методе молекулярной динамики обсуждается в книге Алена и Тилдесли [155]. Обычно при моделировании вопрос о равнораспределении энергии (или равенстве соответствующих температур) для разных степеней свободы кластеров не рассматривается, т.к. система заведомо считается равновесной. Только в нескольких работах подчёркивается важность рассмотрения неравновесных условий при моделировании кластеров. В работах [141, 142] исследовалось влияние буферного газа на процесс конденсации. В обеих работах отмечено значительное влияние параметров теплоносителя (буферного газа) на скорость конденсации. В работе [210] рассматривался процесс адиабатической нуклеации, когда система скачком переводится в пересыщенное состояние, при этом дальнейшего отвода теплоты не происходит. При этих условиях наблюдается частичная конденсация, степень которой зависит от начального переохлаждения.

### **5.1.1. Энергия атомных комплексов**

В данной работе средние значения энергии для разных степеней свободы кластеров оказались различными, т.е. полного теплового равновесия в системе не наблюдается. Модель из 10000 атомов с начальной плотностью пара  $0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$ , соотношение Cu:Ar - 1:1, рассматривалась на интервале

времени 300 нс, включающем стадию нуклеации и фазу роста кластеров. Температура термостата, прикладываемого только к атомам буферного газа, равнялась 300 К. Атомы металла добавлялись в систему по мере нуклеации. Усреднение проводилось по всем атомным комплексам определённого размера, встречающимся в системе за время моделирования. Были обработаны около 7000 мгновенных конфигураций системы. Для комплексов до 25 атомов данная методика позволяет получить плавные кривые распределения, показанные на рисунке 5.1. Для комплексов большего размера статистической информации оказывается не достаточно. Результаты исследования показали, что поступательная (рис. 5.1а) и вращательная (рис. 5.1б) степени свободы атомного комплекса имеют распределение энергии, которое хорошо воспроизводит распределение Максвелла со средним значением энергии около  $3/2k_B T$ . Это может считаться признаком термодинамического равновесия в системе по данным степеням свободы. Отметим, что энергия вращательного движения частиц не контролируется термостатом в методе молекулярной динамики, поэтому ее значение (рис. 5.1а) немного больше, чем энергия термостатируемого (принудительно поддерживаемого при определённой температуре) буферного газа.

На рис. 5.1 показано распределение атомных комплексов по внутренней энергии теплового движения, приходящегося на атом, (формула 5.3). Разные кривые соответствуют статистике для кластеров разного размера. Можно заметить, что для малых атомных комплексов (до 10 атомов) распределение напоминает распределение Максвелла, а для кластеров размером 10 и более атомов оно близко к нормальному распределению. Из графиков видно, что средняя энергия теплового движения атомов в ком-

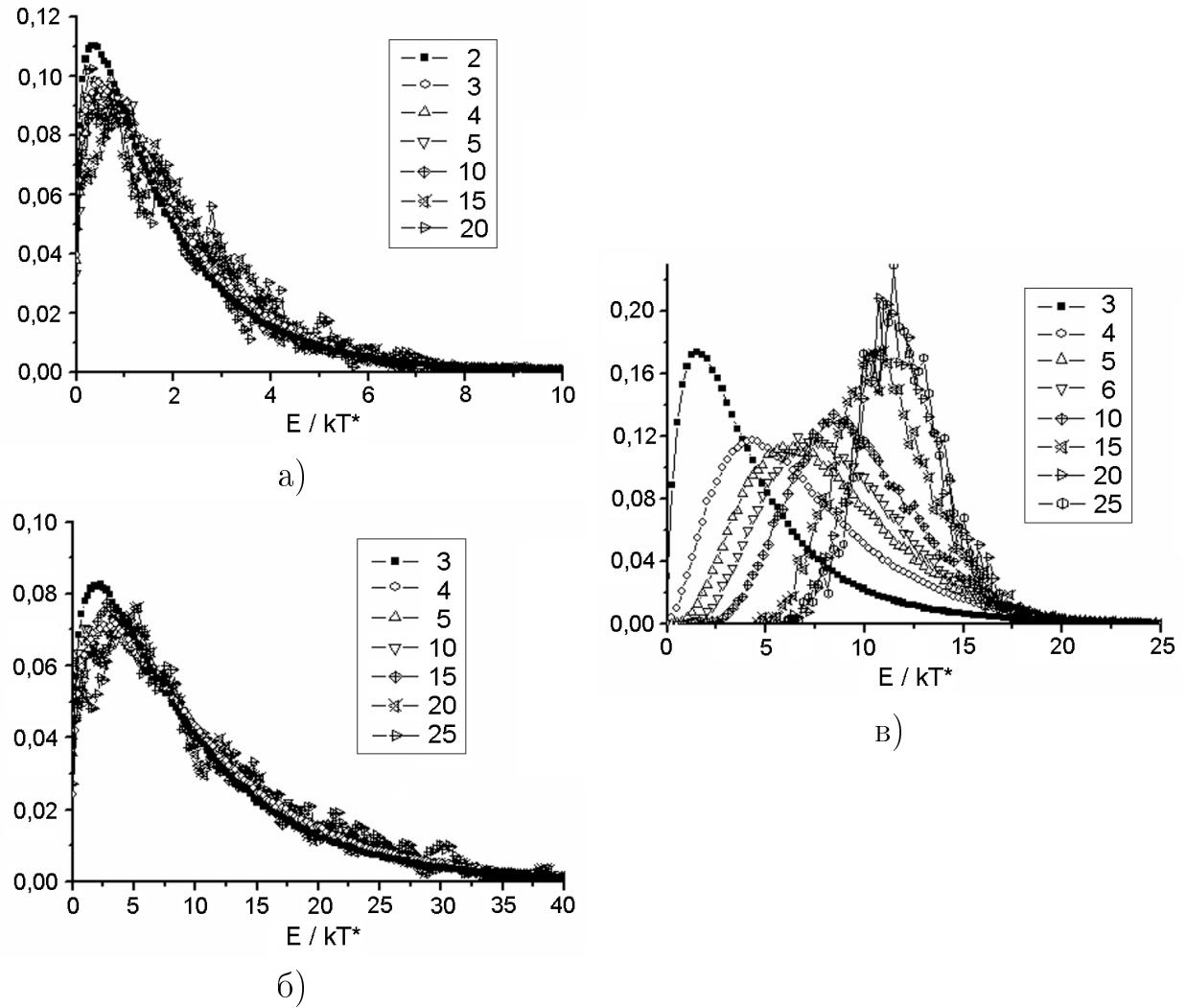


Рис. 5.1: Распределение атомных комплексов по энергии при температуре термостата для буферного газа  $T^* = 300$  К и плотности пара мономеров  $0,39$  кг/м<sup>3</sup> [211]. а) - распределение по энергии поступательного движения (формула 5.1). б) - распределение по энергии вращательного движения (формула 5.2). в) - распределение по средней энергии теплового движения атомов ( $E_{At\_cl}$ , формула 5.3). Цифрами от 2 до 25 обозначено количество атомов в комплексе.

плексе повышается с увеличением его размера и не совпадает с  $3/2k_B T$ . Для комплексов из 25 атомов и больше она составляет  $0,3$  -  $0,4$  эВ/атом, что на порядок выше, чем тепловая энергия движения пара мономеров (около 0,04 эВ/атом), но значительно меньше, чем энергия испарения для объёмного материала (около 3 эВ/атом).

Повышение средней энергии теплового движения атомов в комплексе,

т.е. его внутренней температуры, при увеличении размера, можно объяснить различной устойчивостью больших и малых атомных комплексов и различной скоростью их охлаждения. Малые комплексы менее устойчивы и имеют меньшее время релаксации, следовательно, избыточная энергия, запасённая в них, меньше и она быстрее передаётся в остальную систему. Комплексы большого размера более устойчивы и имеют большее время релаксации, что при условии их роста будет давать большую среднюю энергия теплового движения атомов в них. Это видно из рисунка 5.1. Таким образом, кластеры разных размеров в системе имеют разные распределения по величине средней энергии теплового движения атомов в них, т.е. разные температуры. Распределение атомных комплексов по энергии также показ-

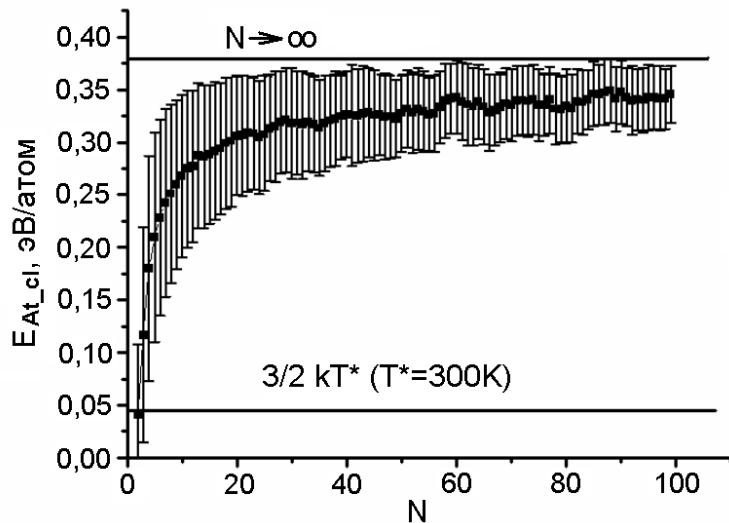


Рис. 5.2: Среднее значение энергии теплового движения атомов в комплексах разного размера (формула 5.3. Вертикальные линии - среднеквадратичные отклонения).

зывает (рисунки 5.1в, 5.2), что существует предельная энергия теплового движения атомов в них. Она составляет порядка 0,37 эВ/атом, и находится между энергией плавления (около 0,2 эВ/атом) и энергией испарения для объёмного материала (около 3 эВ/атом).

### 5.1.2. Энергетическое состояние кластеров в процессе роста

Для определения энергетического состояния одного кластера в процессе его роста было изучено изменение трех составляющих его кинетической энергии (формулы 5.1, 5.2, 5.3) с течением времени. Условия моделирования соответствовали данным из предыдущего раздела. Для кластера, который вырос за время моделирования до максимального размера, на рисунке 5.3 показаны зависимости от времени его размера (рис. 5.3г) и составляющих его кинетической энергии (рис. 5.3а - 5.3в). Из графика 5.3г

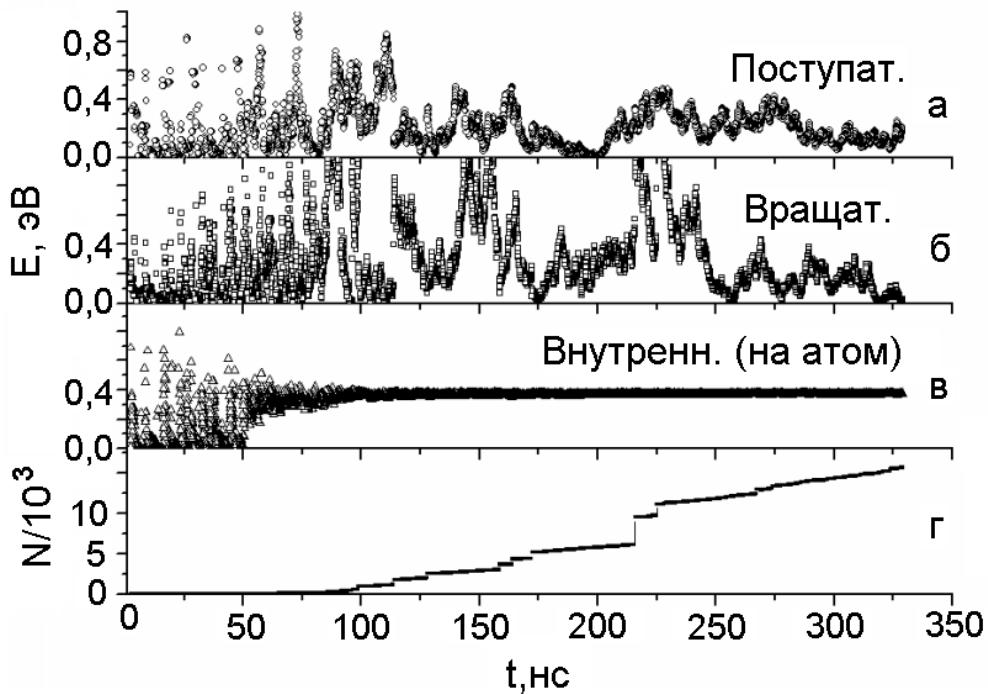


Рис. 5.3: Зависимость от времени: а - энергии поступательного движения кластера, б - энергии вращательного движения кластера, в средней энергии теплового движения атомов в кластере, г - числа атомов в кластере [270].

можно увидеть, что рост кластера после достижения критического размера (30-40 атомов, время 50 нс) происходит, как посредством присоединения мономеров и мелких кластеров (наклонные участки графика), так и объединением с крупными кластерами (скакки графика). По графикам 5.3а -

5.3в можно заключить, что:

- Энергия поступательного и вращательного движения кластера претерпевает скачки в моменты столкновений и сильно флюктуирует, но достаточно быстро падает до величин сопоставимых с энергией теплового движения атомов пара и буферного газа (около 0,04 эВ/атом). Это соответствует заключению о высокой степени равновесности этих степеней свободы и буферного газа, которое было сделано ранее для малых атомных комплексов.
- Кинетическая энергия атомов внутри кластера, напротив, не стремится к термодинамическому значению (0,04 эВ/атом), т.е. внутренние степени свободы не находятся в тепловом равновесии с остальной системой на рассматриваемых этапах формирования кластеров.

Судя по рисункам 5.1в и 5.3в, средняя энергия теплового движения атомов в кластерах имеющих размер больше 25 атомов формируется на уровне 0,3 - 0,37 эВ/атом. Для кластеров с размером более 500 атомов распределение становится настолько узким, что можно сказать, что эта энергия точно равна 0,37 эВ/атом. Наблюдение за эволюцией кластеров в процессе моделирования показало, что если энергия превышает указанное значение, то часть атомов отрываются от кластера и уносят избыток энергии. Моделирование постепенного нагрева единичного кластера, первоначально содержащего 3200 атомов показало, что изменение внутренней энергии до 0,3 эВ/атом не приводит к изменению размера кластера, для энергий 0,3 - 0,35 эВ/атом кластер испаряется несущественно, при энергиях выше 0,37 эВ/атом - кластер разрушается. Таким образом значение

средней энергии теплового движения атомов в кластерах меди большого размера (более 100 атомов) составляет величину 0,37 эВ/атом, которая является максимальным значением энергии, при котором кластер не распадается, т.е. в кластере при интенсивном росте накапливается максимальная внутренняя энергия, при которой он остаётся стабильным.

### **5.1.3. Режим охлаждения кластеров**

Накопление в кластере большой внутренней энергии является следствием избыточного подвода тепла к кластеру при присоединении мономеров, и недостаточного его отвода через столкновения с атомами буферного газа. Для выяснения влияния этих двух факторов, были рассмотрены модели с увеличенной плотностью атомов буферного газа (для увеличения отвода тепла) и модели без добавления мономеров при конденсации (для уменьшения тепловыделения в системе).

На рисунке 5.4 показаны зависимости внутренней энергии кластера от времени для систем с различными концентрациями аргона и разными условиями поддержания парциального давления пара металла. Начальная плотность и температура термостата всегда при этом были  $0,39 \text{ кг}/\text{м}^3$  и 300 К соответственно. Приведены данные для кластеров, которые выросли в соответствующей модели до максимального размера. Из графиков легко заметить, что:

- При режиме поддержания парциального давления пара металла имеющееся количество аргона оказывается недостаточным для снижения температуры кластера, поэтому рост кластера в этом режиме всегда происходит по механизму, описанному в разделе 5.1.2, который можно

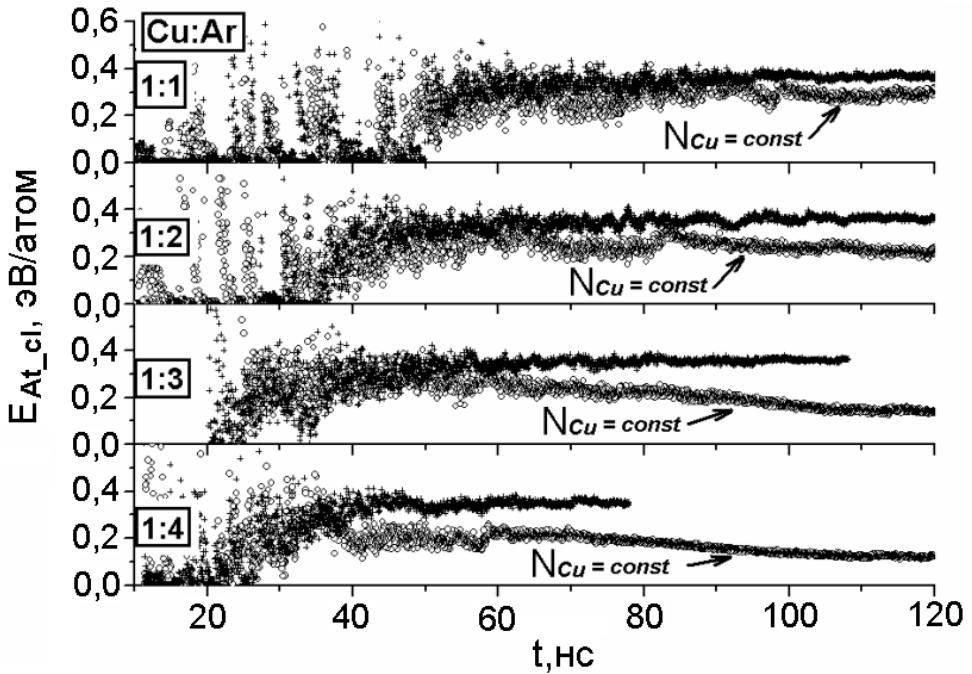


Рис. 5.4: Зависимость от времени средней энергии теплового движения атомов в кластере наибольшего размера [270]. 4 графика - результаты моделирования с разной концентрацией буферного газа, в 1 - 4 раза выше концентрации металлических частиц. Окружности ( $N_{Cu} = const$ ) соответствуют режиму без добавления мономеров металла (концентрация металлических частиц падает со временем). Кресты - мономеры добавляются в систему (концентрация металлических частиц постоянна).

условно назвать режим "максимальной энергии". При данном режиме средняя энергия теплового движения атомов в кластере составляет постоянную величину около 0,37 эВ/атом, которая является максимально допустимой для данного потенциала межчастичного взаимодействия.

- Если мономеры металла не добавляются, то кластер может остывать. При этом процесс остывания занимает достаточно длительное время. При максимальной концентрации аргона средняя энергия теплового движения атомов в кластере падает в три раза (с 0,37 эВ/атом до

0,13 эВ/атом) за время 80 нс, что превосходит время нуклеации (при данных условиях около 30 нс). При этом температура кластера в разы превышает температуру буферного газа (300 К или 0,04 эВ/атом), т.е. тепловое равновесие не может считаться достигнутым.

Для систем с постоянным количеством атомов металла нужно отметить, что существенное остывание кластеров между столкновениями их с мономерами и друг с другом может происходить только после того, как большинство атомов металла сформировали кластеры и количество частиц (кластеров и атомов) металла становится на порядок меньше, чем количество атомов (мономеров) металла в начальном состоянии.

Описание процесса интенсивного роста кластеров, когда они находятся в состоянии с большой внутренней энергией, может быть выполнено в терминах баланса энергии. Выше нами отмечалось, что кластеры в процессе роста находятся в возбуждённом состоянии, кинетическая энергия атомов в них составляют величину порядка 0,3 эВ/атом, а энергия присоединении атома к объёму материала около 3 эВ. Считая, что в процессе столкновения атома буферного газа с кластером успевает происходить перераспределение энергии между атомами кластера и буферного газа, для режима стационарного роста кластера, т.е. процесса роста, когда энергия теплового движения атомов внутри кластера постоянна, можно записать, что энергия, выделяющаяся при присоединении атома металла должна отводится через столкновения с атомами аргона:

$$Z_{Cu} \cdot \Delta E_s = Z_{Ar} \cdot (E_{cl} - E_0), \quad (5.4)$$

здесь  $Z_{Cu}$ ,  $Z_{Ar}$  - число столкновений кластера с атомами пара и атомами

буферного газа в ед. времени,  $\Delta E_s$  - теплота конденсации,  $E_{cl}$  - энергия движения атомов в кластере,  $E_0$  - кинетическая энергия теплового движения частиц в системе. Если размер кластера много больше размера атома и средние скорости теплового движения  $Ar$  и  $Cu$  можно считать примерно одинаковыми, то соотношение концентраций мономеров металла и атомов буферного газа при росте в режиме "максимальной энергии" равно:

$$\frac{Z_{Ar}}{Z_{Cu}} = \frac{C_{Ar}}{C_{Cu}} = \frac{\Delta E_s}{E_{cl} - E_0} \approx \frac{3}{3,7 - 0,04} \approx 9, \quad (5.5)$$

т.е. процесс охлаждения кластеров начинается, только при концентрациях аргона превосходящих концентрацию пара металла на порядок. Это согласуется с результатами нашего моделирования: кластеры начинали заметно остывать, когда их концентрация падала на порядок от начальной концентрации мономеров (рис. 5.4). В работе [142] авторы нашли, что начальное соотношение концентрации металла и буферного газа 1:10 при моделировании создаёт режим нуклеации близкий к предельному для большого количества буферного газа. По всей видимости, это означает, что кластеры, температура которых успевает уменьшаться между последовательными столкновениями с мономерами металла, растут по единообразному механизму, присоединяя к себе все подлетающие мономеры практически без испарения.

## 5.2. Структура кластеров и атомных комплексов

В данном разделе рассматриваются вопросы описания структуры атомных комплексов и кластеров. Термодинамическое состояние малых атомных комплексов (до 10 атомов) и кластеров определяется по - раз-

ному. Для атомных комплексов из-за значительной флуктуации внутренней энергии невозможно указания конкретного термодинамического состояния, поэтому их структура анализируется при помощи качественного критерия - стабильности. Состояние атомных комплексов большего размера и кластеров можно определить через энергию теплового движения атомов в них, поэтому анализируется их структура, соответствующая определенному диапазону значений внутренней энергии и размеру.

### **5.2.1. Структура и стабильность малых атомных комплексов**

Для изучения вопроса стабильности возникающих атомных комплексов малого размера (до 10 атомов) необходимо иметь возможность их выделения из системы. Для этой цели критерия Стиллинжера, использованного в главе 2.3, оказывается недостаточно, т.к. малость расстояния между атомами не означает появление устойчивого комплекса. Дополнительно к геометрическому критерию необходимо применять анализ времени существования выбранного комплекса.

Наблюдение показало, что высокие значения энергии связи атомов, порядка 1 эВ/атом (эквивалентная температура 8 кК), приводят к тому, что при столкновении атома металла с другим атомом или кластером первоначально происходит образование "горячих" комплексов, имеющих внутреннюю энергию значительно превышающую энергию теплового движения. Получающиеся "горячие" комплексы остывают посредством столкновений с более "холодными" атомами буферного газа или при помощи отделения части комплекса.

В данной работе стабильность / метастабильность атомного комплекса

са определялась по характеру зависимости его размера от времени. Размер кластера определялся каждые 5 шагов моделирования (0,02 пс) по геометрическому критерию Стиллинжера и записывалась в файл для последующего анализа. Расстояние, на котором атомы считались связанными, было равно  $R_{cut} = 2,7 \text{ \AA}$ . Выбор этого параметра обсуждался в главе 2. При заданных параметрах анализа упругие удары молекул происходят за время 10 - 20 шагов моделирования. Неупругие соударения приводят к формированию комплексов, которые циклически, каждые 15 - 100 шагов моделирования, меняют свой размер. Будем называть их "метастабильными". Возможно также образование "стабильных" комплексов, время жизни которых составляет сотни и тысячи временных шагов.

Движение частиц в метастабильном комплексе напоминает движение системы тел, которые периодически сближаются и удаляются друг от друга, не образуя единого тела устойчивой формы. Метастабильные комплексы имеют существенный избыток энергии, заключённый во внутренних степенях свободы, который после соударения с атомами буферного газа может быть передан в среду, после чего образуется стабильный комплекс - аналог жидкой капли.

На рисунке 5.5 представлены графики суммарного времени жизни (число комплексов<sup>\*</sup>время жизни конкретного комплекса) стабильных и метастабильных комплексов разных размеров, появившихся в системе до указанного момента времени. Приведены интегральные характеристики, т.к. их использование позволяет избавиться от статистических ошибок и получить более наглядную картину изменения количества малых атомных комплексов. Как видно из графика 5.5, на начальном этапе нуклеации ос-

новными формированиями в системе являются метастабильные и стабильные тримеры. Это связано с тем, что тример стабильнее димера.

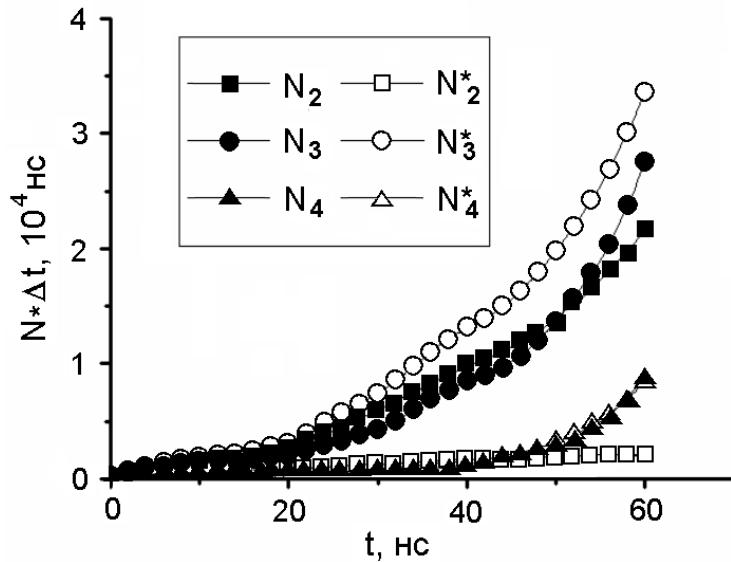


Рис. 5.5: Суммарное время жизни стабильных ( $N_2$  -  $N_4$ ) и метастабильных ( $N_2^*$  -  $N_4^*$ ) комплексов размера 2 - 4 атомов, появлявшихся в системе до определённого момента времени.

По графику 5.5 можно отметить, что особое место в процессе роста кластеров занимают метастабильные и стабильные димеры. Метастабильные димеры в системе присутствуют в малом числе и их доля практически не изменяется. По-видимому дело в том, что для образования метастабильного димера кроме двух атомов необходимо присутствие третьего атома (металла или газа), которому отдаётся избыток энергии. Это определяет малую вероятность появления димера, т.к. частота тройных столкновения пропорциональна кубу концентрации частиц, в отличие от двойных столкновений, для которых частота пропорциональна квадрату концентрации. Считается, что малая вероятность появления димеров на начальных этапах конденсации может стать сдерживающим фактором конденсации, а процесс образования метастабильных димеров и их стабилизация может определять скорость протекания начальной стадии нуклеации. Метаста-

бильный димер довольно быстро стабилизируется или распадается, и их концентрация остаётся низкой, в то время как число стабильных димеров - растёт.

Сравнение данных графика 5.5 и графиков 2.22, 2.23, показывающих присутствие большого количества димеров, приводит к выводу, что это неточность, полученная из-за статичного рассмотрения кластеров. При статичном анализе положение атомов фиксируется единожды через значительные промежутки времени, что не исключает ситуации, когда части метастабильного кластера считаются несвязанными из-за возникшего большого расстояния между ними. Такими частями могут быть мономеры, димеры, реже тримеры и т.д. Это приводит к завышенным значениям числа димеров при подсчетах. На самом деле стабильные и метастабильные димеры в системе - часть более крупных метастабильных формирований. Особенно наглядно это видно из того, что согласно графику 5.5 количество метастабильных димеров в системе крайне мало.

Анализ параметров столкновений, проведенный в этом разделе и главе 2.3.4 позволяет указать отличие найденного механизма образования зародыша конденсированной фазы от теоретических моделей. Столкновение кластера с металлическими частицами (адиабатическое увеличение числа атомов) приводит к резкому понижению его стабильности. При этом возможны три механизма перераспределения избыточной энергии, позволяющие сохранить кластер:

1. Присутствие в момент столкновения третьего тела (атома газа или металла), уносящего избыток энергии. Данные процессы имеют малую вероятность (пропорциональные кубу концентрации), поэтому

существенны только для образования димеров, для которых другие механизмы маловероятны.

2. Часть кластера отрывается от него, унося избыточную энергию. Дан-  
ный способ будет являться основным при столкновениях небольших  
кластеров (атомных комплексов), т.к. большая энергия, выделяющая-  
ся при сближении двух комплексов, сразу делает получившуюся си-  
стему нестабильной. Данный процесс наблюдался также при столк-  
новении больших кластеров.
3. Кластеры большого размера могут расти посредством присоедине-  
ния мономера или малого кластера, т.к. избыток энергии может пере-  
распределиться по внутренним степеням свободы кластера без нару-  
шения его целостности. По-видимому, это обстоятельство определяет  
минимальный размер устойчивого кластера (критического зародыша  
в классическом его понимании). Однако такая трактовка критиче-  
ского зародыша является динамической, т.к. зависит от состояния  
конкретного кластера, а не только от его размера.

### **5.2.2. Зависимость структуры кластера от размера и внутрен- ней энергии**

Для изучение вопроса формирования структуры при росте класти-  
ров рассматривались модели, содержащие один кластер металла в среде  
инертного газа. Начальное состояние системы получали по следующему  
алгоритму: после моделирования нуклеации, из системы убирались атомы  
металла, за исключением атомов, принадлежащих одному кластеру. Тем-

пературный режим в системе, содержащей один кластер, регулировался через изменение кинетической энергии атомов буферного газа. Рассматривались кластеры разного размера (до 3200 атомов), выдерживаемые при разных температурах (внутренняя энергия от 0,05 до 0,40 эВ/атом). Найдено, что значение внутренней энергии выше 0,35 эВ/атом соответствует интенсивному испарению кластера.

Анализ структуры нагретых кластеров сопровождается естественными трудностями: взаимное расположение атомов постоянно меняется, т.е. необходима статистическая интерпретации данных; размер кластера относительно мал, поэтому методика должна использовать минимальные фрагменты структуры. По этим причинам использование симплексов Делоне, описанных в главе 2, удобно для классификации атомных конфигураций в небольших системах. Т.к. число симплексов в разы больше, чем число атомов, использование симплексов Делоне повышает статистическую надёжность результатов. Также симплекс Делоне является наименьшим элементом структуры, поэтому оказывается возможным изучать зависимость структуры слоев кластера в зависимости от расстояния до его центра.

Согласно моделированию Томсона и др. [147] поверхностное натяжение сверхмалых капель жидкости хорошо определяется по классической формуле Лапласа с поправкой Толмана на радиус кривизны поверхности уже для кластеров, содержащих более 50 атомов. Т.е. кластер размера более 50 атомов может считаться фрагментом жидкости. Для анализа были выбраны три кластера размером 21, 290 и 3200 атомов. Кластер 3200 атомов может считаться "большим", т.к. он содержит более 10 атомных слоев; кластер из 290 атомов - "средним"; а кластер из 21 атомов - "малым", т.к.

он содержит всего 1-2 слоя атомов. Одно из положений атомов в кластерах показано на рисунке 5.6. Для получения результатов по структуре проводилось усреднение по  $10^5$  конфигурациям атомов в кластере при данной энергии, за начало отсчёта выбирался центр масс кластера. Анализировались только внутренние симплексы кластера, т.е. симплексы все грани которых являются внутренними.

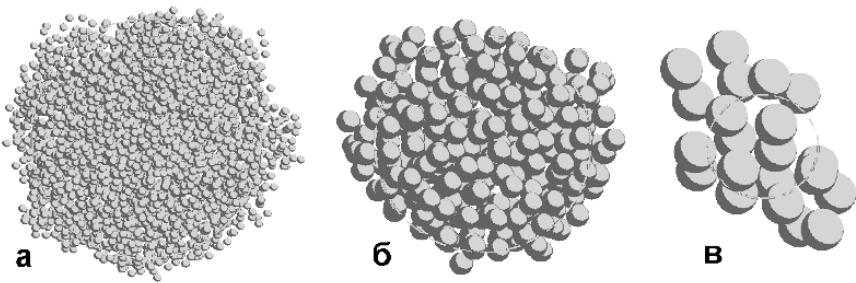


Рис. 5.6: Одна из конфигураций атомов в кластерах а) - 3200 атомов; б) - 290 атомов, в) - 21 атом, пунктирная линия - примерное положение уплотнённого слоя атомов (обсуждение в тексте).

Типы симплексов определялись по методике, изложенной в главе 2. Зависимость доли симплексов разного типа от расстояния до центра масс кластера показаны на рисунках 5.7, 5.9, 5.10. Структура кластеров анализировалась для разных значений внутренней энергии. Т.к. кластеры теряют стабильность при энергиях больше 0,35 - 0,37 эВ/атом, то приведены данные для двух состояний кластеров: стабильного (энергия 0,15 - 0,20 эВ/атом) и близкого к нестабильной области (0,30 - 0,35 эВ/атом).

Согласно графикам 5.7, структура сформированшегося кластера (3200 атомов) состоит из 3-х слоев: 1- центральная часть с постоянной структурой (радиус менее 17 Å), 3 - наружное облако атомов уменьшающейся плотности (расстояния выше 21 Å) и 2-слой, разделяющий конденсированную часть кластера от его псевдо-газовой оболочки. Промежуточ-

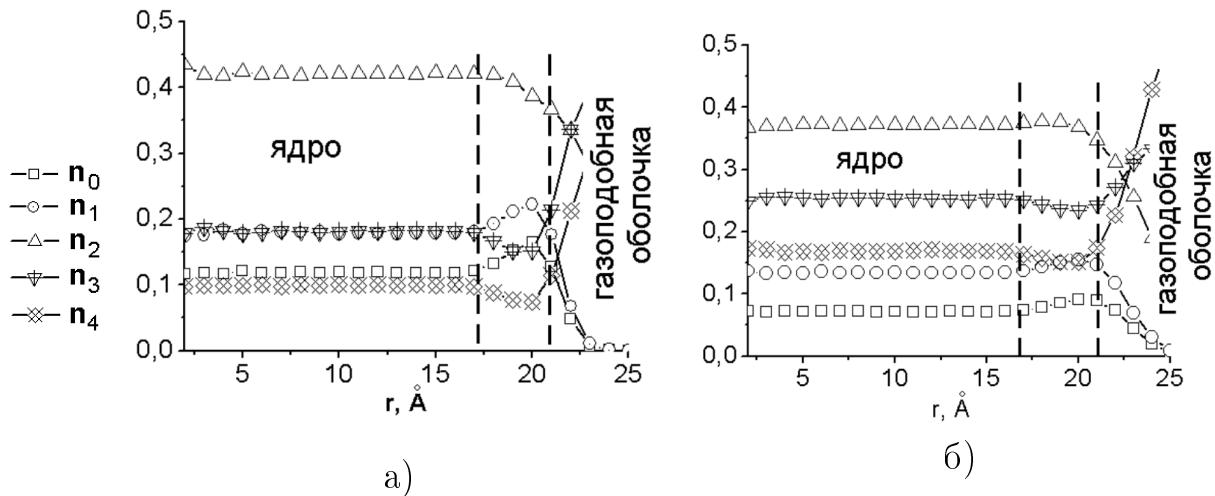


Рис. 5.7: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от расстояния до центра масс кластера из 3200 атомов. а - энергия теплового движения 0,15 - 0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150 - 1540 К). б - энергия теплового движения 0,30 - 0,35 эВ/атом (эквивалентная температура 2300 - 2700 К).

ный слой имеет толщину 3-4 Å, и отличается от ядра кластера повышенным содержанием правильных тетраэдрических элементов (симплексы типа 0 и 1) и пониженным содержанием рыхлых элементов (симплексы типа 3 и 4). Данная структура соответствует более плотноупакованной объёмной фазе, и по всей видимости, обеспечивает стабильность кластера и является проявлением сил поверхностного натяжения. Стоит заметить, что в других работах [147, 148], в которых изучались нагретые кластеры, структура определялась по профилю атомной плотности, на котором слой уплотнения заметить не удается из-за значительной погрешности в данных. На рисунке 5.8 показано расположение 3-х слоев кластера на одной из его атомных конфигураций.

Сравнение рисунков 5.7а и 5.7б показывает, что при нагреве кластера до энергий 0,30 - 0,35 эВ/атом структура разделительного слоя приближается по свойствам к структуре центральной части кластера (см. рис. 5.7б),

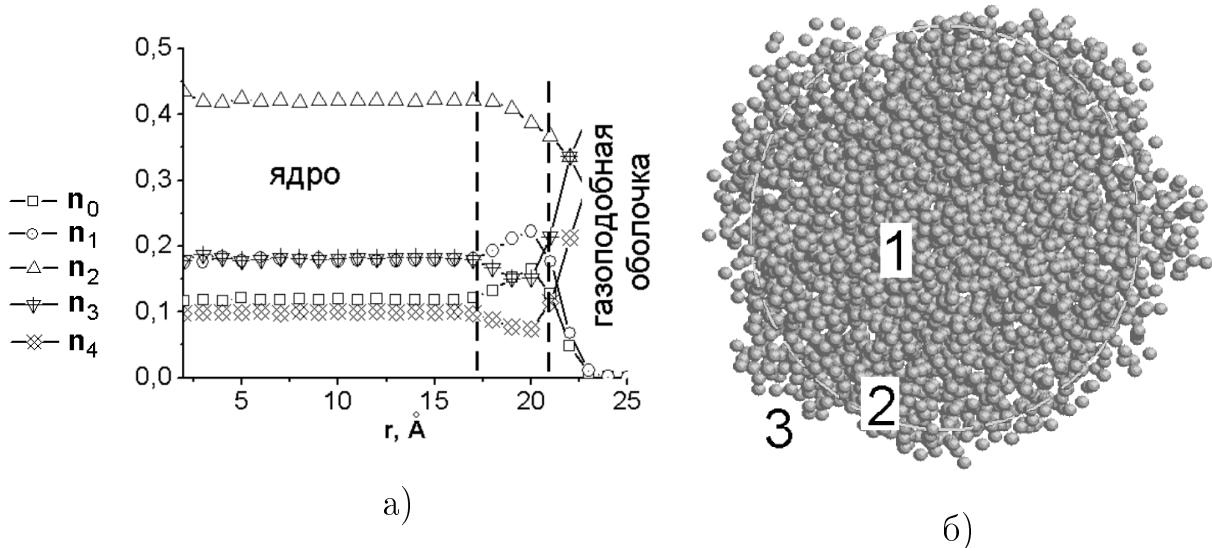


Рис. 5.8: а - параметры структуры  $n_i$  в зависимости от расстояния до центра масс кластера из 3200 атомов. Энергия теплового движения 0,15 - 0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150 - 1540 К), б - Одна из конфигураций атомов в кластере. Слои кластера: 1 - центральная часть (ядро), 2 - уплотнённый слой атомов, 3 - псевдогазовая оболочка.

при этом его ширина увеличивается на величину порядка 15%. В ядре кластера при нагревании также увеличивается доля неплотных симплексов типа 3 и 4 и уменьшается доля симплексов типа 0 и 1, что соответствует характеру изменения структуры объёмной фазы при нагревании.

Для кластеров меньшего размера разделение на слои сохраняется (рисунки 5.9а, б). При этом в кластере из 290 атомов и внутренняя часть и уплотнённый слой имеют большую долю правильных симплексов (типа 0 и 1) в сравнении с кластером из 3200 атомов. Таким образом малый кластер при той же энергии, приходящейся на атом, имеет более плотную атомную структуру. Этот эффект может быть связан с изменением типа упорядочения от ГЦК на икосаэдрический в малых кластерах [115, 116], которое обусловлено увеличивающейся ролью поверхности и возрастанием сил поверхностного натяжения.

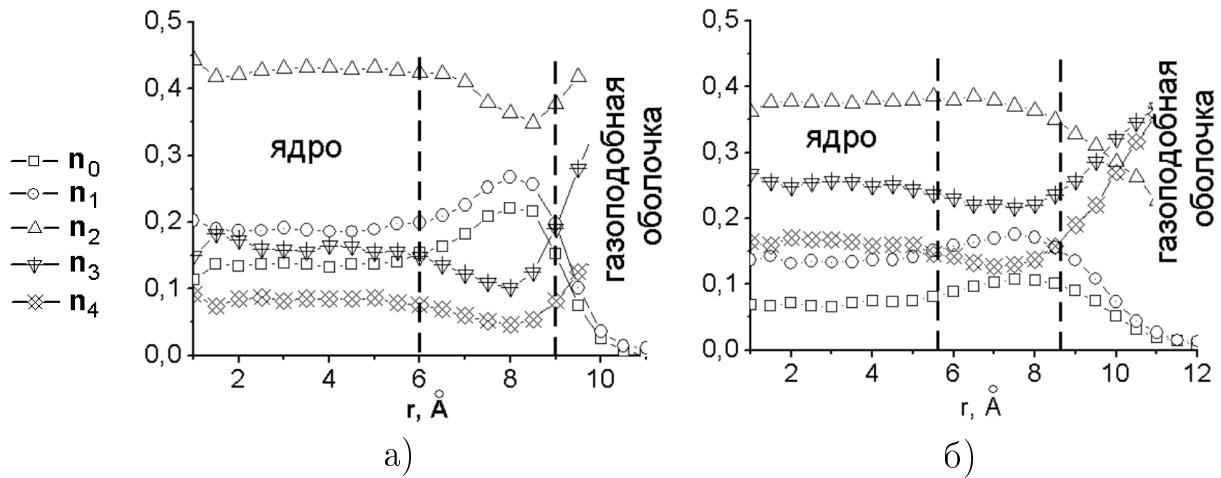


Рис. 5.9: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от расстояния до центра масс кластера из 290 атомов. а - энергия теплового движения 0,15 - 0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150 - 1540 К). б - энергия теплового движения 0,30 - 0,35 эВ/атом (эквивалентная температура 2300 - 2700 К).

Для сверхмалого кластера (21 атом) результаты показаны на рисунке 5.10. Большая подвижность атомов в таком кластере и большие флуктуации значений энергии приводят к высоким погрешностям. Центральная часть кластера окружена облаком атомов, которые могут отдаляться от центра масс на значительные расстояния. В связи с этим, при усреднении использовались данные для широкого диапазона энергий теплового движения, от 0,25 до 0,35 эВ/атом. Кроме того на порядок было увеличено количество атомных конфигураций, по которым проводилось усреднение. Как видно на рисунке 5.10, для малых кластеров ядро кластера практические отсутствует, можно сказать, что оно объединено с уплотнённым слоем. При этом уплотнённый слой сохраняет размер порядка 2 Å, а его структура содержит ещё большую долю правильных тетраэдрических симплексов. Данный тип упорядочения характерен для икосаэдрических структур в которых присутствует большое количество правильных тетраэдров, упако-

ванных в пятичленные кольца [109]. Такой тип упаковки не появляется в объёмных фазах, т.к. при для заполнения большого элемента пространства подобная упаковка становится невыгодна.

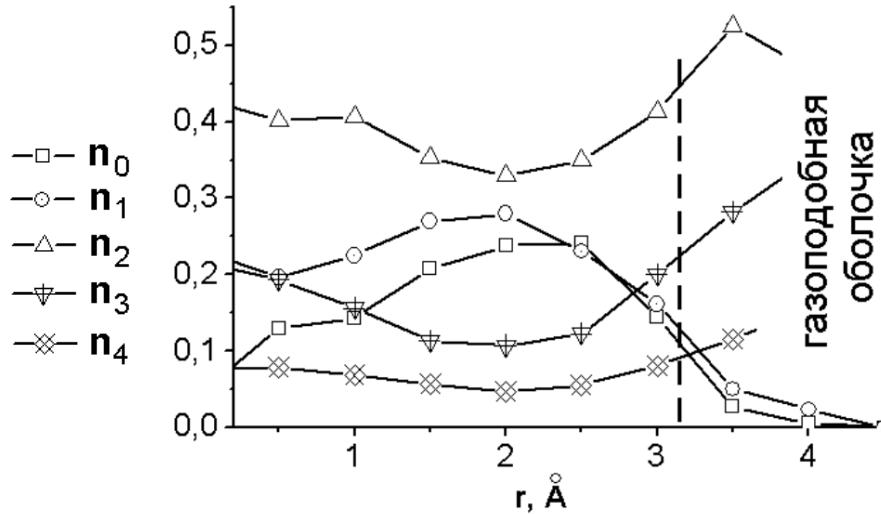


Рис. 5.10: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от расстояния до центра масс кластера из 21 атомов. Энергия теплового движения 0,25 - 0,35 эВ/атом (эквивалентная температура 1930 - 2700 К).

Интересно провести сравнение структуры слоев кластера со структурой объёмной фазы меди при той же температуре. На рисунке 5.11 показаны доли симплексов определённого типа (от 0 до 4) для объёмных моделей меди с потенциалом, используемым при моделировании кластеров. Перед анализом модели из 4000 атомов с периодическими граничными условиями выдерживались при указанных температурах и атмосферном давлении. На рисунке приведены состояния, соответствующие жидкости (большие температуры), аморфному состоянию и ГЦК кристаллу. На рисунке хорошо видна точка плавления модели вблизи истинной температуры плавления меди (1356 К). Можно заметить, что объёмная структура жидкой фазы не зависит от истории системы, т.е. появляется возможность проводить срав-

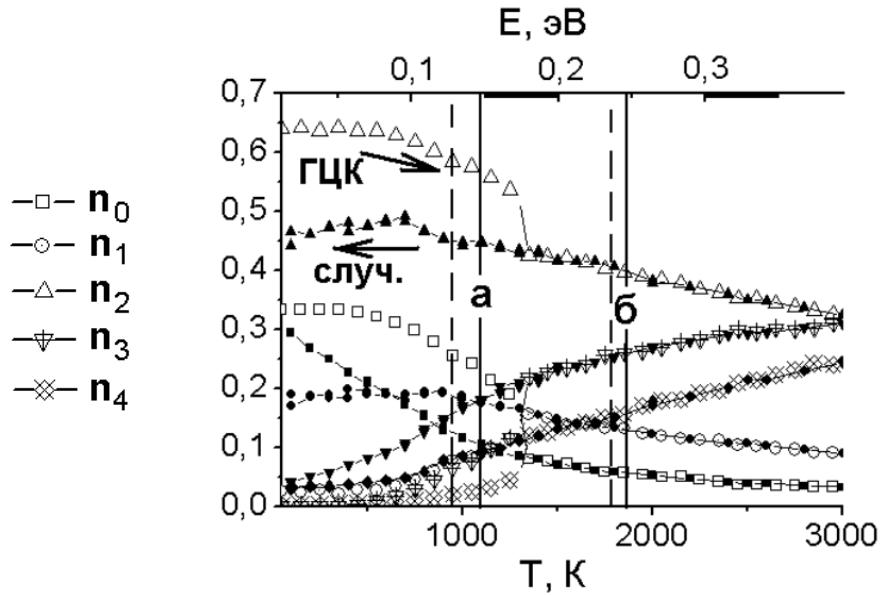


Рис. 5.11: Параметры структуры  $n_i$  в зависимости от температуры в объёмной фазе меди. Пустые символы - состояния получены постепенным нагревом ГЦК кристалла при атмосферном давлении. Заполненные символы - состояния, полученные при охлаждении с образованием случайной плотноупакованной структуры. Сплошные вертикальные линии - структура эквивалентная структуре ядра кластера с энергией а - 0,15 - 0,25 эВ/атом, б - 0,30 - 0,35 эВ/атом. Прерывистые линии - структура эквивалентная структуре уплотнённого слоя кластера.

нение структур неупорядоченных состояний. Вертикальными линиями на рисунке показаны структуры, характерные для ядра - сплошные линии, и уплотнённого слоя - пунктирные линии, большого кластера (3200 атомов) с разной внутренней энергией: линия (а) - энергия 0,15 - 0,20 эВ/атом, линия (б) - энергия 0,30 - 0,35 эВ/атом. Можно отметить, что структура кластера соответствует структуре объёмной фазы с более низкой температурой. Это может быть связано с отличием условий моделирования: для кластера существует избыточное давление связанное с поверхностным натяжением.

## Выводы

Результаты моделирования показали, что в процессе роста кластеры не находятся в состоянии теплового равновесия с окружающей средой (буферным газом), причём внутренняя температура кластеров и среды может различаться на порядок, т.е. система является сильно неравновесной. Энергия, накопленная в кластерах, выделяется в окружающую систему не сразу, а с запаздыванием, зависящим от режима теплоотвода, что изменяет динамику процесса и приводит к необходимости корректировки уравнений, описывающих макропроцессы.

Внешние степени свободы кластеров (поступательные и вращательные) быстро приходят в состояние теплового равновесия с окружающей средой, что позволяет использовать для описания диффузии кластеров классические соотношения молекулярно-кинетической теории.

Рассмотрены структурные параметры разогретых кластеров, обладающих разной внутренней энергией. Найдено, что процесс формирования кластера состоит из нескольких этапов: формирования псевдогазового атомного комплекса, появления в данном комплексе уплотнённой центральной части при увеличении количества частиц, разрастании уплотнённого слоя с формированием в центре ядра кластера. Дальнейшее увеличение количества частиц приводит к росту внутренней части кластера, при этом псевдогазовая оболочка и уплотнённый слой сохраняют свою толщину. Сравнение структуры кластеров и объёмной фазы меди показало, что ядро кластера имеет структуру близкую к структуре объёмной фазы при той же температуре для кластеров радиусом более 5-средних межатомных

расстояний (более 3000 атомов).

## Заключение

В настоящей работе сделана попытка уточнить понятие "конденсированное состояние вещества", т.е. выделить размерные критерии, в случае формирования перегретых атомных кластеров при конденсации, и структурные критерии, в случае изменения состояний системы минуя переход жидкость - газ, для разделения "неконденсированного" и "конденсированного" состояния простых веществ.

В работе показано, что состояния, относимые прежде к жидкому состоянию, встречающиеся при переходе жидкость - газ минуя линию равновесия, могут быть разделены на состояния плотной и рыхлой жидкости, отличающиеся как по строению, так и по атомной динамике. Это утверждение получено с помощью следующих средств и результатов их применения, предложенных в работе.

1. Разработан способ анализа атомной структуры неупорядоченных систем, основанный на анализе межатомного пространства с помощью разбиения Делоне и пригодный для изучения систем любой разумной плотности. Определены параметры компьютерных моделей, обеспечивающие статистическую надёжность результатов применения метода.
2. Анализ атомной структуры системы ТС с помощью предложенного метода показал наличие перехода от плотных неупорядоченных

систем к рыхлым при плотности упаковки около 0,3. К такому же результату привел и анализ динамической структуры моделей с помощью автокорреляционных функций скоростей. Анализ более реалистичных моделей с частицами, взаимодействующими посредством потенциала Леннард-Джонса, показал наличие аналогичного перехода, лежащего в области жидкости и сверхкритического флюида. В последнем случае этот вывод подтверждается и в экспериментах по изучению дисперсии звука в жидкостях, относящихся к классу Леннард-Джонсовских.

3. Анализ атомной структуры моделей металлов, как систем с существенно иным характером межчастичного взаимодействия, включаящем влияние коллективизированных электронов, проводился на моделях построенных по экспериментальным структурным данным. Результаты анализа позволили предсказать положение переходов от плотной жидкости к рыхлой в металлических системах. Существование указанного перехода также подтверждается многочисленными аномалиями на температурных зависимостях электронных и атомных свойств указанных систем.
4. Предложена методика моделирования электронной структуры, направленная на изучение свойств неупорядоченных металлических систем малой плотности. На ее основе проведено исследование электронной структуры и свойств расплавов металлов в широком диапазоне температур, включающем переход металл - неметалл.
5. Анализ изменений электронной структуры у металлов различной

природы (щелочные металлы и ртуть) показал наличие у них разных механизмов перехода металл - неметалл: образование запрещенной зоны в области энергии Ферми у ртути и локализация волновых функций электронов проводимости в щелочных металлах. Однако сопоставление найденных областей изменения атомной структуры с данными моделирования электронной структуры показало, что развитие явлений, приводящих к переходу металл - неметалл, происходит при переходе от жидкости с плотной структурой к рыхлой жидкости. В области плотной жидкости поведение системы соответствует модели газа свободных электронов, в то время как в рыхлом веществе проявляются индивидуальные физико - химические свойства элементов.

6. Проведено моделирование начальной стадии процесса конденсации пара металла в среде инертного газа. На основе изучения энергетического состояния атомных комплексов и кластеров показано, что в процессе конденсации броуновское движение кластеров может считаться равновесным, т.е. соответствующем температуре буферного газа, и напротив, внутреннее состояние кластера характеризуется существенным перегревом и длительным существованием в таком состоянии. Сделан вывод, что вероятностные коэффициенты, входящие в теорию нуклеации Зельдовича, должны определяться с учетом этого обстоятельства.
7. Анализ этапов формирования атомной структуры перегретых кластеров в процессе конденсации (на примере меди) показал, что они состоят из 3-х слоев: центральной части - аналога объёмной фазы,

уплотнённого слоя атомов толщиной 2-3 Åи внешней псевдогазовой оболочки - наружный слой подвижных атомов. Центральная часть кластера формируется начиная с размеров 4-5 Å, а ее структура приближается к структуре обемной жидкости, находящейся при тех же термодинамических условиях, для кластеров 15-20 Å.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность своим учителям и коллегам Александру Аминулаевичу Мирзоеву, Борису Рафаиловичу Гельчинскому, Валерию Петровичу Бескачко за многолетнее и плодотворное сотрудничество; Коренченко Анне Евгеньевне за уверенность и оптимизм сопровождающие совместную работу; Соболеву Андрею Николаевичу за техническую поддержку наиболее сложных проектов; Куцу Дмитрию Анатольевичу за интерес к теме исследования; а также всему коллективу кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ за творческую и доброжелательную атмосферу.

## Литература

1. Ландау, Л. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов [Текст] / Л.Д. Ландау, Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1944. — Т. 14. — С. 32.
2. Stewart, G. X-ray diffraction in liquids [Text] / G.W. Stewart // Reviews of Modern Physics. — 1930. — Vol. 2, no. 1. — P. 116–122.
3. Дебай, П. Молекулярная структура жидкостей [Текст] / П. Дебай // Успехи физических наук. — 1934. — Т. 14, № 7. — С. 846–856.
4. Debye, P. Bestimmung der inneren struktur von flüssigkeiten mit rontgenstrahlen [Text] / P. Debye, H. Menke // Physikal. Zeits. — 1930. — Vol. 31. — P. 797–798.
5. Zernike, F. Die beugung von röntgenstrahlen in flüssigkeiten als effekt der molekülaranordnung [Text] / F. Zernike, J.A. Prins // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. — 1927. — Vol. 41, no. 6-7. — P. 184–194.
6. Meyer, E. Die struktur der rayleigh-strahlung [Text] / E.HL. Meyer, W. Ramm // Physikalische Zeitschrift. — 1932. — Vol. 33. — P. 270.
7. March, N. Liquid metals: concepts and theory [Text] / N.H. March. — [S. l.] : Cambridge Univ Pr, 2005. — P. 508.
8. Френкель, Я. Тепловое движение в твердых и жидких телах и тео-

- рия плавления [Текст] / Я. Френкель // Успехи физических наук. — 1936. — Т. 16, № 7. — С. 955–976.
9. Лагарьков, А. Метод молекулярной динамики в статистической физике [Текст] / А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев // Успехи физических наук. — 1978. — Т. 125, № 7. — С. 409–448.
10. Бернал, Д. Геометрический подход в изучении структуры жидкостей [Текст] / Дж. Бернал // Успехи химии. — 1961. — Т. 30, № 184. — С. 1312–1323.
11. Белащенко, Д. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ [Текст] / Д.К. Белащенко. — [Б. м.] : М.: из-во МИСИС, 2005.
12. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка [Текст] / Б.Р. Гельчинский, Л.П. Анчарова, А.И. Анчаров, Т.Ш. Шатманов. — [Б. м.] : Фрунзе: Илим, 1987. — С. 221.
13. Ухов, В. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах [Текст] / В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолин, Б.Р. Гельчинский. — [Б. м.] : М.: Наука, 1979. — С. 196.
14. Ornstein, L. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance [Text] / L.S. Ornstein, F. Zernike // Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen Proceedings. — Vol. 17. — [S. l. : s. n.], 1914. — P. 793–806.
15. Structure of expanded liquid rubidium by neutron diffraction [Text] /

- G. Franz, W. Freyland, W. Glaser [et al.] // Le Journal de Physique Colloques. — 1980. — Vol. 41, no. C8. — P. 194–198.
16. Matsuda, K. Instability of the electron gas in an expanding metal [Text] / K. Matsuda, K. Tamura, M. Inui // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 98. — P. 096401.
17. Structural instability and the metal–non-metal transition in expanded fluid metals [Text] / K. Tamura, M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa // Jornal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 3348–3357.
18. Tamura, K. Structural and electronic properties of expanding fluid metals [Text] / K. Tamura, K. Matsuda, M. Inui // Jornal of physics: condensed matter. — 2008. — Vol. 20, no. 11. — P. 114102.
19. Tamura, K. Structural studies of expanded fluid mercury up to the liquid-vapor critical region [Text] / K. Tamura, S. Hosokawa // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58, no. 14. — P. 9030–9038.
20. Ландау, Л. Про рассеяние [Текст] / Л.Д. Ландау // Физический журнал 5, 172, 1934. — 1934. — Т. 5, № 172.
21. Scopigno, T. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view [Text] / T. Scopigno, G. Ruocco, F. Sette // Reviews of modern physics. — 2005. — Vol. 77. — P. 881–933.
22. Марч, Н. Движение атомов в жидкости [Текст] / Н. Марч, М. Тоси. — [Б. м.] : М: Металлургия, 1980. — С. 296.

23. Мартынов, Г. Проблемы фазовых переходов в статистической механике [Текст] / Г.А. Мартынов // Успехи физических наук. — 1999. — Т. 169, № 6. — С. 595–624.
24. Мартынов, Г. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей [Текст] / Г.А. Мартынов. — [Б. м.] : Долгопрудный: Интеллект, 2011. — С. 325.
25. Абросимов, Б. Свойство симметрии ядер интегрального уравнения для бинарной функции распределения [Текст] / Б.Г. Абросимов, Э.А. Ариштейн, Г.И. Назин // Известия высших учебных заведений. — 1969. — № 1-6. — С. 134.
26. Percus, J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates [Text] / J.K. Percus, G.J. Yevick // Physical Review. — 1958. — Vol. 110, no. 1. — P. 1–13.
27. Martynov, G. Exact equations and the theory of liquids. v [Text] / G.A. Martynov, G.N. Sarkisov // Molecular Physics. — 1983. — Vol. 49, no. 6. — P. 1495–1504.
28. McGreevy, L. Understanding liquid structures [Text] / L.R. McGreevy // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1991. — Vol. 3. — P. F9–F22.
29. Schommers, W. Pair potentials in disordered many particle systems: A study for liquid gallium [Text] / W. Schommers // Physical Review A. — 1983. — Vol. 28, no. 6. — P. 3599–3605.
30. Alder, B. Studies in molecular dynamics. i. general method [Text] /

- B.J. Alder, TE Wainwright // The Journal of Chemical Physics. — 1959. — Vol. 31. — P. 459–466.
31. Equilibrium structures and finite temperature properties of silicon microclusters from ab initio molecular-dynamics calculations [Text] / P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello // Physical Review Letters. — 1988. — Vol. 60, no. 4. — P. 271–274.
32. Kelchner, C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation [Text] / C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, J.C. Hamilton // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58, no. 17. — P. 11085.
33. Li, J. Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer [Text] / J. Li // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2003. — Vol. 11, no. 2. — P. 173.
34. Steinhardt, P. Icosahedral bond orientational order in supercooled liquids [Text] / P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti // Physical Review Letters. — 1981. — Vol. 47, no. 18. — P. 1297–1300.
35. Honeycutt, J. Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters [Text] / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // Journal of Physical Chemistry. — 1987. — Vol. 91, no. 19. — P. 4950–4963.
36. Geometrical characterization of hard-sphere systems [Text] / P. Richard, L. Oger, J.-P. Troadec, A. Gervois // Molecular Physics. — 1999. — Vol. 60, no. 4. — P. 4551–4558.
37. Медведев, Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры

- некристаллических систем [Текст] / Н.Н. Медведев. — [Б. м.] : Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — С. 216.
38. Гайнутдинов, И. Система частиц леннарда-джонса в условиях интенсивной пластической деформации [Текст] / И.И. Гайнутдинов, Ю.Т Павлюхин // Доклады Российской Академии Наук. — 1999. — № 1. — С. 203–206.
39. Аникеенко, А. Гомогенная кристаллизация леннард-джонсовской жидкости. структурный анализ с помощью симплексов делоне [Текст] / А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // Журнал структурной химии. — 2006. — Т. 47, № 2. — С. 273–282.
40. Morphology of voids in molecular systems. a voronoi-delaunay analysis of a simulated dmpc membrane [Text] / M.G. Alinchenko, A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. — 2004. — Vol. 108, no. 49. — P. 19056–19067.
41. Ландау, Л. Статистическая физика. Часть 1 [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — [Б. м.] : М: Наука, 1976.
42. Curtin, W. Density-functional theory of the solid-liquid interface [Text] / W.A. Curtin // Physical Review Letters. — 1987. — Vol. 59, no. 11. — P. 1228–1231.
43. Oxtoby, D. A molecular theory of the solid–liquid interface. ii. study of bcc crystal-melt interfaces [Text] / D.W. Oxtoby, A.D.J. Haymet // The Journal of Chemical Physics. — 1982. — Vol. 76. — P. 6262–6272.

44. Ландау, Л. К теории фазовых переходов 1 [Текст] / Л.Д. Ландау // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1937. — Т. 7. — С. 19.
45. Мартынов, Г. Степенная и экспоненциальная асимптотика корреляционных функций [Текст] / Г.А. Мартынов // Теоретическая и математическая физика. — 2008. — Т. 156, № 3. — С. 454–464.
46. Делоне, Б. Геометрия положительных квадратичных форм [Текст] / Б.Н. Делоне // Успехи математических наук. — 1937. — № 3. — С. 16–62.
47. Hill, T. Thermodynamics of small systems [Text] / T.L. Hill // The Journal of Chemical Physics. — 1962. — Vol. 36, no. 12. — P. 3182–3197.
48. Павлов, В. О принципиальных отличиях нанотермодинамики от классической термодинамики [Текст] / В.А. Павлов // Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий. — 2009. — № 2. — С. 15–18.
49. Павлов, В. Зависимость температуры плавления от размеров нанокристаллов на примере простого вещества [Текст] / В.А. Павлов, П.Н. Воронцов-Вельяминов // Термофизика высоких температур. — 1975. — Т. 13, № 2. — С. 302–308.
50. Павлов, В. Влияние нанотермодинамики на диаграмму состояния вблизи перехода жидкость - кристалл [Текст] / В.А. Павлов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия. — 2009. — № 3. — С. 133–136.

51. Tanaka, H. General view of a liquid-liquid phase transition [Text] / H. Tanaka // Physical Review E. — 2000. — Vol. 62, no. 5. — P. 6968–6976.
52. Falconi, S. Ab-initio simulations in liquid caesium at high pressure and temperature [Text] / S. Falconi, G.J. Ackland // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, no. 18. — P. 184204.
53. Brazhkin, V. High-pressure transformations in simple melts [Text] / V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin // High Pressure Research. — 1997. — Vol. 15, no. 5. — P. 267–305.
54. A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus [Text] / Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi [et al.] // Nature. — 2000. — Vol. 403, no. 6766. — P. 170–173.
55. Bacon, R. The viscosity of sulfur1 [Text] / R.F. Bacon, R. Fanelli // Journal of the American Chemical Society. — 1943. — Vol. 65, no. 4. — P. 639–648.
56. Zheng, K. The density of liquid sulfur near the polymerization temperature [Text] / K.M. Zheng, S.C. Greer // The Journal of chemical physics. — 1992. — Vol. 96. — P. 2175.
57. Greer, S. Physical chemistry of equilibrium polymerization [Text] / S.C. Greer // The Journal of Physical Chemistry B. — 1998. — Vol. 102, no. 28. — P. 5413–5422.
58. Hensel, F. Metal-nonmetal transition in dense mercury vapor [Text] /

- F. Hensel, E.U. Franck // *Reviews of modern physics.* — 1968. — Vol. 40, no. 4. — P. 697–703.
59. Nield, V. The metal–non-metal transition in expanded caesium [Text] / V.M. Nield, M.A. Howe, R.L. McGreevy // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1991. — Vol. 3. — P. 7519–7525.
60. Pilgrim, W.-C. The metal–non-metal transition and the dynamic structure factor of expanded fluid alkali metals [Text] / W.-C. Pilgrim, R. Winter, F. Hensel // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1993. — Vol. 9. — P. B183–B192.
61. Void structure and intermediate-range fluctuations in the metal-nonmetal transition range in expanded liquid hg [Text] / K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, F. Hensel // *Physical Review B.* — 2009. — Vol. 80, no. 1. — P. 14201.
62. Ma, III. Современная теория критических явлений [Текст] / III. Ma. — [Б. м.] : М.Мир, 1980. — С. 297.
63. The widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids [Text] / G.G. Simeoni, T. Bryk, F.A. Gorelli [et al.] // *Nature Physics.* — 2010. — Vol. 6, no. 7. — P. 503–507.
64. Liquidlike behavior of supercritical fluids [Text] / F. Gorelli, M. Santoro, T. Scopigno [et al.] // *Physical Review Letters.* — 2006. — Vol. 97. — P. 245702.
65. Adiabatic and isothermal sound waves: The case of supercritical nitrogen

- [Text] / F. Bencivenga, A. Cunsolo, M. Krisch [et al.] // EPL (Europhysics Letters). — 2006. — Vol. 75, no. 1. — P. 70.
66. Nist chemistry webbook [Text] // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
67. Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram [Text] / V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapin [et al.] // Physical Review E. — 2012. — Vol. 85, no. 3. — P. 031203.
68. Куц, Д. Об аномальной дисперсии звука и структуре жидкости [Текст] / Д.А. Куц, А.Г. Воронцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. — 2008. — № 22. — С. 54 –55.
69. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? [Текст] / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжов [и др.] // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182, № 11. — С. 1137–1156.
70. Jungst, S. Observation of singular diameters in the coexistence curves of metals [Text] / S. Jungst, B. Knuth, F. Hensel // Physical Review Letters. — 1985. — Vol. 55, no. 20. — P. 2160–2163.
71. Critical phenomena and the metal-nonmetal transition in liquid metals [Text] / F. Hensel, M. Stolz, G. Hohl [et al.] // Journal de Physique France. — 1991. — Vol. 1, no. C5. — P. 191–205.
72. Ross, M. A modified van der waals model for the coexistence curve of expanded metals [Text] / M. Ross, F. Hensel // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1996. — Vol. 8. — P. 1909–1919.

73. The static structure factor of cesium over the whole liquid range up to the critical point [Text] / R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Glaser // Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie. — 1987. — Vol. 91, no. 12. — P. 1327–1330.
74. Structural study of expanded fluid cesium [Text] / K. Matsuda, S. Naruse, K. Hayashi [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — Vol. 98. — P. 012003.
75. Phase transition in liquid cesium near 590 k [Text] / L.A. Blagonravov, S.N. Skovorod'ko, A.S. Krylov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2000. — Vol. 277. — P. 182–187.
76. A precursor of liquid–liquid coexistence in the metal–nonmetal transition range of fluid mercury [Text] / K. Kobayashi, H. Kajikawa, Y. Hiejima [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 3362–3365.
77. Белащенко, Д. Расчет структурных и диффузионных характеристик жидкого цезия по дифракционным данным [Текст] / Д.К. Белащенко, А.С. Гинзбург, М.И. Менделев // Журнал физической химии. — 2000. — Т. 74, № 4. — С. 669–674.
78. Белащенко, Д. Моделирование жидкой ртути по дифракционным данным и восстановление межионного потенциала [Текст] / Д.К. Белащенко // Теплофизика высоких температур. — 2002. — Т. 40, № 2. — С. 240–249.
79. Белащенко, Д. Применение модели погруженного атома к жидким

- металлам. жидкая ртуть [Текст] / Д.К. Белащенко // Теплофизика высоких температур. — 2006. — Т. 44, № 5. — С. 682–692.
80. Nield, V. The metal–non-metal transition in expanded caesium [Text] / V.M. Nield, M.A. Howe, R.L. McGreevy // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1991. — Vol. 3. — P. 7519–7525.
81. Reverse monte carlo analysis for small-angle scattering of expanded fluid hg: connection to the wide-angle structure factor [Text] / K. Hagita, T. Arai, M. Inui [et al.] // Journal of Applied Crystallography. — 2007. — Vol. 40. — P. s544–s548.
82. Orbital free ab initio molecular dynamics study of expanded liquid cs [Text] / S. Gomez, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1999. — Vol. 250-252. — P. 163–167.
83. Falconi, S. Ab initio simulations in liquid caesium at high pressure and temperature [Text] / S. Falconi, G. J. Ackland // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, no. 184204. — P. 1–7.
84. Structural and electronic properties of liquid rubidium [Text] / Y. Zempo, F. Shimojo, K. Hoshino, M. Watabe // Computational Materials Science. — 1999. — Vol. 14. — P. 19–27.
85. Structure of expanded fluid rb and cs: a quantum molecular dynamics study [Text] / A. Kietzmann, R. Redmer, F. Hensel [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 18. — P. 5597.
86. Ross, M. Simulations of liquid rubidium near the critical density [Text] /

- M. Ross, L. H. Yang, W.-C. Pilgrim // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74. — P. 212302.
87. Кикоин, И. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0-2000с и давлений 200-5000 атмосфер [Текст] / И.К. Кикоин, А.П. Сенченков // Физика металлов и металловедение. — 1967. — Т. 24, № 5. — С. 843–858.
88. Even, U. Electronic transport in expanded liquid mercury [Text] / U. Even, J. Jortner // Physical Review B. — 1973. — Vol. 8, no. 6. — P. 2536–2545.
89. El-Hanany, U. Knight shift in expanded liquid mercury [Text] / U. El-Hanany, W. W. Warren // Phys. Rev. Lett. — 1975. — May. — Vol. 34, no. 20. — P. 1276–1279.
90. Warren, W. Knight shift and dielectric anomaly in fluid mercury [Text] / W.W. Warren, F. Hensel // Physical Review B. — 1982. — Vol. 26, no. 10. — P. 5980–5982.
91. Cohen, M. H. Comment on electronic structure and transport in expanded liquid hg [Text] / Morrel H. Cohen, Joshua Jortner // PRB. — 1977. — Vol. 15. — P. 1227–1230.
92. Franz, G. Thermodynamic and electric transport properties of fluid cesium and rubidium in the m-nm transition region [Text] / G. Franz, W. Freyland, F. Hensel // Le Journal de Physique Colloques. — 1980. — Vol. 41, no. C8. — P. 70–73.

93. Freyland, W. Magnetic susceptibility of metallic and nonmetallic expanden fluid cesium [Text] / W. Freyland // Physical Review B. — 1979. — Vol. 20, no. 12. — P. 5104–5110.
94. Warren, W. Nmr investiation of the electronic structure of expanded liquid cesium [Text] / W.W.Jr Warren, G. Brennert, U. El-Hanany // Physical Review B. — 1989. — Vol. 39. — P. 4038–4050.
95. Knuth, B. Optical reflectivity and electron mass enhancement in expanded liquid caesium [Text] / B. Knuth, F. Hensel, W.W. Warren.Jr // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 2693–2698.
96. El-Hanany, U. Enhanced paramagnetism and spin fluctuations in expanded liquid cesium [Text] / U. El-Hanany, G.F. Brennert, W.W.Jr Warren // Physical Review Letters. — 1983. — Vol. 50. — P. 540–544.
97. Hensel, F. The metal–non-metal transition in compressed metal vapours [Text] / F. Hensel, E. Marceca, W. C. Pilgrim // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1998. — Vol. 102. — P. 11395–11404.
98. The electrical conductivity of expanded liquid caesium [Text] / R. Redmer, H. Reinholz, G. Ropke [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1992. — Vol. 4. — P. 1659–1669.
99. Kresse, G. Ab initio simulation of the metal/nonmetal transition in expanded fluid mercury [Text] / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. — 1997. — Vol. 55, no. 12. — P. 7539–7548.

100. Vorontsov, A. Analysis of the interatomic space in liquid caesium [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev, B.R. Gelchinski // Russian Journal of Physical Chemistry. — 2003. — Vol. 77, no. 11. — P. 1800–1804.
101. Warren, W. Band model for the electronic structure of expanded liquid cesium [Text] / W.W.Jr Warren, L.F. Mattheiss // Physical Review B. — 1984. — Vol. 30, no. 6. — P. 3103–3112.
102. Kelly, P. Electronic properties of expanded cesium [Text] / P.J. Kelly, D. Glötzel // Physical Review B. — 1986. — Vol. 33, no. 8. — P. 5284–5293.
103. Franz, J. Metal-insulator transition in expanded alkali-metal fluids and alkali-metal – rare-gas films [Text] / J.R. Franz // Physical Review B. — 1984. — Feb. — Vol. 29. — P. 1565–1574. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.1565>.
104. Redmer, R. Magnetic susceptibility of cs and rb from the vapor to the liquid phase [Text] / R. Redmer, W.W.Jr Warren // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, no. 20. — P. 14892–14906.
105. Franz, J. Metal-nonmetal transition in expanded liquid mercury [Text] / J.R. Franz // Physical Review Letters. — 1986. — Vol. 57, no. 7. — P. 889–892.
106. Vorontsov, A. Structural changes of simple expanded liquids at high temperatures [Text] / A.G. Vorontsov, D.A. Kuts // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — Vol. 98. — P. 012004.
107. Hong, X. Structural variation of expanded fluid mercury during m–nm

- transition: A reverse monte carlo study [Text] / X. Hong // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 3399–3404.
108. Barnard, A. Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution [Text] / A.S. Barnard // Reports on Progress in Physics. — 2010. — Vol. 73. — P. 086502(52p).
109. Baletto, F. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects [Text] / F. Baletto, R. Ferrando // Reviews of Modern Physics. — 2005. — Vol. 77, no. 1. — P. 371–423.
110. Смирнов, Б. Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе [Текст] / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. — 2011. — Т. 181, № 7. — С. 713–745.
111. Altavilla, C. Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives [Text] / C. Altavilla, E. Ciliberto. — [S. l.] : New-York: CRC Press, 2011. — P. 558.
112. Формирование нанокристаллической структуры на поверхностях трения в присутствии нанопорошков сплавов меди в смазочном материале [Текст] / Л.В. Золотухина, Батурина О.К., Т.П. Пургина [и др.] // Трение и смазка в машинах и механизмах. — 2007. — № 3. — С. 7–12.
113. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов [Текст] / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, С.А. Вологжанина, А.П. Петкова ; Под ред. Ю.П. Солнцев. — [Б. м.] : СПб.:Химиздат, 2009. — С. 336.

114. Buffat, P. Size effect on the melting temperature of gold particles [Text] / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. — 1976. — Jun. — Vol. 13, no. 6. — P. 2287–2298.
115. Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters [Text] / D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud [et al.] // Physical Review Letters. — 1997. — Aug. — Vol. 79, no. 8. — P. 1459–1462.
116. Doye, J. Entropic effects on the structure of lennard-jones clusters [Text] / J.P.K. Doye, F. Calvo // The Journal of chemical physics. — 2002. — Vol. 116. — P. 8307.
117. Granqvist, C. Ultrafine metal particles [Text] / C.G. Granqvist, R.A. Buhrman // Journal of Applied Physics. — 1976. — Vol. 47. — P. 2200–2219.
118. Sattler, K. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms [Text] / K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel // Physical Review Letters. — 1980. — Vol. 45, no. 10. — P. 821–824.
119. Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process [Text] / A. Simchi, R. Ahmadi, S.M.S. Reihani, A. Mahdavi // Materials and Design. — 2007. — Vol. 28, no. 3. — P. 850–856.
120. Газофазный метод получения порошков [Текст] / И.В. Фришберг, Л.И. Кватер, Б.П. Кузьмин, Грибовский С.В. — [Б. м.] : М.: Наука, 1978. — С. 223.

121. Субботина, О. Механизм и кинетика образования ультрадисперсных порошков при интенсивном испарении в атмосферу инертного газа на примере системы медь - олово: Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук [Текст] : Дисс... кандидата наук / О.Ю. Субботина ; Екатеринбург. — [Б. м. : б. и.], 2001. — С. 182.
122. Коренченко, А. Математическое моделирование процесса образования металлических наночастиц при конденсации паров расплавленного металла [Текст] / А.Е. Коренченко, Б.Р. Гельчинский // Распавы. — 2011. — № 1. — С. 60–67.
123. Петров, Ю. Кластеры и малые частицы [Текст] / Ю.И. Петров. — [Б. м.] : Наука, 1986. — С. 368.
124. Лушников, А. Современное состояние теории гомогенной нуклеации [Текст] / А.А. Лушников, А.Г. Сутугин // Успехи химии. — 1976. — Т. 45, № 3. — С. 385–415.
125. Многомасштабное компьютерное моделирование процессов формирования металлических наночастиц [Текст] / Б.Р. Гельчинский, А.Г. Воронцов, А.Е. Коренченко, Л.И. Леонтьев // Доклады Академии наук. — 2011. — Т. 436, № 4. — С. 486–489.
126. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten gebildeten (nucleus formation in supersaturated systems) [Text] / M. Volmer, A. Weber // Zeitschrift fuer Physikalische Chemie. — 1926. — Vol. 119, no. 3/4. — P. 277–301.
127. Becker, R. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten

- dämpfen [Text] / R. Becker, W. Doring // Annalen der Physik. — 1935. — Vol. 24. — P. 719–752.
128. Зельдович, Я. Теория образования новой фазы. кавитация [Текст] / Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1942. — Т. 12. — С. 525–538.
129. Френкель, Я. Статистическая теория конденсации (ассоциации) и полимеризации [Текст] / Я.И. Френкель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1939. — Т. 9, № 2. — С. 199–207.
130. Yasuoka, K. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. i. lennard-jones fluid [Text] / K. Yasuoka, M. Matsumoto // The Journal of Chemical Physics. — 1998. — Vol. 109. — P. 8451.
131. Kalikmanov, V. Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment [Text] / V.I. Kalikmanov, J. Wolk, T. Kraska // The Journal of chemical physics. — 2008. — Vol. 128. — P. 124506.
132. Гафнер, С. Образование структурных модификаций в нанокластерах су [Текст] / С.Л. Гафнер, С.В. Костерин, Ю.Я. Гафнер // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 8. — С. 1484–1487.
133. Wang, Y. Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations [Text] / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 122. — P. 214722.
134. Гафнер, Ю. Роль термического воздействия на организацию синтезированных из газовой фазы нанокластеров меди и никеля [Текст] /

- Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.В. Чепкасов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2010. — Т. 138, № 4. — С. 687–698.
135. Гафнер, С. Анализ процессов конденсации наночастиц пі из газовой фазы [Текст] / С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2008. — Т. 134, № 4. — С. 831–844.
136. Krasnochtchekov, P. Molecular dynamics simulations of cluster nucleation during inert gas condensation [Text] / P. Krasnochtchekov, R.S. Averback // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 122, no. 4. — P. 044319.
137. Romer, F. Homogeneous nucleation and growth in supersaturated zinc vapor investigated by molecular dynamics simulation [Text] / F. Romer, T. Kraska // Journal of Chemical Physics. — 2007. — Vol. 127, no. 23. — P. 234509.
138. Kesala, E. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation [Text] / E. Kesala, A. Kuronen, K. Nordlund // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75, no. 17. — P. 174121.
139. Noble gas temperature control of metal clusters: A molecular dynamics study [Text] / J. Westergren, H. Grönbeck, S.G. Kim, D. Tománek // Journal of Chemical Physics. — 1997. — Vol. 107, no. 8. — P. 3071–3079.
140. Yasuoka, K. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase of lennard-jones.iii. effect of carrier gas pressure [Text] / K. Yasuoka, X.C. Zeng // The Journal of chemical physics. — 2007. — Vol. 126. — P. 124320.

141. Braun, S. Influence of the carrier gas molar mass on the particle formation in a vapor phase [Text] / S. Braun, F. Römer, T. Kraska // The Journal of chemical physics. — 2009. — Vol. 131. — P. 064308.
142. Lümmen, N. Influence of the carrier gas on the formation of iron nanoparticles from the gas phase: A molecular dynamics simulation study [Text] / N. Lümmen, T. Kraska // Computational materials science. — 2006. — Vol. 35, no. 3. — P. 210–215.
143. Gafner, S. On the problem of the formation of structural modifications in cu and ni nanoclusters by the crystallization [Text] / S.L. Gafner, L.V. Redel, Y.Y. Gafner // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. — 2009. — Vol. 6, no. 4. — P. 820–827.
144. Molecular dynamics investigation of the structural and thermodynamic properties of gold nanoclusters of different morphologies [Text] / Y.H. Chui, G. Grochola, I.K. Snook, S.P. Russo // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75, no. 3. — P. 33404.
145. Structure of silver clusters with magic numbers of atoms by data of molecular dynamics [Text] / V.I. Kuzmin, D.L. Tytik, D.K. Belashchenko, A.N. Sirenko // Colloid Journal. — 2008. — Vol. 70, no. 3. — P. 284–296.
146. Zhang, Z. Melting, melting competition, and structural transitions between shell-closed icosahedral and octahedral nickel nanoclusters [Text] / Z. Zhang, W. Hu, S. Xiao // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, no. 12. — P. 125443.
147. A molecular dynamics study of liquid drops [Text] / S.M. Thompson,

- K.E. Gubbins, J.P.R.B. Walton [et al.] // The Journal of Chemical Physics. — 1984. — Vol. 81, no. 1. — P. 530–542.
148. Long, L. Molecular dynamics simulations of droplet evaporation [Text] / L.N. Long, M.M. Micci, B.C. Wong // Computer physics communications. — 1996. — Vol. 96, no. 2. — P. 167–172.
149. Гельчинский, Б. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров [Текст] / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, Воронцов А.Г. — [Б. м.] : М:Физматлит, 2011. — С. 200.
150. Frenkel, D. Understanding molecular simulation [Text] / D. Frenkel, B. Smit. — [S. l.] : Academic Press, 2002. — P. 658.
151. Simulation of liquid rb by the methods of classical and first-principle molecular dynamics and statistical geometrical analysis of the atomic structure models using the voronoi-delaunay method [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev, D. Kuts [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — Vol. 98. — P. 042023.
152. McGreevy, R. Reverse monte carlo modelling [Text] / R.L. McGreevy // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2001. — Vol. 13. — P. R887–R913.
153. Keen, D. Determination of disordered magnetic structures by rmc modeling of neutron diffraction data [Text] / D.A. Keen, R.L. McGreevy // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1991. — Vol. 3. — P. 7383–7394.

154. Rahman, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon [Text] / A. Rahman // Physical Review A. — 1964. — Vol. 136, no. 2. — P. 405–411.
155. Allen, M. Computer simulation of liquids [Text] / M.P. Allen, D.J. Tildesley. — [S. l.] : Oxford university press, 1991. — P. 407.
156. Норман, Г. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики [Текст] / Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов // Математическое моделирование. — 2012. — Т. 24, № 6. — С. 3–44.
157. Guggenheim, E. The principle of corresponding states [Text] / E.A. Guggenheim // The Journal of Chemical Physics. — 1945. — Vol. 13. — P. 253–261.
158. Levesque, D. Pair interaction from structural data for dense classical liquids [Text] / D. Levesque, J.J. Weis, L. Reatto // Physical Review Letters. — 1985. — Vol. 54, no. 5. — P. 451–454.
159. Soper, A. Empirical potential monte carlo simulation of fluid structure [Text] / A.K. Soper // Chemical physics. — 1996. — Vol. 202, no. 2-3. — P. 295–306.
160. Белащенко, Д. Дельта–алгоритм построения моделей аморфных систем по дифракционным данным [Текст] / Д.К. Белащенко // Известия Челябинского Научного Центра. — 2000. — Т. 2. — С. 13–16.
161. Менделев, М. Новые алгоритмы реконструкции атомных моделей жидких и аморфных тел [Текст] / М.И. Менделев, Д.К. Белащенко // Расплавы. — 1992. — № 4. — С. 60–65.

162. Белащенко, Д. Семейства межмолекулярных потенциалов, приводящих к тождественным структурам некристаллических тел в методе молекулярной динамики [Текст] / Д.К. Белащенко // Журнал физической химии. — 2004. — Т. 78, № 9. — С. 1621–1628.
163. Henderson, R. A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions [Text] / R.L. Henderson // Physics Letters A. — 1974. — Vol. 49, no. 3. — P. 197–198.
164. Tóth, G. Interactions from diffraction data: historical and comprehensive overview of simulation assisted methods [Text] / G. Tóth // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2007. — Vol. 19, no. 33. — P. 335220.
165. Применение метода шоммерса для получения гибридного парного потенциала [Текст] / В.А. Старухин, Д.К. Белащенко, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов // Расплавы. — 2012. — № 3.
166. Daw, M. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals [Text] / M.S. Daw, M.I. Baskes // Physical Review B. — 1984. — Vol. 29, no. 12. — P. 6443–6453.
167. Foiles, S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys [Text] / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Physical Review B. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 7983–7991.
168. Daw, M. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method [Text] / M.S. Daw // Physical Review B. — 1989. — Vol. 39, no. 11. — P. 7441–7452.

169. Baskes, M. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities [Text] / M.I. Baskes // Physical Review B. — 1992. — Vol. 46, no. 5. — P. 2727–2742.
170. Universal features of the equation of states of metals [Text] / J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante // Physical Review B. — 1984. — Vol. 29, no. 6. — P. 2963–2969.
171. Nam, H. Solid-liquid phase diagrams for binary metallic alloys: Adjustable interatomic potentials [Text] / H.S. Nam, M.I. Mendelev, D.J. Srolovitz // Physical Review B. — 2007. — Vol. 75. — P. 014204.
172. Белащенко, Д. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо [Текст] / Д.К. Белащенко // Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80, № 5. — С. 872–883.
173. Sturgeon, J. Adjusting the melting point of a model system via gibbs-duhem integration: Application to a model of aluminum [Text] / J.B. Sturgeon, B.B. Laird // Physical Review B. — 2000. — Vol. 62. — P. 14720–14727.
174. Ercolessi, F. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method [Text] / F. Ercolessi, J.B. Adams // Europhysics Letters. — 1994. — Vol. 26. — P. 583–588.
175. Mendelev, M. Determination of alloy interatomic potentials from liquid-state diffraction data [Text] / M.I. Mendelev, D.J. Srolovitz // Physical Review B. — 2002. — Vol. 66, no. 1. — P. 014205.

176. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys [Text] / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48. — P. 22–33.
177. Stillinger, F. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [Text] / F.H. Stillinger, T.A. Weber // Physical Review B. — 1985. — Vol. 31, no. 8. — P. 5262.
178. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems [Text] / J. Tersoff // Physical Review B. — 1988. — Vol. 37, no. 12. — P. 6991.
179. Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods [Text] / S. Nose // The Journal of Chemical Physics. — 1984. — Vol. 81. — P. 511–519.
180. Molecular dynamics with coupling to an external bath [Text] / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren [et al.] // The Journal of chemical physics. — 1984. — Vol. 81, no. 8. — P. 3684–3690.
181. Nose, S. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems [Text] / S. Nose, M.L. Klein // Molecular Physics. — 1983. — Vol. 50, no. 5. — P. 1055–1076.
182. Мальцев, И. Вязкость жидкого железа: молекулярно-динамический расчет с потенциалом погруженного атома [Текст] / И.В. Мальцев, А.А. Мирзоев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. — 2009. — № 22.
183. Alder, B. Decay of the velocity autocorrelation function [Text] /

- B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical Review A. — 1970. — Vol. 1, no. 1. — P. 18–21.
184. Alder, B. Velocity autocorrelations for hard spheres [Text] / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical Review Letters. — 1967. — Vol. 18, no. 23. — P. 988–990.
185. Alder, B. Studies in molecular dynamics. viii. the transport coefficients for a hard-sphere fluid [Text] / B.J. Alder, D.M. Gass, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. — 1970. — Vol. 53, no. 10. — P. 3813–3826.
186. Self-diffusion coefficient of the hard-sphere fluid: System size dependence and empirical correlations [Text] / D.M. Heyes, M.J. Cass, J.G. Powles, W.A.B. Evans // The Journal of Physical Chemistry B. — 2007. — Vol. 111, no. 6. — P. 1455–1464.
187. Бушуев, Ю. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук [Текст] : Дисс... кандидата наук / Ю.Г. Бушуев ; Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново. — [Б. м. : б. и.], 2001.
188. Маленков, Г. Структура воды [Текст] / Г.Г. Маленков // Физическая химия. Современные проблемы. / Под ред. Я.М. Колотыркин. — [Б. м.] : М.: Химия, 1984. — С. 248.

189. Бокий, Г. Кристаллохимия [Текст] / Г.Б. Бокий. — [Б. м.] : Наука, 1971. — С. 120.
190. Наберухин, Ю. Что такое структура жидкости [Текст] / Ю.И. Наберухин // Журнал структурной химии. — 1981. — Т. 22, № 6. — С. 62–80.
191. Zeidler, M. Structure of molecular liquids [Text] / M.D. Zeidler // Diffraction Studies of Non-Crystalline Substances / Ed. by I. Hargittai, W.J. Orville-Thomas. — [S. l.] : Amsterdam and Budapest: Elsevier, 1981. — P. 271–291.
192. Саркисов, Г. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей [Текст] / Г.Н. Саркисов // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 6. — С. 647–669.
193. Киттель, Ч. Введение в физику твёрдого тела [Текст] / Ч. Киттель ; Под ред. Пер. с англ. под ред. Гусева А.А. — [Б. м.] : М.: Наука, 1978. — С. 792.
194. Voloshin, V. Void space analysis of the structure of liquids [Text] / V.P. Voloshin, S. Beaufils, N.N. Medvedev // Journal of Molecular Liquids. — 2002. — Vol. 96-97. — P. 101–112.
195. Наберухин, Ю. Собственные структуры конденсированных сред. машинное моделирование леннард-джонсовских систем [Текст] / Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин, Н.Н. Медведев // Расплавы. — 1987. — Т. 1, № 2. — С. 71–77.
196. Stillinger, F. Hidden structure in liquids [Text] / F.H. Stillinger, T.A. Weber // Physical Review A. — 1982. — Vol. 25, no. 2. — P. 978–989.

197. Use of the voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse monte carlo modeling [Text] / B.R. Gelchinski, A.A. Mirzoev, D.K. Belaschenko, R. Winter // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1999. — Vol. 250-252. — P. 40–44.
198. Vorontsov, A. Use of interatomic space for studying structure transition in melts [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev, G.P. Vyatkin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 3510–3514.
199. Medvedev, N. Shape of the delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres [Text] / N.N. Medvedev, Y.I. Naberukhin // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1987. — Vol. 94, no. 3. — P. 402–406.
200. Воронцов, А. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом лмто [Текст] / А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев, Б.Р. Гельчинский // Расплавы. — 2002. — № 3. — С. 33–40.
201. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [Text] / S.J. Plimpton // Journal of Computational Physics. — 1995. — Vol. 117, no. 1. — P. 1–19.
202. Hoover, W. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [Text] / W.G. Hoover // Physical Review A. — 1985. — Vol. 31, no. 3. — P. 1695–1697.
203. Воронцов, А. Использование геометрических характеристик межатомного пространства для анализа моделей структуры жидкости [Текст] /

А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // Вестник Южно-Уральского государственного университета. — 2005. — Т. 6(46). — С. 77–84.

204. Пластическая деформация при высокоскоростном нагружении алюминия. многомасштабный подход [Текст] / В.С. Красников, А.Ю. Куксин, А.Е. Майер, А.В. Янилкин // Физика Твердого Тела. — 2010. — Т. 52, № 7. — С. 1295–1304.
205. Atomistic and mesoscale simulations of free solidification in comparison [Text] / I. Maltsev, A. Mirzoev, D. Danilov, B. Nestler // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2009. — Vol. 17, no. 5. — P. 055006(10p).
206. Peters, G. Structure and thermodynamics of vapor condensate in a finite system [Text] / G.H. Peters, J. Eggebrecht // The Journal of Physical Chemistry. — 1991. — Vol. 95, no. 2. — P. 909–920.
207. Kimoto, K. An electron microscope and electron diffraction study of fine smoke particles prepared by evaporation in argon gas at low pressures (ii) [Text] / K. Kimoto, I. Nishida // Japanese Journal of Applied Physics. — 1967. — Vol. 6. — P. 1047.
208. Самсонов, Г. Справочник: Свойства элементов [Текст] / Г.В. Самсонов. — [Б. м.] : М.: Металлургия, 1976. — С. 600.
209. Физические величины. Справочник. [Текст] / А.П. Бабичев, Н.А. Башкина, А.М. Братковский [и др.] ; Под ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихова. — [Б. м.] : М.: Энергоатомиздат, 1991. — С. 1232.

210. Kraska, T. Molecular-dynamics simulation of argon nucleation from supersaturated vapor in the nve ensemble [Text] / T. Kraska // The Journal of chemical physics. — 2006. — Vol. 124. — P. 054507.
211. Воронцов, А. Статистический анализ столкновений металлических частиц при высоких степенях пересыщения [Текст] / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика. Механика. Физика". — 2011. — № 10. — С. 61–65.
212. Hoshen, J. Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm [Text] / J. Hoshen, R. Kopelman // Physical Review B. — 1976. — Vol. 14, no. 8. — P. 3438–3445.
213. Френкель, Я. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я.И. Френкель. — [Б. м.] : Л.: Наука, 1975. — С. 592.
214. Hirschfelder, J. Molecular theory of gases and liquids [Text] / J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird. — [S. l.] : New-York: Wiley, 1954. — P. 1219.
215. Sigurgeirsson, H. Transport coefficients of hard sphere fluids [Text] / H. Sigurgeirsson, D.M. Heyes // Molecular physics. — 2003. — Vol. 101, no. 3. — P. 469–482.
216. Lennard-Jones, J. Critical phenomena in gases. i [Text] / J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire // Proceedings of the Royal Society of London.

- Series A, Mathematical and Physical Sciences. — 1937. — Vol. 163, no. 912. — P. 53–70.
217. Speedy, R. Accurate theory of the hard sphere fluid [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. — 1977. — Vol. 73, no. 5. — P. 714–721.
218. Free volume in the hard sphere liquid [Text] / S. Sastry, T.M. Truskett, P.G. Debenedetti [et al.] // Molecular Physics. — 1998. — Vol. 95, no. 2. — P. 289–297.
219. Speedy, R. Cavities and free volume in hard-disc and hard-sphere systems [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. — 1981. — Vol. 77, no. 2. — P. 329–335.
220. Debenedetti, P. The statistical geometry of voids in liquids [Text] / P.G. Debenedetti, Truskett T.M. // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — Vol. 158-160. — P. 549–556.
221. Speedy, R. Statistical geometry of hard-sphere systems [Text] / R.J. Speedy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. — 1980. — Vol. 76, no. 0. — P. 693–703.
222. Alder, B. Phase transition for a hard sphere system [Text] / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 27, no. 5. — P. 1208–1209.
223. Torquato, S. Is random close packing of spheres well defined? [Text] / S. Torquato, T.M. Truskett, P.G. Debenedetti // Physical Review Letters. — 2000. — Vol. 84, no. 10. — P. 2064–2067.

224. Carnahan, N. Equation of state for nonattracting rigid spheres [Text] / N.F. Carnahan, K.E. Starling // The Journal of Chemical Physics. — 1969. — Vol. 51, no. 2. — P. 635–636.
225. Woodcock, L. Percolation transitions in the hard-sphere fluid [Text] / L.V. Woodcock // AIChE Journal. — 2012. — Vol. 58, no. 5. — P. 1610–1618.
226. Woodcock, L. Thermodynamic description of liquid-state limits [Text] / L.V. Woodcock // The Journal of Physical Chemistry B. — 2012. — Vol. 116, no. 12. — P. 3735–3744.
227. Anikeenko, A. Structural and entropic insights into the nature of the random-close-packing limit [Text] / A.V. Anikeenko, N.N. Medvedev, T. Aste // Physical Review E. — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 31101.
228. Dymond, J. Van der waals theory of transport in dense fluids [Text] / J.H. Dymond, B.J. Alder // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Vol. 45. — P. 2061–2068.
229. Kratky, K. Is the percolation transition of hard spheres a thermodynamic phase transition? [Text] / K.W. Kratky // Journal of statistical physics. — 1988. — Vol. 52, no. 5-6. — P. 1413–1421.
230. Caillol, J. Critical-point of the lennard-jones fluid: A finite-size scaling study [Text] / J.M. Caillol // Journal of Chemical Physics. — 1998. — Vol. 109. — P. 4885–4893.
231. Universal crossover of liquid dynamics in supercritical region [Text] /

- V.V. Brazhkin, Yu.D. Fomin, A.G. Lyapin [et al.] // JETP letters. — 2012. — Vol. 95, no. 3. — P. 164–169.
232. Tegeler, C. A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 k at pressures up to 1000 mpa [Text] / C. Tegeler, R. Span, W. Wagner // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1999. — Vol. 28, no. 3. — P. 779–850.
233. Fast sound in expanded fluid hg accompanying the metal-nonmetal transition [Text] / D. Ishikawa, M. Inui, K. Matsuda [et al.] // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 93. — P. 097801.
234. Waseda, Y. The structure of non-crystalline materials: liquids and amorphous solids [Text] / Y. Waseda. — [S. l.]: McGraw-Hill, 1980. — P. 326.
235. Воронцов, А. Температурные изменения структуры жидкого железа [Текст] / А.Г. Воронцов, Д.К. Белащенко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Физика. Химия». — 2005. — Т. 5, № 2. — С. 96–99.
236. Белащенко, Д. Расчет характеристик жидкого галлия по дифракционным данным [Текст] / Д.К. Белащенко, А.С. Гинзбург // Журнал Физической химии. — 2001. — Т. 75, № 3. — С. 885–890.
237. Исследование локальной структуры жидкого золота с помощью обратного метода монте-карло [Текст] / С.А. Петрова, Р.Г. Захаров, В.Л. Лисин, Э.А. Пастухов // Труды XI Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". — 2004. — Т. 1. — С. 223–226.

238. Inui, M. Local structure of expanded fluid mercury using synchrotron radiation: From liquid to dense vapor [Text] / M. Inui, X. Hong, K. Tamura // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68. — P. 094108.
239. Medium-range fluctuations accompanying the metal-nonmetal transition in expanded fluid hg [Text] / M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa [et al.] // Physical Review Letters. — 2007. — Vol. 98. — P. 185504.
240. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — P. A1133–A1138.
241. The siesta method for ab initio order-n materials simulation [Text] / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2002. — Vol. 14, no. 11. — P. 2745.
242. Tank, R. An introduction to the third-generation lmto method [Text] / R.W. Tank, C. Arcangeli // Physica status solidi(b). — 2000. — Vol. 217, no. 1. — P. 89–130.
243. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [Text] / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // Reviews of Modern Physics. — 2001. — Vol. 73, no. 2. — P. 515.
244. Andersen, O. Canonical description of the band structures of metals [Text] / O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glotzel // Highlights of Condensed Matter Theory. — [S. l.] : North-Holland, Amsterdam-New-York, 1985. — P. 59–176.

245. Haydock, R. The recursive solution of the schrodinger equation [Text] / R. Haydock // Computer Physics Communications. — 1980. — Vol. 20. — P. 11–16.
246. Bose, S. Real-space calculation of the electrical resistivity of liquid 3d transition metals using tight-binding linear muffin-tin orbitals [Text] / S.K. Bose, O. Jepsen, O.K. Andersen // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48. — P. 6265–6275.
247. Концевой, О. Локальное магнитное поведение аморфного железа. самосогласованные расчеты в экранированном лмто-базисе в реальном пространстве [Текст] / О.В. Концевой, О.Н. Мрясов, В.А. Губанов // Физика твердого тела. — 1992. — Т. 34, № 8-10. — С. 2624–2635.
248. Vorontsov, A. Lmto method for electronic structure calculation of expanded liquid metals [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — Vol. 98. — P. 042002.
249. Skriver, H. The LMTO Method [Text] / H.L. Skriver. — [S. l.] : Springer-Verlag, Berlin, 1984. — P. 281.
250. Ballentine, L. s-d bands of liquid la [Text] / L.E. Ballentine // Physical Review B. — 1982. — Vol. 25, no. 10. — P. 6089–6095.
251. Kubo, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems [Text] / R. Kubo // Journal of the Physical Society of Japan. — 1957. — Vol. 12, no. 6. — P. 570–586.

252. Kramer, B. A new numerical method for the calculation of the conductivity of a disordered system [Text] / B. Kramer, D. Weaire // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1978. — Vol. 11. — P. L5–L7.
253. Регель, А. Физические свойства электронных расплавов [Текст] / А.Р. Регель, В.М. Глазов. — [Б. м.] : М: Наука, 1980. — С. 296.
254. Зиновьев, В. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст] / В.Е. Зиновьев. — [Б. м.] : М.: Металлургия, 1989. — С. 384.
255. Hixson, R. Sound speed and thermophysical properties of liquid iron and nickel [Text] / R.S. Hixson, M.A. Winkler, M.L. Hodgon // Physical Review B. — 1990. — Vol. 42, no. 10. — P. 6485–6491.
256. Лепинских, Б. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов [Текст] / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов ; Под ред. Н.А. Ватолин. — [Б. м.] : М.: Металлургия, 1995. — С. 649.
257. Bose, S. Electronic states and conductivity in liquid and amorphous fe [Text] / S.K. Bose, L.E. Ballentine, J.E. Hammerberg // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1983. — Vol. 13. — P. 2089–2099.
258. Соболев, А. Зависимость электропроводности жидкого железа от температуры: первопринципный расчет [Текст] / А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Расплавы. — 2007. — № 5. — С. 54–61.
259. Cook, J. Transport properties of solid and liquid cs [Text] / J.G. Cook // Canadian Journal of Physics. — 1982. — Vol. 60, no. 12. — P. 1759–1769.

260. Chacon, E. Theoretical models for the liquid-vapour and metal - nonmetal transition of alkali fluids [Text] / E. Chacon, J.P. Hernandez, P. Tarazona // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52, no. 13. — P. 9330–9341.
261. Hensel, F. The metal-insulator transition in expanded fluid metals [Text] / F. Hensel, H. Uchtmann // Annual Review of Physical Chemistry. — 1989. — Vol. 40, no. 1. — P. 61–83.
262. Structure of fluid rb: Ab initio molecular-dynamics simulations [Text] / F. Shimojo, M. Aniya, K. Hoshino, Y. Zempo // Jornal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353. — P. 3492–3494.
263. Соболев, А. Расчет электропроводности расплава цезия методом лмто-рекурсии в широком диапазоне температур [Текст] / А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Расплавы. — 2008. — № 5. — С. 77–83.
264. Быстров, П. Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок [Текст] / П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн. — [Б. м.] : Наука, 1988. — С. 263.
265. Лившиц И.М. Гредескул С.А., П. Л. Введение в теорию неупорядоченных систем [Текст] / Пастурб Л.А. Лившиц И.М., Гредескул С.А. — [Б. м.] : Наука, 1982. — С. 358.
266. Мирзоев, А. Парамагнитная восприимчивость жидких щелочных металлов вблизи перехода металл - неметалл в модели хаббарда [Текст] / А.А. Мирзоев, С.П. Довгопол // Физика металлов и металловедение. — 1998. — Т. 86, № 6. — С. 5–13.

267. Chan, T. The density of states and optical conductivity of liquid mercury [Text] / T. Chan, L.E. Ballentine // Physics Letters A. — 1971. — Vol. 35, no. 5. — P. 385–386.
268. Соболев, А. Природа температурной зависимости электропроводности расплава ртути [Текст] / А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Известия Челябинского научного центра. — 2006. — Т. 36, № 1. — С. 5–9.
269. Yao, M. Optical absorption coefficient of dense mercury vapor [Text] / M. Yao, W. Hayami, H. Endo // Journal of non-crystalline solids. — 1990. — Vol. 117. — P. 473–476.
270. Vorontsov, A. Kinetics and energy states of nanoclusters in the initial stage of homogeneous condensation at high supersaturation degrees [Text] / A.G. Vorontsov, B.R. Gel'chinskii, A.E. Korenchenko // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2012. — Vol. 115, no. 5. — P. 789–797.