



Общероссийский математический портал

Д. К. Белашенко, Ударное сжатие щелочных металлов. Моделирование на ЭВМ,
ТВТ, 2013, том 51, выпуск 5, 697–710

DOI: 10.7868/S0040364413040017

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и
согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.207.160.209

14 ноября 2024 г., 15:31:07



УДАРНОЕ СЖАТИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ

© 2013 г. Д. К. Белащенко

Национальный исследовательский технологический университет

“Московский институт стали и сплавов”

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 02.07.2012 г.

Предложен метод расчета потенциала модели погруженного атома (ЕАМ), пригодного для определения свойств щелочных металлов в сильно сжатых состояниях. В схему ЕАМ впервые введен последовательный учет тепловой энергии и теплового давления коллективизированных электронов. Рассчитаны параметры потенциала ЕАМ, позволяющие получить хорошее согласие по давлению и энергии для пяти щелочных металлов в условиях ударного сжатия. Проведено сравнение свойств молекулярно-динамических моделей щелочных металлов при 300 и 0 К с данными статического сжатия. До давлений в 15–20 ГПа согласие между ними удовлетворительное, а при более высоких степенях сжатия расхождения становятся существенными. Недостаточность опытных данных не позволяет решить, является ли причиной расхождений неполная адекватность потенциала ЕАМ или сами экспериментальные данные содержат систематические ошибки в области высоких давлений. Предложенные потенциалы позволяют рассчитывать термодинамические, структурные и диффузионные свойства щелочных металлов в сильно сжатых состояниях при температурах до 20 000–30 000 К.

DOI: 10.7868/S0040364413040017

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в задачах моделирования кристаллических металлов успешно применяется модель погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ) [1]. Потенциальная энергия имеет вид

$$U_{\text{пот}} = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \psi(r_{ij}), \quad (1)$$

где первое слагаемое – это сумма потенциалов погружения отдельных атомов, а второе – сумма по парам атомов от обычного парного потенциала. Потенциал погружения зависит от “эффективной электронной плотности” ρ , которая является суммой вкладов $\psi(r)$ от соседних атомов:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

В случае кристаллов, где набор ближайших меж-атомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подобрать параметры потенциала ЕАМ, используя опытные данные для плотности, энергии, упругих постоянных, энергии образования вакансии, поверхностных свойств и т.д. В [2] потенциал ЕАМ применен для моделирования жидкого Li, в [3] – для жидкого Na, в [4, 5] – для жидкого K, в [6, 7] – для жидкого Rb, а в [8] – для жидкого Cs.

Аналогично [9, 10], в настоящей работе для всех щелочных металлов функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ по-

тениала погружения выбраны в достаточно простом виде:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r), \quad (3)$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \text{ при } \rho_1 \leq \rho \leq \rho_6, \quad (4)$$

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

$$\Phi(\rho) = [a_6 + b_6(\rho - \rho_1) + c_6(\rho - \rho_1)^2] \left[2 \frac{\rho}{\rho_5} - \left(\frac{\rho}{\rho_5} \right)^2 \right] \quad (6)$$

при $\rho \leq \rho_5$,

$$\Phi(\rho) = a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m \text{ при } \rho_6 \leq \rho \leq \rho_7, \quad (7)$$

$$\Phi(\rho) = a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n \text{ при } \rho > \rho_7, \quad (8)$$

причем $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Величины ρ_i возрастают в последовательности $\rho_5 < \rho_4 < \rho_3 < \rho_2 < \rho_1 < \rho_0 < \rho_6 < \rho_7$. В случае Li и Na множитель в квадратных скобках в формуле (6) был в настоящей работе опущен. В итоге потенциал ЕАМ определяется параметрами $p_1, p_2, a_1, c_1 - c_8, \rho_1 - \rho_7, m, n$, которые позволяют в принципе приблизить к экспериментальным данным свойства моделей. Выражения (4)–(6) используются при моделировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, и соответствующие параметры для щелочных металлов были определены в работах

Таблица 1. Тепловая энергия электронов E_{el} при обычном давлении

Металл	T, K	Z	μ, eV	$E_{el}, kJ/mol$		
				E_{el} по (9)	E_{el} [9, 10]	E_{el}^* [9, 10]
Li	2500	1.647	3.3614	3.257	5.09	6.99
Na	2000	1.910	2.0323	3.422	2.76	3.61
K	2000	2.243	1.1702	5.725	4.16	5.74
Rb	2000	2.168	1.0382	6.351	4.82	6.97
Cs	1673	1.968	0.9477	4.928	4.48	5.95

[9, 10]. Выражения (7), (8) применяются для состояний с повышенной плотностью. Соответствующие параметры $\rho_6, \rho_7, c_7, c_8, m, n$ можно найти либо по данным статических испытаний, либо по данным экспериментов по ударному сжатию.

Важной особенностью расчетов с использованием данных ударного сжатия является необходимость учета тепловой энергии коллективизированных электронов, которая входит в полную энергию металла [11–13]. Этот вклад не влияет на межчастичное взаимодействие и не участвует в схеме ЕАМ. Тепловая энергия атомов равна $(3/2)NkT$, а тепловая энергия электронов, также являющаяся кинетическим вкладом, определяется поведением электронной теплоемкости и требует соответствующих расчетов. Как показано в [5, 9, 10], эту энергию требуется вычесть из полной энергии металла и уже потом проводить молекулярно-динамическое (МД) моделирование. Однако эта энергия зависит от температуры металла на адиабате Югоиюнио, которая обычно неизвестна. Поэтому задачу приходится решать самосогласованно методом последовательных приближений.

В отличие от методики работ [9, 10], где использовали электронную теплоемкость, тепловую энергию электронов можно рассчитать с помощью двух уравнений, определяющих число коллективизированных электронов и их энергию:

$$N_{el} = C \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}, \quad (9)$$

$$E_{el} = C \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}.$$

Таблица 2. Изменение тепловой энергии электронов E_{eT} (кДж/моль) при нормальных молярных объемах V_0

T, K	Li	Na	K	Rb	Cs
1000	0.342	0.510	0.786	0.901	1.055
5000	9.238	13.55	19.81	22.09	24.86
10000	35.28	48.59	64.09	68.91	74.32
20000	118.15	146.36	173.17	180.62	188.57*
30000	219.92	257.47	290.42*	299.21*	308.42*

* При этих параметрах $\mu < 0$.

В этих уравнениях величина N_{el} – число коллективизированных электронов, μ – химический потенциал электронов. Уравнения (9) обычно хорошо выполняются для жидких металлов, структура которых изотропна. В модели свободных электронов коэффициент $C = 4\pi(2m)^{3/2}V/h^3$, где m – масса электрона, V – объем металла и h – постоянная Планка. Задав N_{el} , объем V и температуру T , можно найти из первого уравнения величину μ , а потом из второго уравнения – энергию электронов E_{el} .

Значения электронной тепловой энергии щелочных металлов E_{el} были уже рассчитаны в работах [9, 10] по данным о низкотемпературной электронной теплоемкости. В табл. 1 приведено сравнение их с расчетами по формулам (9). Здесь $Z = V/V_0$, где V_0 – нормальный объем при 300 К. В случаях Na, K и Rb расчеты по (9) неплохо согласуются с величинами E_{el}^* , найденными в [9, 10] с учетом зависимости коэффициента электронной теплоемкости от объема. Расхождение для лития обусловлено высоким значением коэффициента низкотемпературной электронной теплоемкости, для которого в [9, 10] было принято значение $\gamma_0 = 1.63$ мДж/(моль К²) [14]. Согласно модели свободных электронов, величина $\gamma_0 = 0.956$ мДж/(моль К²). Для цезия расчет по (9) дает величину, промежуточную между данными [9, 10].

При ударном сжатии нужно отсчитывать электронную энергию от исходной температуры сжатия (обычно ~300 К). Поэтому изменение тепловой энергии электронов следует определить как $E_{eT}(T) = E_{el}(T) - E_{el}(300 K)$. В табл. 2 приведены некоторые результаты расчетов изменений электронной тепловой энергии. Величина E_{eT} определяется по разности энергий E_{el} при температурах T и 300 К при постоянных значениях молярного объема металла. При нагревании до 30000 К значения E_{eT} достигают сотен кДж/моль. Химический потенциал μ при этом убывает и при достаточно высокой температуре становится отрицательным.

Выделяя из полной энергии металла тепловую энергию электронов (дающую вклад в кинетическую энергию), приходится по тем же соображениям ввести отдельно и тепловой вклад электронного

Таблица 3. Свойства моделей лития при параметрах ударного сжатия

Z	P , ГПа, по (10)	$U_2 - U_1$, кДж/моль, по (11)	T , К, моделей	T , К, [23]	μ , эВ	E_{eT} , кДж/моль, по (9)	p_{eT} , ГПа	E_M , кДж/моль, по (12)	E_{MD} , кДж/моль	p_M , ГПа, модели	$p_M + p_{eT}$, ГПа
1.00*	0	0	300	300	4.704	0.000	0	-156.80	-156.94	0	0
0.80*	3.71	4.823	300	424	5.458	0.000	0	-151.98	-151.13	3.41	3.41
0.70*	6.92	13.496	370	623	5.966	0.013	0	-143.32	-143.88	6.94	6.94
0.65	9.32	21.202	380	830	6.268	0.016	0.00	-135.61	-135.66	9.73	9.73
0.60	13.1	34.086	550	1170	6.612	0.057	0.01	-122.77	-123.49	13.55	13.56
0.55	18.9	55.399	960	1770	7.006	0.210	0.02	-101.61	-102.26	18.99	19.01
0.50	27.5	89.232	1800	—	7.464	0.745	0.08	-68.31	-68.06	27.15	27.23
0.45	39.3	140.52	3220	—	8.002	2.264	0.26	-18.54	-18.54	39.20	39.46
0.40	55.1	215.04	5490	—	8.643	6.103	0.78	52.14	53.18	54.08	54.86
0.35	75.6	319.41	8920	—	9.419	14.53	2.15	148.08	147.80	72.61	74.76
0.30	101.4	461.1	13880	—	10.382	31.74	5.42	272.55	272.44	96.65	102.07

* Кристаллические состояния. При 300 К и $Z = 1$, $E_{el} = 15.3$ Дж/моль и $p_{el} = 13.97$ ГПа.

газа в давление p_{el} , который также не должен участвовать в схеме ЕАМ. Величину p_{el} можно рассчитать по формуле $p_{el}V = (2/3)E_{el}$, где V — объем [15]. Как и в случае электронной энергии, изменение теплового давления электронов можно определить, как $p_{eT}(T) = p_{el}(T) - p_{el}(300 \text{ К})$. Этот вклад может быть довольно большим. Например, в случае лития при $Z = 1.0$ величина p_{el} равна 13.97 ГПа при 300 К и 17.72 при 15000 К, так что $p_{eT}(15000 \text{ К}) = 3.75$ ГПа. Соответственно, при $Z = 0.3$ давление p_{el} при 300 и 15000 К равно 103.89 и 110.20 ГПа, так что $p_{eT} = 6.31$ ГПа. Эта величина составляет ~6% от общего давления (см. табл. 3).

В дальнейших расчетах при обработке ударных данных и подборе параметров потенциала погружения тепловое давление электронов $p_{eT}(T)$ вычитается из фактического давления на адиабате для перехода к схеме ЕАМ. После построения молекулярно-динамической модели это давление следует обратно суммировать с давлением модели. Аналогично поступаем с энергией электронов. Поскольку температура на адиабате также является результатом расчета, то задача решается методом итераций.

ЛИТИЙ

В работе [2] был предложен потенциал ЕАМ для жидкого лития и проведено моделирование вдоль изобары $p = 0$ до температуры 3400 К. Парный вклад в потенциал был получен по известной парной корреляционной функции (ПКФ) жидкости вблизи от точки плавления с помощью алгоритма Шоммерса в виде таблицы данных с шагом 0.05 Å. В работах [9, 10] эта таблица аппроксимировалась рядом по степеням межчастичного расстояния r . Парный вклад в потенциал имеет вид ряда

по обратным степеням расстояния до степени r^{-5} , а на расстояниях $r \leq 2.45$ Å описан экспонентой. Радиус обрыва взаимодействия равен 7.50 Å. График этого потенциала также приведен в [9, 10].

Параметры потенциала погружения (3)–(6), отвечающие за состояния лития при близких к нормальному давлениям (множитель в квадратных скобках в (6) опущен!), были определены по зависимости плотности жидкого лития от температуры [9, 10]. Параметры $\rho_6, \rho_7, c_7, c_8, m, n$, отвечающие за сильно сжатые состояния, определены в настоящей работе по данным опытов по статическому [16] и ударному сжатию [17–21]. Опытные данные приведены на рис. 1. Они обнаруживают заметный разброс и аппроксимируются выражением

$$P, \text{ ГПа} = -8.633981 \times 10^2 Z^3 + 1.962050 \times 10^3 Z^2 - 1.516047 \times 10^3 Z + 4.028962 \times 10^2 \quad (10)$$

с коэффициентом достоверности $R^2 = 0.9998$. В (10) $Z = V/V_0$ (нормальный объем лития $V_0 = 12.998 \text{ см}^3/\text{моль}$). При подборе параметров потенциала критериями адекватности были два условия: 1) близость расчетного давления модели к найденному на ударной адиабате, 2) хорошая выполнимость соотношения для ударной волны [22]:

$$U_2 - U_1 = (1/2)(p_1 + p_2)(V_1 - V_2), \quad (11)$$

где величины V_1, p_1 и U_1 — мольный объем, давление и полная энергия вещества перед фронтом ударной волны, а величины с индексом 2 — те же свойства за фронтом. В этом методе расчета температура является определяемой величиной. При подборе параметров потенциала погружения использовалась формула (11) с учетом того, что $p_1 \approx 0$.

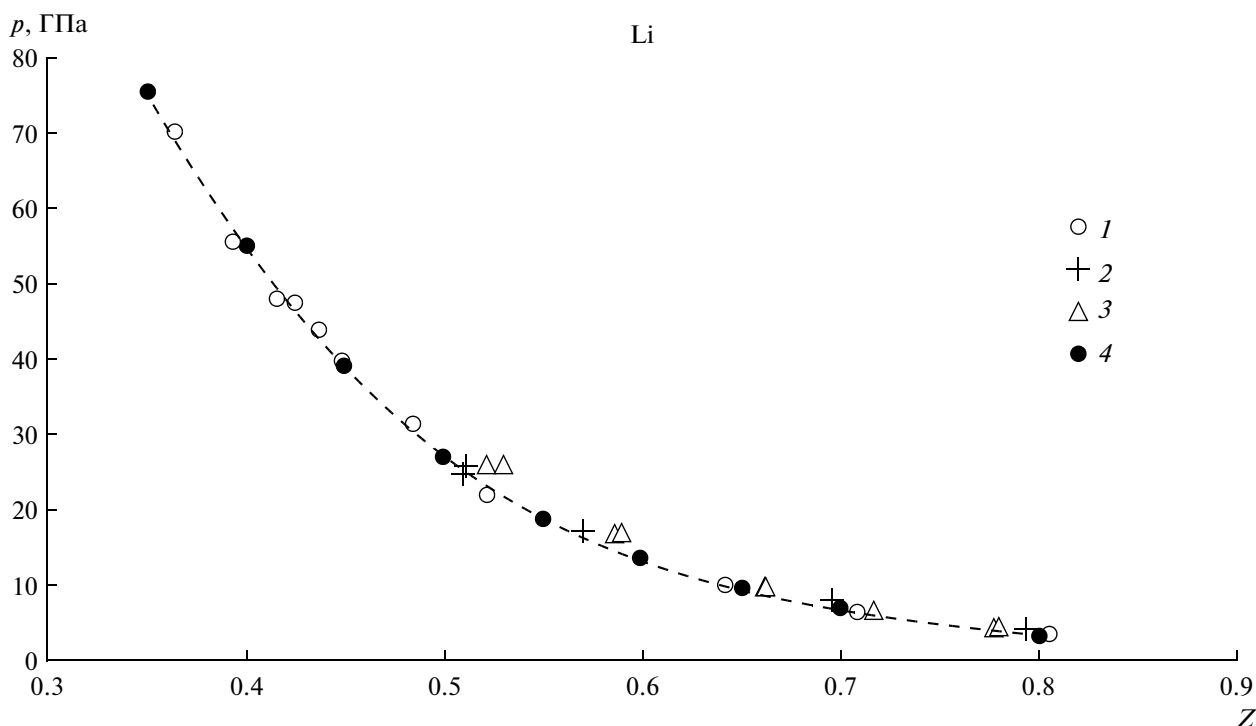


Рис. 1. Ударная адиабата лития: 1 – данные [18], 2 – [19], 3 – [20], 4 – молекулярно-динамические данные для $p_{\text{расч}}$ (13).

Исходные модели имели структуру ОЦК и содержали по 2000 частиц. Применялся алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0.010-0.001)t_0$, где внутренняя единица времени $t_0 = 2.682 \times 10^{-14}$ с. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 7.50 \AA . Подбор параметров потенциала погружения проводился на следующем образом. Для определенного состояния на адиабате строилась модель с заданной степенью сжатия и с заданными давлением и энергией. Расчетная энергия металла E_M за вычетом изменения тепловой энергии электронов определялась по формуле

$$E_M = U_0 + U_2 - U_1 - E_{eT}. \quad (12)$$

Здесь $U_0 = -156.8$ кДж/моль – энергия ОЦК лития при 300 К [9, 10] по отношению к покоящимся частицам, разведенным на бесконечность. Значения $\Delta U = U_2 - U_1$ были рассчитаны по формуле (11). Тепловая энергия электронов вычислялась по формулам (9). Температура модели менялась так, чтобы фактическая энергия МД-модели $E_{\text{МД}}$ стала равной E_M . Затем следовало сравнить полученные давления моделей с давлением на адиабате Югонио за вычетом изменения теплового давления электронов $p_{eT}(T)$. Если давления моделей не совпадали с требуемыми, то надо было варьировать параметры потенциала погружения, отвечающие за сжатые состояния, и при изменении температуры моделей каждый раз пересчитывать тепловую энергию и тепловое давление электронов.

Для получения сходящихся результатов пришлось построить несколько серий моделей. В итоге были получены значения коэффициентов потенциала погружения: $\rho_6 = 1.10$, $\rho_7 = 3.305$, $c_7 = -0.036$ эВ, $c_8 = -0.0745$ эВ, $m = 1.50$, $n = 2.00$. Остальные параметры определяются из условия непрерывности функции $\Phi(\rho)$ и ее производной в точках $\rho = \rho_i$, а именно $a_7 = -0.894474$, $b_7 = 0.006520$, $a_8 = -0.997971$, $b_8 = -0.073666$ эВ. Зависимость оптимального потенциала погружения лития от величины ρ показана на рис. 2.

Свойства моделей лития, построенных с потенциалом ЕАМ, приведены в табл. 3. На рис. 1 показано также расчетное давление

$$p_{\text{расч}} = p_M + p_{eT}. \quad (13)$$

Модели, полученные при степенях сжатия $Z < 0.7$, находились в жидком состоянии по данным расчета структурного фактора. Остальные модели из табл. 3 были кристаллическими. Сравнивая колонки 2 и 12 (см. также рис. 1), а также 9 и 10, видим, что во всех случаях наблюдается хорошее согласие расчетных давлений и энергии моделей с достигнутыми в опытах по ударному сжатию. Стандартное расхождение по давлению составляет всего 0.43 ГПа, а по энергии – 0.57 кДж/моль. Таким образом, приведенный выше потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний лития.

Электронный вклад в энергию возрастает с температурой и при $Z = 0.30$ изменение тепловой энер-

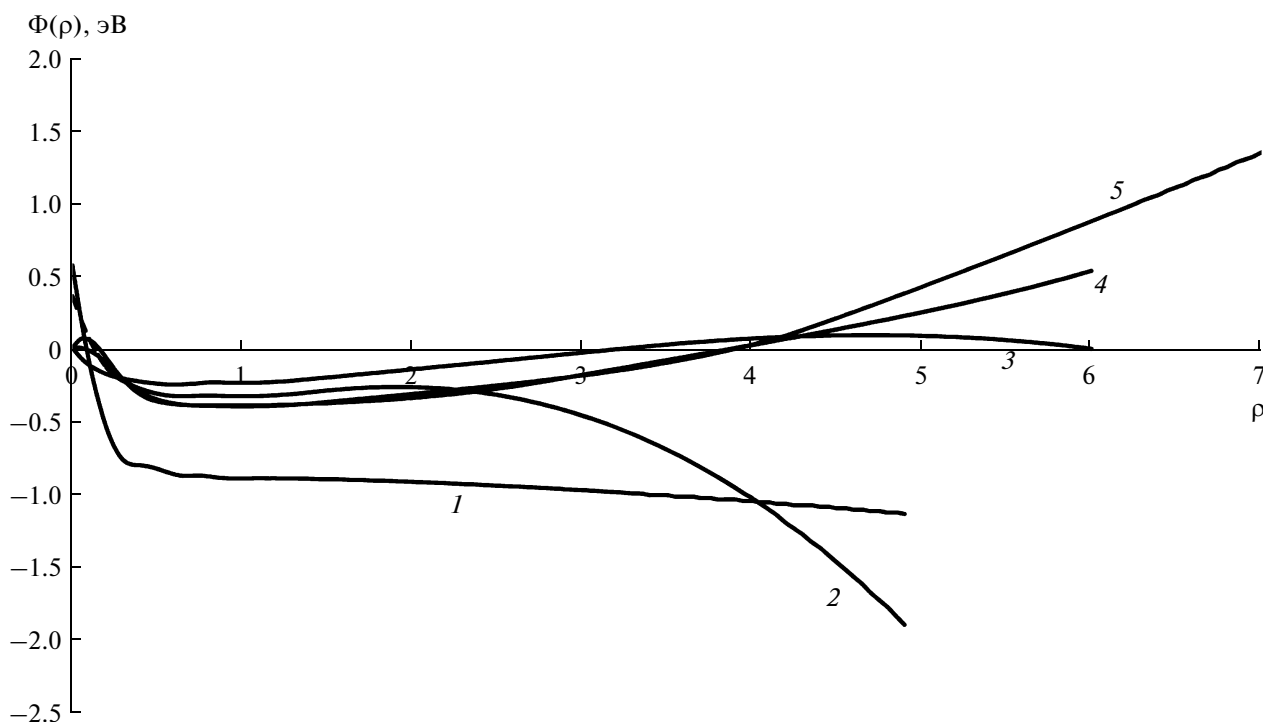


Рис. 2. Потенциалы погружения: 1 – литий, 2 – натрий, 3 – калий, 4 – рубидий, 5 – цезий.

гии электронов проводимости (31.74 кДж/моль) составляет $\sim 10\%$ от полной энергии лития ($31.74 + 272.44 = 304.18$).

В табл. 3 приведены также температуры на адиабате Югонио, полученные расчетом [23] в приближении, когда коэффициент Грюнайзена $\gamma = (V/C_V)(\partial p/\partial T)_V$ (C_V – теплоемкость) считается зависящим только от объема (далее будем называть такой метод расчета “стандартным”), а электронные вклады в энергию и давление не учитываются. Исключение тепловой энергии электронов из потенциальной энергии металла приводит в случае лития к уменьшению расчетной температуры на адиабате примерно в два раза.

НАТРИЙ

Парный вклад в потенциал был получен в работе [3] по известной ПКФ вблизи от точки плавления с помощью алгоритма Шоммерса в виде таблицы данных. Затем этот потенциал для жидкого натрия был предложен в аналитической форме в работах [9, 10], где приведен соответствующий график. Этот парный вклад использован и в настоящей работе.

В работах [9, 10] исследовано поведение натрия при различных температурах до 2300 К, но при обычном давлении, причем потенциал погружения имел форму, отличную от приведенных выше формул (3)–(6). Модели сильно сжатого натрия были построены также ранее в [3], но без

учета вклада тепловой энергии и давления электронов. В настоящей работе с целью унификации применен потенциал погружения в форме (3)–(8) (множитель в квадратных скобках в (6) опущен!) и заново определены его параметры, в том числе для сильно сжатых состояний натрия с учетом тепловой энергии и теплового давления электронов.

Исходные модели имели структуру ОЦК и содержали по 2000 частиц. Применялся алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0.010\text{--}0.002)t_0$, где внутренняя единица времени $t_0 = 4.881 \times 10^{-14}$ с. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 10.78 \AA .

Параметры потенциала погружения (3)–(6), отвечающие за состояния при близком к нулю давлении, были определены по зависимости плотности жидкого натрия от температуры. Эти параметры таковы: $p_1 = 3.4418$, $p_2 = 1.0245 \text{ \AA}^{-1}$, $\rho_0 = 1$, $\rho_1 = 0.90$, $\rho_2 = 0.80$, $\rho_3 = 0.70$, $\rho_4 = 0.62$, $\rho_5 = 0.28$, $a_1 = -0.3314 \text{ эВ}$, $c_1 = 0.1619$, $c_2 = -0.170$, $c_3 = -0.275$, $c_4 = 0.600$, $c_5 = 0.880$, $c_6 = 5.00 \text{ эВ}$, $a_2 = -0.329781$, $b_2 = -0.032380$, $a_3 = -0.328243$, $b_3 = 0.001620$, $a_4 = -0.331155$, $b_4 = 0.056620$, $a_5 = -0.331845$, $b_5 = -0.039380$, $a_6 = -0.216727$, $b_6 = -0.637780 \text{ эВ}$. Статическое сжатие натрия исследовано в [16, 24] до давления 4.5 ГПа. Параметры ρ_6 , ρ_7 , c_7 , c_8 , m , n определены в настоящей работе по данным опытов по ударному сжатию.

Результаты ударных испытаний натрия приведены в [17–21]. На рис. 3 показана ударная адиа-

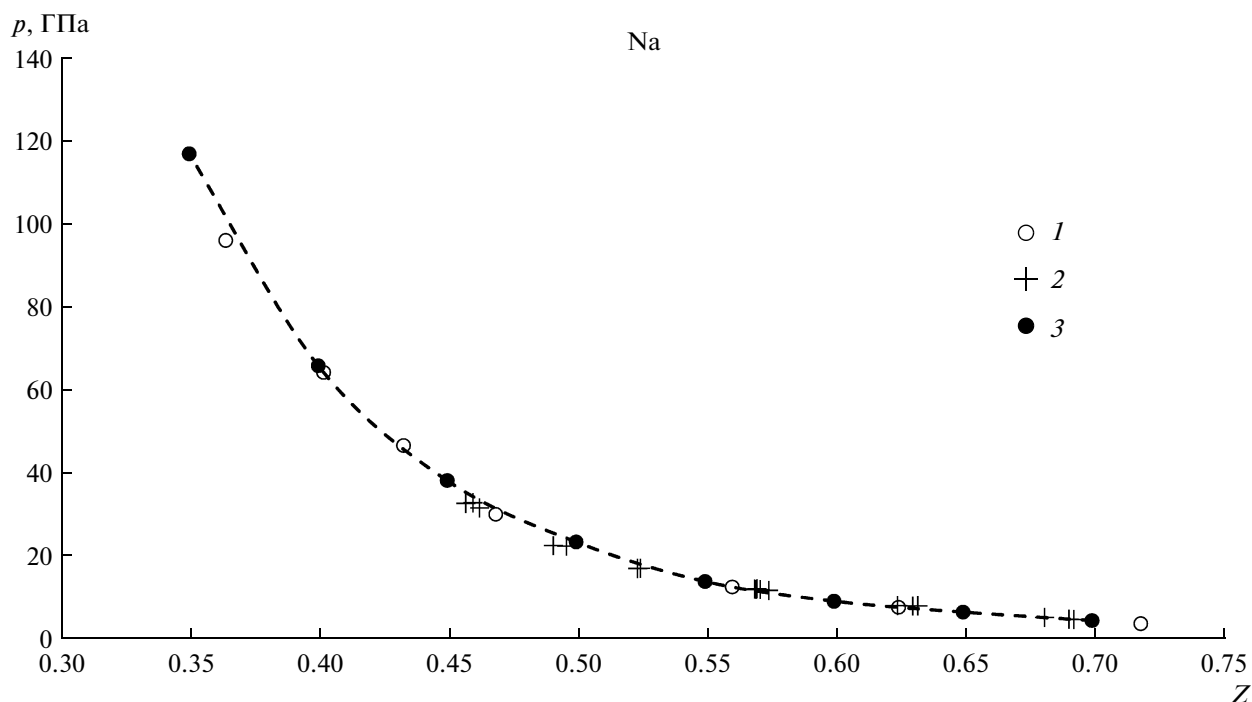


Рис. 3. Ударная адиабата натрия: 1 – данные [18], 2 – [20], 3 – молекулярно-динамические данные для $p_{\text{расч}}$ (13).

бата натрия. Эти данные можно аппроксимировать полиномом

$$P, \text{ ГПа} = 6024.30Z^4 - 17101.3Z^3 + 18119.7Z^2 - 8539.23Z + 1523.15 \quad (14)$$

с коэффициентом достоверности $R^2 = 0.9998$. Разность энергий $U_2 - U_1$ рассчитывалась по формуле (11) (см. табл. 4); $Z = V/V_0$, причем нормальный объем натрия $V_0 = 23.75 \text{ см}^3/\text{моль}$. Энергия натрия на адиабате определялась по формуле (12), где $U_0 = -101.35 \text{ кДж/моль}$ – энергия ОЦК натрия при 300 К [9, 10] по отношению к покоящимся частицам, разведенным на бесконечность.

При расчетах учитывались вклады от тепловой энергии и теплового давления электронов, как описано выше. Для получения сходящихся результатов пришлось построить несколько серий моделей. В итоге были получены значения коэффициентов потенциала погружения: $\rho_6 = 1.40$, $\rho_7 = 2.40$, $c_7 = -0.130 \text{ эВ}$, $c_8 = 0.335 \text{ эВ}$, $m = 2.20$, $n = 1.50$. Остальные параметры определяются из условия непрерывности: $a_7 = -0.305496$, $b_7 = 0.129520$, $a_8 = -0.305976$, $b_8 = -0.156480 \text{ эВ}$. Зависимость оптимального потенциала погружения натрия от величины p показана на рис. 2.

Свойства построенных моделей натрия представлены в табл. 4. На рис. 3 приведено также расчетное давление $p_{\text{расч}}$ по (13). При $Z < 0.55$ модели имели кристаллическую структуру. Из таблицы

видно, что значения давления в колонках 2 и 12 хорошо согласуются для всех состояний, кроме гипотетического случая $Z = 0.35$ (для $Z = 0.40-0.72$ среднее отклонение равно 0.41 ГПа; см. также рис. 3). Так же хорошо согласуются расчетные и молекулярно-динамические энергии (колонки 9 и 10, среднее отклонение – 0.39 кДж/моль). Таким образом, приведенный выше потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний натрия.

Электронный вклад в энергию возрастает с температурой и при $Z = 0.35$ тепловая энергия электронов проводимости (166.02 кДж/моль) составляет 22% от полной энергии (166.02 + 591.49 = 757.51). Исключение тепловой энергии электронов из потенциальной энергии металла здесь приводит также к уменьшению температуры по сравнению с расчетами по стандартному методу [23].

КАЛИЙ

В работах автора [4, 5] проведено моделирование кристаллического и жидкого калия методом молекулярной динамики. В [4] был предложен потенциал ЕАМ и проведено моделирование жидкого калия вдоль изобары $p \sim 0$ до температуры 2200 К. Парный вклад в потенциал был получен с помощью алгоритма Шоммера в виде таблицы данных. В работах [9, 10] эта таблица была аппроксимирована рядом по степеням межчастичного расстояния. Радиус обрыва взаимодействия равен 9.57 Å. Соответ-

Таблица 4. Свойства моделей натрия при параметрах ударного сжатия

Z	P , ГПа, эксперимент по (14)	U_2-U_1 , кДж/моль, по (11)	T , К, модели	T , К, [23]	μ , эВ	E_{eT} , кДж/моль, по (9)	P_{eT} , ГПа	E_M , кДж/моль, по (12)	E_{MD} , кДж/моль	P_M , ГПа, модели	$P_M + P_{eT}$, ГПа
1.00*	0	0	298	300	3.147	0.000	0	-101.35	-100.56	-0.094	0
0.75*	2.57	7.64	300	531	3.812	0.000	0	-93.70	-93.67	3.47	3.47
0.72*	4.09	13.60	460	613	3.917	0.054	0.01	-87.79	-87.88	4.27	4.28
0.70*	5.03	17.92	580	682	3.992	0.090	0.01	-83.53	-83.81	4.90	4.91
0.65*	7.15	29.73	900	942	4.193	0.303	0.01	-71.91	-71.83	6.95	6.96
0.60*	9.57	45.47	1180	1392	4.422	0.557	0.03	-56.39	-56.87	9.52	9.55
0.55	13.8	73.83	1430	2236	4.687	0.736	0.04	-28.26	-28.26	14.28	14.32
0.50	22.3	132.5	2640	3768	4.996	2.430	0.13	28.72	28.26	23.71	23.84
0.45	38.4	250.9	6400	6670**	5.312	13.250	0.82	136.3	137.05	37.82	38.64
0.40	66.4	472.75	14250	—	5.565	56.815	3.99	314.58	315.13	62.28	66.27
0.35**	111	858.86	27660	—	5.451	166.02	13.32	591.49	591.02	104.0	117.3

* Кристаллические состояния.

** Экстраполяция. При 300 К и $Z = 1$, $E_{el} = 52.0$ Дж/моль и $p_{el} = 5.12$ ГПа.

ственно, при $r \leq 3.60$ Å потенциал описан экспонентой. График этого потенциала приведен в [9, 10]. Там же определены параметры потенциала погружения (3)–(6) жидкого калия для состояний с небольшим давлением (с учетом множителя в квадратных скобках в (6)).

В работах [16, 24] проводилось статическое сжатие калия до давления 4.5 ГПа, а в [25] – до давления 52.9 ГПа. В [5] был подобран потенциал ЕАМ, позволивший неплохо описать данные по статическому сжатию кристаллического калия (“потенциал А”). В настоящей работе использованы результаты ударных испытаний калия [18–21], в которых давление достигало 50 ГПа. На рис. 4 показана ударная адиабата калия. Эти данные можно аппроксимировать полиномом

$$P, \text{ ГПа} = -0.633756 \times 10^3 + 0.145929 \times 10^4 / Z - \\ - 0.131948 \times 10^4 / Z^2 + 0.585789 \times 10^3 / Z^3 - \\ - 0.127078 \times 10^3 / Z^4 + 0.109280 \times 10^2 / Z^5 \quad (15)$$

($Z = V/V_0$, причем $V_0 = 45.46$ см³/моль). В работе [5] было обнаружено, что при построении моделей сильно сжатого калия с потенциалом “А” при параметрах ударного сжатия без учета тепловой энергии электронов энергия реального металла превышает расчетную энергию моделей, причем при температурах выше 5000 К разница энергий составляет десятки и сотни кДж/моль. Эта разница была приписана в [5] вкладу от тепловой энергии электронов.

С учетом расхождения по энергии металла между фактической энергией на адиабате и расчетной энергией моделей при использовании “статического” потенциала “А” проведено заново

определение параметров потенциала погружения (7), (8) с использованием данных для ударного сжатия и учетом вкладов от тепловой энергии и теплового давления электронов. Метод расчета был таким же, как описано выше.

Исходные модели имели структуру ОЦК и содержали по 2000 частиц. Применяли алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0.010-0.001)t_0$, где внутренняя единица времени $t_0 = 6.366 \times 10^{-14}$ с. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9.57 Å. Потенциал погружения был задан выражениями (3)–(8). Значения давления на адиабате были рассчитаны по формуле (15), величины U_2-U_1 – по уравнению (11), тепловая энергия электронов – по уравнениям (9). В результате оптимизации были найдены значения параметров потенциала, отвечающих за сжатые состояния: $\rho_6 = 1.250$, $\rho_7 = 3.100$, $c_7 = 0.033$, $c_8 = -0.025$ эВ, $m = 1.10$, $n = 2.40$. Остальные параметры определяются из условия непрерывности функции $\Phi(\rho)$ и ее производной в точках $\rho = \rho_i$, а именно: $a_7 = -0.230587$, $b_7 = 0.077700$, $a_8 = -0.021919$, $b_8 = 0.116303$ эВ. Потенциал погружения калия показан на рис. 2.

Свойства моделей сильно сжатого калия приведены в табл. 5. На рис. 4 показано также расчетное давление $p_{расч}$ по (13). Согласие фактического (за вычетом теплового давления электронов) и модельного давлений хорошее (колонки 2 и 12) (см. также рис. 4), среднее отклонение между ними равно 0.22 ГПа. Также неплохо согласуются фактическая энергия (за вычетом тепловой энергии электронов) и энергия моделей (колонки 9 и 10) (среднее отклонение 0.26 кДж/моль без учета случая с $Z = 0.30$). Таким образом, приведенный вы-

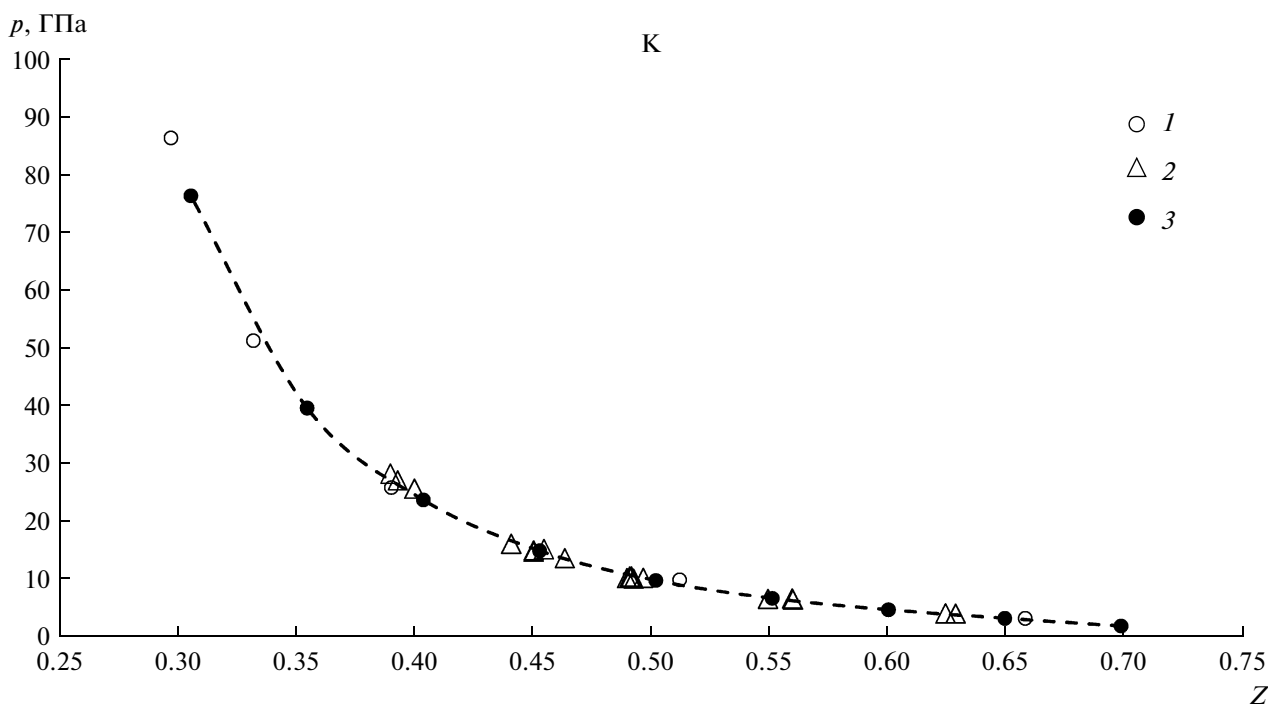


Рис. 4. Ударная адиабата калия: 1 – данные [18], 2 – [20], 3 – молекулярно-динамические данные для $p_{\text{расч}}$ (13).

ше потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний калия.

Электронный вклад в энергию возрастает с температурой, и при $Z = 0.30$ тепловая энергия электронов проводимости (313.7 кДж/моль) составляет 29% от полной энергии (полная энергия равна $313.7 + 781.2 = 1094.9$). Температура на адиабате ниже, чем при расчетах по стандартному методу [23].

РУБИДИЙ

Теплота сублимации рубидия при 298 К равна 80.9 кДж/моль [26], так что изменение внутренней энергии при возгонке составляет $80.9 - RT = 78.42$ кДж/моль. По отношению к покоящимся атомам, разведенным на бесконечность, энергия ОЦК рубидия равна $-78.40 + (3/2)RT = -74.71$ кДж/моль. Прибавляя теплоту плавления 2.19 кДж/моль [26], находим энергию жидкого рубидия при 313 К – 72.52 кДж/моль.

Таблица 5. Свойства моделей калия при параметрах ударного сжатия

Z	P , ГПа, эксперимент по (15)	$U_2 - U_1$, кДж/моль, по (11)	T , К, моделей	T , К, [23]	μ , эВ	E_{eT} , кДж/моль, по (9)	p_{eT} , ГПа	E_M , кДж/моль, по (12)	E_{MD} , кДж/моль	p_M , ГПа, модели	$p_M + p_{eT}$, ГПа
1.00*	0	0	298	300	2.041	0.080	0	-82.88	-82.01	0.134	0
0.70*	1.72	11.71	300	640	2.589	0.000	0.00	-71.17	-71.10	2.02	2.02
0.65	3.61	28.75	690	869	2.720	0.251	0.01	-54.38	-54.10	3.32	3.33
0.60	5.15	46.85	1090	1220	2.867	0.675	0.02	-36.70	-36.51	4.78	4.80
0.55	6.87	70.32	1590	1889	3.036	1.413	0.03	-13.94	-13.86	6.74	6.77
0.50	9.66	109.84	2560	3048	3.228	3.501	0.11	23.46	23.44	9.73	9.84
0.45	14.79	184.96	4800	5260	3.435	11.40	0.37	90.68	90.63	14.55	14.92
0.40	23.87	325.63	9340	9715	3.606	37.580	1.38	205.17	205.75	22.30	23.68
0.35	39.41	582.37	17800	—	3.546	106.40	4.45	393.09	392.81	35.00	39.45
0.30	74.02	1177.8	38250	—	2.063	313.7	15.33	781.22	780.7	60.60	75.93

* Кристаллические состояния. При 300 К и $Z = 1$, $E_{el} = 79.9$ Дж/моль и $p_{el} = 1.73$ ГПа.

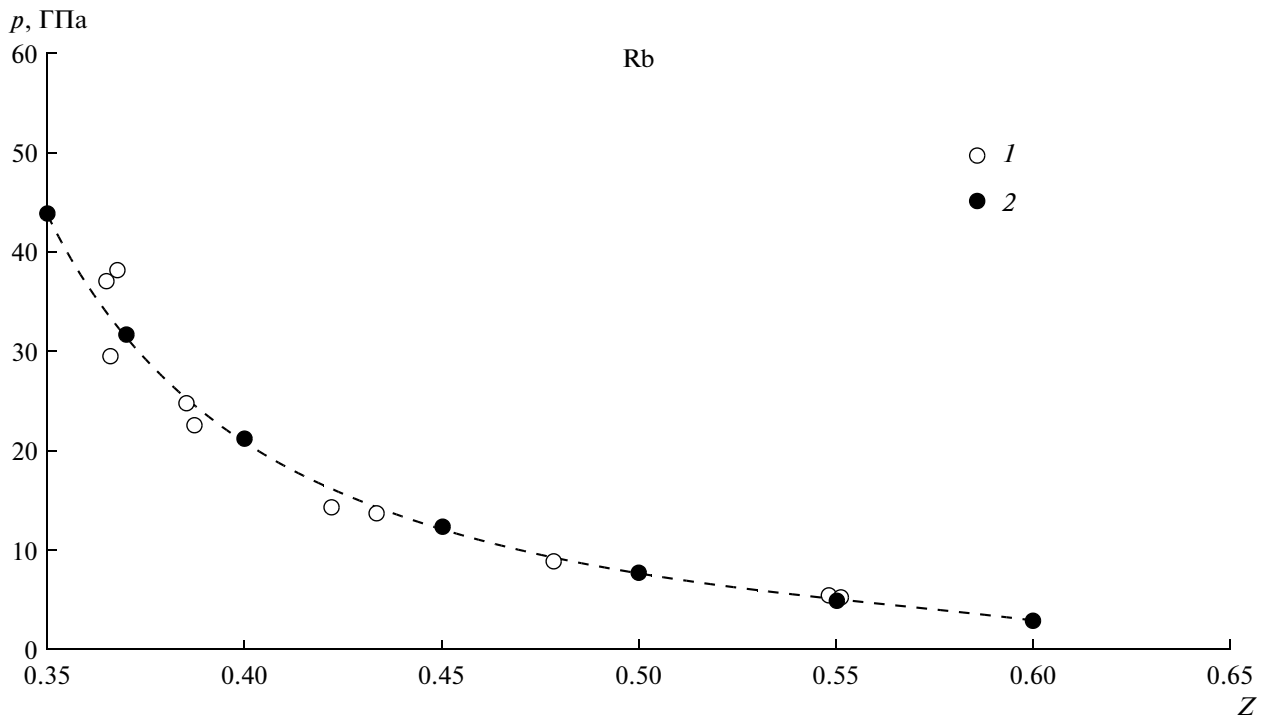


Рис. 5. Ударная адиабата рубидия: 1 – данные [20], 2 – молекулярно-динамические данные для $p_{\text{расч}}$ (13).

В работах автора [6, 7, 9, 10] проведено моделирование кристаллического и жидкого рубидия методом молекулярной динамики с использованием потенциала ЕАМ. В [6] был предложен потенциал ЕАМ и проведено моделирование жидкого рубидия вдоль изобары $p = 0$ до температуры 2000 К. Парный вклад в потенциал был получен по ПКФ вблизи от точки плавления с помощью алгоритма Шоммерса в виде таблицы. В работе [7] была проведена корректировка потенциала для описания сильно сжатых состояний рубидия. Затем в работах [9, 10] парный вклад в потенциал был аппроксимирован рядом по степеням межчастичного расстояния с радиусом обрыва взаимодействия 14.35 Å. Соответственно при $r \leq 3.70$ Å парный вклад описан экспонентой. График этого потенциала приведен в [9, 10]. При моделировании рубидия при невысоких давлениях потенциал погружения в работах [9, 10] выбран в форме (3)–(6) и определены соответствующие параметры потенциала. В работе [7] был рассчитан потенциал погружения как для статического сжатия (потенциал “А”), так и для ударного сжатия (потенциал “В”). При моделировании рубидия при высоких давлениях в работе [7] была использована иная форма потенциала погружения по сравнению с (3)–(8) и не учитывалась тепловая энергия электронов. В настоящей работе рассчитаны параметры потенциала погружения (3)–(8) по данным ударного сжатия с учетом тепловой энергии и теплового давления электронов.

Для рубидия известны зависимости давления от объема как в статических условиях, так и при ударном сжатии. Статические данные получены до давлений 4.5 ГПа [16, 24] и 48 ГПа [25], а динамические данные – до давления 39 ГПа [17, 20]. Ударная адиабата для рубидия показана на рис. 5. Она аппроксимируется формулой

$$P, \text{ ГПа} = 13.429/Z^4 - 67.088/Z^3 + 75.031/Z^2 + 88.590/Z - 147.38 \quad (16)$$

(коэффициент достоверности $R^2 = 0.9606$). В результате оптимизации расчетов ударного сжатия были получены следующие коэффициенты потенциала погружения: $c_7 = 0.0320$ эВ, $c_8 = 0.001$ эВ, $\rho_6 = 1.15$, $\rho_7 = 2.80$, $m = 2.50$, $n = 4.00$. Соответственно, $a_7 = -0.393800$ эВ, $b_7 = 0.033330$, $a_8 = -0.226898$, $b_8 = 0.202887$ эВ. Потенциал погружения рубидия показан на рис. 2.

Исходные модели имели структуру ОЦК и содержали по 2000 частиц. Применялся алгоритм Л. Верле с шагом по времени $(0.010-0.001)t_0$, где внутренняя единица времени $t_0 = 9.412 \times 10^{-14}$ с. Радиус обрыва взаимодействия равнялся 14.35 Å. Потенциал погружения был задан выражениями (3)–(8). Результаты расчетов свойств моделей рубидия с учетом тепловой энергии и давления электронов приведены в табл. 6. На рис. 5 показано также расчетное давление $p_{\text{расч}}$ по (13). Согласие фактического и модельного давлений хорошее (колонки 2 и 12) (см. также рис. 5), среднее

Таблица 6. Свойства моделей рубидия при параметрах ударного сжатия

Z	P , ГПа эксперимент, по (16)	U_2-U_1 , кДж/моль, по (11)	T , К, моделей	T , К, [23]	μ , эВ	E_{eT} , кДж/моль, по (9)	P_{eT} , ГПа	E_M , кДж/моль, по (12)	E_{MD} , кДж/моль	P_M , ГПа, модели	$P_M + P_{eT}$, ГПа
1.00*	0	0	300	300	1.779	0.000	0.00	-74.67	—	0.00	—
1.032*	0	0	300	300	1.742	0.000	0.00	-74.67	-75.22	0.00	0.00
0.60*	1.71	19.17	300	1202	2.501	0.000	0.00	-55.50	-54.77	2.84	2.84
0.55	5.25	65.99	1850	1837	2.643	2.209	0.05	-10.89	-10.59	4.97	5.02
0.50	8.08	112.89	3340	2980	2.800	6.809	0.17	31.41	31.53	7.74	7.91
0.45	11.28	173.24	5110	5302	2.976	14.63	0.39	83.94	83.32	11.38	11.77
0.40	19.36	324.42	10170	10185	3.060	48.62	1.45	201.13	201.60	18.85	20.30
0.37	32.19	566.52	18600	—	2.695	125.60	4.05	366.25	366.50	28.37	32.42
0.35**	48.39	878.54	29520	—	1.695	240.70	8.21	563.18	564.10	39.40	47.61

* Кристаллическое состояние.

** Экстраполировано.

отклонение между ними 0.46 ГПа. Также неплохо согласуются фактическая энергия (за вычетом тепловой энергии электронов) и энергия моделей (колонки 9 и 10), среднее отклонение между ними составляет 0.43 кДж/моль. Таким образом, предложенный выше потенциал ЕАМ является вполне приемлемым для описания сильно сжатых состояний рубидия. Температуры моделей довольно близки к рассчитанным на основе стандартного метода [23].

Электронный вклад в энергию возрастает с температурой и при $Z = 0.37$ изменение тепловой энергии электронов проводимости (125.60 кДж/моль) составляет 26% от полной энергии (125.60 + 366.50 = 491.10).

ЦЕЗИЙ

Согласно [26, 27], теплота сублимации цезия равна 76.5 кДж/моль. Изменение энергии при этом $\Delta U = \Delta H - RT = 74.02$ кДж/моль. Внутренняя энергия ОЦК цезия при 298 К составляет $-74.02 + (3/2)RT = -70.30$ кДж/моль. Прибавляя изменение энтальпии при нагревании [27], получаем энергию жидкого цезия при 323 К -67.40 кДж/моль.

В работах [8, 28] парный вклад в потенциал ЕАМ цезия был рассчитан алгоритмом Шоммерса и получен в виде таблицы. В [9, 10] он был представлен в аналитическом виде. Радиус обрыва взаимодействия равен 13.15 Å. При $r \leq 4.10$ Å потенциал описан экспонентой. График этого потенциала приведен в [9, 10]. Там же даны параметры потенциала погружения (3)–(6).

Свойства жидкого цезия при высоких давлениях были исследованы методом статического сжатия в работах [29] (до 9.8 ГПа) и [30] (до 5 ГПа). В [8] потенциал ЕАМ был применен для моделирования сильно сжатого цезия. В настоящей работе ис-

пользованы также результаты опытов по ударному сжатию цезия [17, 21], в которых давление достигало 40–43 ГПа. Зависимость давления от объема вдоль адиабаты Гюгонио представлена на рис. 6. Она хорошо аппроксимируется выражением

$$P, \text{ ГПа} = -4.579855 \times 10^2 Z^3 + 2.923059 \times 10^3 Z^2 - 2.377560 \times 10^3 Z + 5.255829 \times 10^2. \quad (17)$$

В настоящей работе для жидкого цезия потенциал погружения выбран в виде (3)–(8). Параметры потенциала погружения для состояний с нормальным давлением взяты из [9, 10]. Параметры, требуемые для моделирования сильно сжатых состояний, были оптимизированы описанным выше методом с учетом тепловой энергии и теплового давления электронов и равны $\rho_6 = 1.45$, $\rho_7 = 4.20$, $c_7 = 0.0030$ эВ, $c_8 = 0.087$ эВ, $m = 3.92$, $n = 1.25$. Остальные параметры таковы: $a_7 = -0.377345$, $b_7 = 0.109800$ эВ, $a_8 = 0.082841$, $b_8 = 0.335358$ эВ. Потенциал погружения показан на рис. 2.

Моделирование цезия проводилось методом молекулярной динамики. Модели содержали по 2000 атомов в основном кубе, шаг по времени составлял $(0.01-0.002)t_0$, где единица времени $t_0 = 1.174 \times 10^{-13}$ с. Взаимодействие обрывалось при 13.15 Å. Результаты расчетов приведены в табл. 7. На рис. 6 показано также расчетное давление $p_{\text{расч}}$ по (13). Здесь удалось всюду получить неплохое согласие между фактическим давлением и давлением моделей (2 и 11 колонки, среднее отклонение -0.32 ГПа, см. также рис. 6) и соответствующими энергиями (8 и 9 колонки, среднее отклонение -0.78 кДж/моль). Заметное расхождение по энергии получилось только для экстраполированного состояния с $Z = 0.32$. Тепловая энергия электронов при $Z = 0.33$ равна 322.2 кДж/моль и составляет 33% от полной энергии цезия ($627.0 + 322.2 = 949.2$).

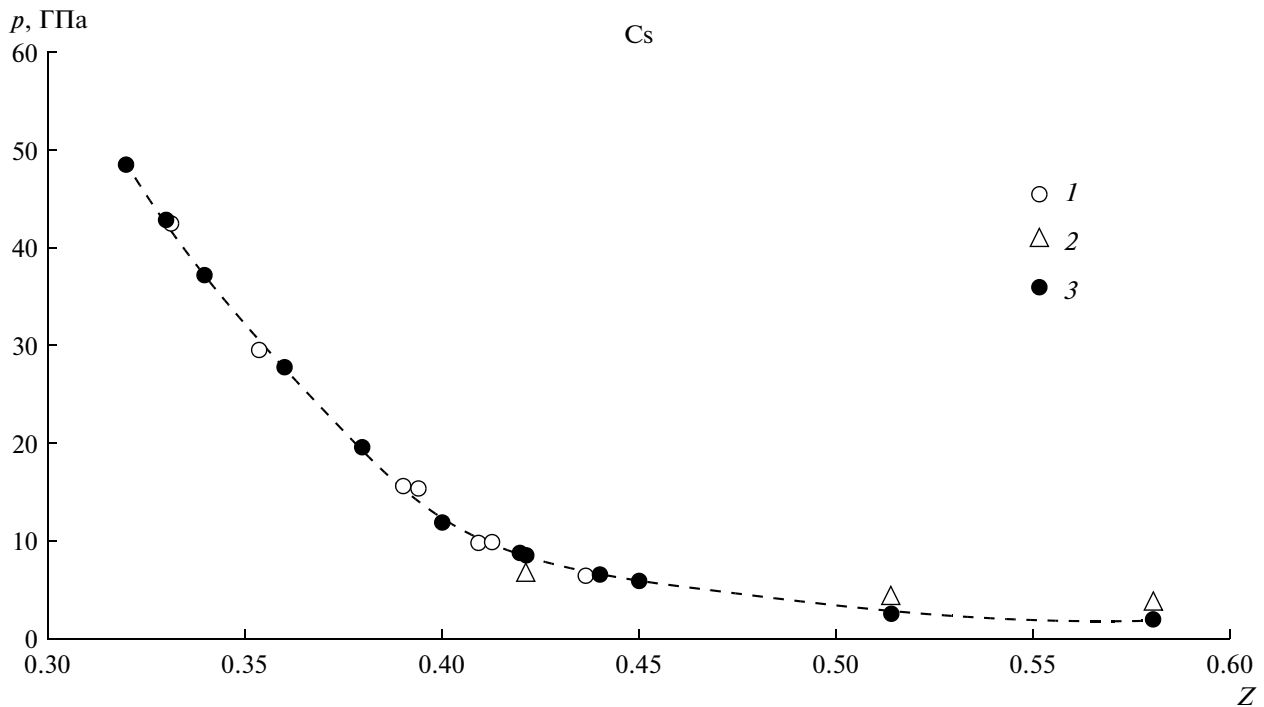


Рис. 6. Ударная адиабата цезия: 1 – данные [17], 2 – статические данные [29], 3 – молекулярно-динамические данные для $p_{\text{расч}}$ (13).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адекватность потенциала ЕАМ можно оценивать по степени согласованности расчетного давления при 300 К или при более низких температурах (так называемого “холодного давления”) и экспериментальных данных, полученных при статическом сжатии металла. Поскольку температура на адиабате Пюгоньо, как правило, неизвестна, то при обработке ударных данных часто применяется приближение, предполагающее независимость коэффициента Грюнайзена $\gamma = (V/C_V)(\partial p/\partial T)_V$ от температуры (“стандартный метод”). При этом обычно наблюдаются значительные расхождения между давлением, рассчитанным стандартным методом, и статическими данными. В работе [23] проблема согласованности данных была рассмотрена для всех щелочных металлов, кроме цезия. Согласно [23], при давлениях до 10 ГПа расчетное холодное давление, полученное из ударных данных в приближении $\gamma = \gamma(V)$, имеет ошибку не более 5%, а расхождения со статическими данными обусловлены недостаточной точностью последних. Роль электронного вклада в энергию в [23] не рассматривалась.

Метод молекулярной динамики позволяет легко рассчитать холодное давление, если известен межчастичный потенциал. Для этого достаточно построить модели при соответствующих температуре и плотности. Однако при этом следует учитывать, что в схеме описанного выше метода есть степень свободы, связанная с выбором формы

парного вклада в потенциал ЕАМ на малых расстояниях, поскольку метод Шоммерса не дает возможности рассчитать потенциал на таких расстояниях, которые не встречаются в модели жидкости при обычном давлении. При сильном сжатии атомы сближаются до меньших расстояний и начинают играть роль участки отталкивательной ветви парного потенциала, не определяемые алгоритмом Шоммерса. В данной работе исследовано, как влияет крутизна отталкивательной ветви парного потенциала на результаты моделирования. Оказалось, что вариации крутизны отталкивательной ветви приводят лишь к незначительному изменению разности давлений металла при высокой температуре и при 300 К (при постоянном объеме), так что величина расчетного давления при 300 К (“холодного давления”) при заданном давлении на адиабате почти не зависит от этой крутизны. Следовательно, эти вариации не позволяют устранить расхождения между динамическими и статическими данными.

Дополнительные выводы можно сделать, анализируя приведенные выше МД-результаты. Отметим, во-первых, что исключение тепловой энергии и давления электронов из потенциальной энергии и давления металла приводит к понижению температуры на адиабате Пюгоньо. Этот эффект есть следствие того, что вклад тепловой энергии электронов увеличивает теплоемкость реального металла и при заданной энергии сжатого состояния понижает его температуру. Действи-

Таблица 7. Свойства моделей цезия при параметрах ударного и статического сжатия

Z	P , ГПа, эксперимент по (17)	$U_2 - U_1$, кДж/моль, по (11)	T , К, моделей	μ , эВ	E_{eT} , кДж/моль, по (9)	p_{eT} , ГПа	E_M , кДж/моль, по (12)	E_{MD} , кДж/моль	p , ГПа, модели	$p_M + p_{eT}$, ГПа
1.00*	0	0	300	1.517	0.000	0	-70.40	-69.83	0.05	0.05
1.027	0	0.005	323	1.490	0.017	0.00	-67.40	-65.96	0.005	0.00
0.45	5.87	115.1	3300	2.557	7.244	0.16	37.46	37.22	5.88	6.04
0.44	6.35	126.1	3670	2.590	8.80	0.19	46.90	47.16	6.55	6.74
0.42	8.70	178.5	5640	2.629	19.52	0.44	88.58	88.14	8.68	9.12
0.40	12.9	275.0	9240	2.581	46.20	1.09	158.4	158.3	12.18	12.27
0.38	19.1	419.6	14500	2.347	94.20	2.33	255.0	254.76	16.79	19.12
0.36	27.1	616.3	21400	1.815	164.8	4.30	381.0	380.23	22.64	26.94
0.34	37.1	869.3	30300	0.840	261.8	7.24	537.1	536.54	29.82	37.06
0.33	42.8	1019	35680	0.126	322.2	9.17	626.3	627.06	33.99	43.16
0.32**	49.1	1184	40280	-0.516	374.05	10.99	739.55	709.42	38.15	49.14
0.7694 [30]	1.0	—	428	1.807	0.091	0.00	—	—	0.79	0.79
0.6534 [29]	1.6	—	493	2.015	0.134	0.00	—	—	1.33	1.33
0.5802 [29]	3.3	—	493	2.181	0.124	0.00	—	—	1.88	1.88
0.5139 [30]	4.0	—	441	2.364	0.078	0.00	—	—	2.67	2.67

* ОЦК модель (неустойчивая).

** Экстраполировано.

тельно, в случае Li, Na и K температура моделей заметно ниже рассчитанной стандартным методом (табл. 3–5) и только для рубидия данные неплохо согласуются. Для цезия данные, полученные стандартным методом, видимо, не публиковались.

Далее, следует сравнить МД-давления моделей щелочных металлов при 300 или 0 К с оценками по стандартному методу и с давлениями реальных металлов при их статическом сжатии. Стандартный метод позволяет оценить “холодное давление” при 0 К. Были построены модели щелочных металлов с решеткой ОЦК при 300 или 10 К, чтобы определить давления в этих состояниях и сравнить их с другими оценками холодного давления. Это сравнение дано в табл. 8. В случае лития имеется неплохое согласие с расчетами по стандартному методу при давлениях до 37–38 ГПа [18], а при дальнейшем сжатии расчеты по стандартному методу занижают давление на ~10 ГПа. В случае натрия расчеты по стандартному методу существенно занижают давление уже при $p > 8$ ГПа.

Для калия была измерена зависимость давления от объема при 300 К в статических условиях [25] до значения $Z = 0.264$ и давления ~53 ГПа. Сравнение давлений дано в табл. 8. Давление калия при 300 К, рассчитанное методом МД, близко к полученному при статическом сжатии и при $Z > 0.35$ (до ~20 ГПа), а при больших давлениях статические данные идут выше, причем расхождение между ними достигает 27 ГПа при $Z = 0.25$. При $Z \geq 0.40$ расчеты методом МД согласуются и

со стандартным методом [18, 23]. Сравнение с расчетами [5] показывает, что при подборе параметров потенциала ЕАМ только по статическим данным расхождение с опытом по энергии калия довольно велико и превышает величины E_{eT} при 20000–30000 К в 1.5–2 раза.

Аналогичные расчеты для рубидия (табл. 8) указывают на примерно такое же соотношение между статическими данными [25] и данными, полученными на основе ударного сжатия. При $Z = 0.40$ “ударный” потенциал ЕАМ превышает давление при 300 К примерно на 1.6 ГПа. Благодаря учету тепловой энергии и давления электрона, согласие с данными [25] в расчетах данной работы лучше, чем в [7] при прямом использовании динамических данных (потенциал “В”). С уменьшением величины Z расхождение по давлению увеличиваются. Наоборот, в случае цезия МД-расчет дает более низкое давление по сравнению со статическими данными [30] (на 1.3 ГПа при $Z = 0.45$).

Расхождение между динамическими расчетами и статическими данными при 10 или 300 К позволяет судить о том, способен ли потенциал ЕАМ хорошо описывать свойства жидкого металла при изменении температуры на десятки тысяч градусов. Выводы по этому вопросу можно сделать на примерах калия и рубидия, для которых имеются и динамические, и статические данные до высоких степеней сжатия. При этом важно, можно ли считать существенными расхождения по величине давления на 1–2 ГПа при давлении

Таблица 8. “Холодное давление” (ГПа) щелочных металлов при 0 и 300 К при учете тепловой энергии и давления электронов

Источник	Давление при значениях Z								
	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.35	0.30	0.25	0.20
Литий									
МД, 10 К	3.44	5.59	11.32	23.41	37.62	61.2	–	–	–
Статические данные, 300 К [16]	4.00	–	–	–	–	–	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [18]	3.27	6.74	11.87	20.90	37.65	50.54	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [23]	3.10	6.62	9.10	–	–	–	–	–	–
Натрий									
МД, 10 К	2.43	3.86	5.21	18.8	50.6	71.6	–	–	–
Статические данные, 294 К [16, 24]	2.10	4.32	–	–	–	–	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [18]	1.76	4.15	7.48	14.47	30.33	43.9	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [23]	1.68	3.85	7.66	14.35	–	–	–	–	–
Калий									
МД, 300 К	1.232	2.01	3.57	7.39	15.32	20.31	26.10	32.28	–
МД, 10 К	1.091	1.80	3.13	6.30	15.60	20.16	26.70	32.01	–
Статические данные, 300 К [25]	0.976	2.18	4.26	7.83	16.37	24.96	38.64	59.73*	–
Статические данные, 295 К [16, 24]	1.08	2.18	4.08	–	–	–	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [18]	0.73	1.72	3.66	6.82	13.32	19.49	29.13	43.92*	–
“Стандартный метод”, 0 К [23]	0.79	1.84	3.62	6.84	13.17	–	–	–	–
Рубидий									
МД, 300 К	0.75	1.59	2.82	5.41	9.92	14.9	–	–	–
МД, 10 К	0.67	1.61	2.65	5.22	9.21	14.3	–	–	–
Статические данные, 300 К [25]	0.86	1.80	2.35	4.33	8.30	11.86	17.55	27.28	45.67
Статические данные, 295 К [16, 24]	0.83	1.78	3.50	–	–	–	–	–	–
“Стандартный метод”, 0 К [23]	–	–	2.51	5.18	–	–	–	–	–
Цезий									
МД**	0.676	1.083	1.693	2.903	–	–	–	–	–
Статические данные, [30]**	0.833	1.565	2.663	4.248	–	–	–	–	–
	411 К	457 К	466 К	414 К					

Примечание. МД – молекулярная динамика (настоящая работа). * Экстраполяция. ** Вдоль кривой плавления.

10–20 ГПа. Полагаем, что при таких величинах расхождений они могут быть обусловлены экспериментальными ошибками, и потенциал ЕАМ остается вне подозрений. Однако при расхождении в 4–5 ГПа и выше (при более высоких степенях сжатия) необходимы дополнительные эксперименты по измерению давления, чтобы определить причину ошибок: потенциал ЕАМ или экспериментальные данные. То обстоятельство, что при 300 К у калия молекулярно-динамическое давление при сильных сжатиях меньше статического [25], а у рубидия, наоборот, больше, указывает как будто на то, что эти отклонения не вызваны какой-то единой причиной (например, возбуждением внутренних электронов при температурах выше 10000 К).

Необходимо отметить, что потенциалы ЕАМ, рассчитанные по свойствам жидкого металла,

обычно не вполне подходят для предсказания свойств кристаллической фазы. При моделировании кристалла потенциал ЕАМ, полученный для жидкости, дает обычно при реальной плотности ошибку в давлении порядка 1 ГПа, а при нормальном давлении – ошибку параметра решетки в 1–3%. Такая ошибка слишком велика, чтобы можно было с высокой надежностью оценивать относительную устойчивость фаз с различной структурой, т.е., в частности, предсказывать наличие полиморфных превращений щелочных металлов под давлением. И наоборот, потенциал ЕАМ, хорошо описывающий относительную устойчивость фаз различной структуры при абсолютном нуле, может плохо описывать свойства жидкого металла. Этот вопрос заслуживает специального изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В схему модели погруженного атома введен последовательный учет тепловой энергии и теплового давления коллективизированных электронов.

Рассчитаны параметры потенциала ЕАМ, позволяющие получить хорошее согласие по давлению и энергии для пяти щелочных металлов в условиях ударного сжатия.

Проведено сравнение свойств МД-моделей щелочных металлов при 300 и ~ 0 К с данными статического сжатия. До давлений в 15–20 ГПа согласие между ними удовлетворительное, а при более высоких степенях сжатия расхождения становятся существенными.

Недостаточность опытных данных (том числе данных по статическому сжатию) не позволяет решить, является ли причиной расхождений неполная адекватность потенциала ЕАМ или систематические ошибки самих экспериментальных данных в области высоких давлений.

Приведенные выше потенциалы ЕАМ позволяют рассчитать термодинамические, структурные и диффузионные свойства сильно сжатых щелочных металлов при температурах до 20000–30000 К. Проведение таких расчетов запланировано.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 09-03-00069-а, 09-03-00584-а, 11-03-00740-а, 11-08-00821-а, 11-08-00891-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
2. Белашченко Д.К., Островский О.И. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий литий // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 231.
3. Белашченко Д.К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий натрий // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 522.
4. Белашченко Д.К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий калий // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 2. С. 329.
5. Белашченко Д.К., Смирнова Д.Е. Молекулярно-динамическое моделирование жидких металлов при высоких давлениях. Жидкий калий // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 11. С. 2048.
6. Белашченко Д.К. Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий рубидий // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 10. С. 1767.
7. Белашченко Д.К. Молекулярно-динамический расчет свойств рубидия при высоких давлениях // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 679.
8. Белашченко Д.К., Никитин Н.Ю. Применение модели погруженного атома к жидкому цезию // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. С. 1445.
9. Белашченко Д.К. Потенциалы модели погруженного атома для щелочных металлов // Неорг. материалы. 2012. Т. 48. № 1. С. 87.
10. Белашченко Д.К. Об электронном вкладе в энергию щелочных металлов в схеме модели погруженного атома // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 354.
11. Young D.A., Ross M. Theoretical High-Pressure Equation of State and Phase Diagrams of the Alkali Metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 2. P. 682.
12. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. Quasi-ab initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 16. P. 3638.
13. Краус Е.И. Малопараметрическое уравнение состояния твердого вещества при высоких плотностях энергии // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2007. Т. 2. № 2. С. 65.
14. Химические элементы: Chemistry-files.ru (<http://chemfiles.narod.ru/element/k/k.html>).
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1951. 480 с.
16. Vaidya S.N., Getting I.C., Kennedy G.C. The Compression of the Alkali Metals to 45 kbar // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 2545.
17. Rice M.H. Pressure-Volume Relations for the Alkali Metals from Shock-Wave Measurements // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 483.
18. Баканова А.А., Дудолодов И.П., Трунин Р.Ф. Сжатие щелочных металлов сильными ударными волнами // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 1615.
19. Compendium of Shock Wave Data / Ed. van Thiel M. Livermore: Lawrence Livermore Laboratory, 1977. Rep. UCRL-50108. P. 323.
20. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
21. <http://www.ihed.ras.ru/rusbank>.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1954. 795 с.
23. Grover R., Keeler R.N., Rogers F.J., Kennedy G.C. On the Compressibility of the Alkali Metals // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 2091.
24. Anderson M.S., Swenson C.A. Experimental Compressions for Sodium, Potassium, and Rubidium Metals to 20 kbar from 4.2 to 300 K // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 10. P. 5395.
25. Winzenick M., Vidjayakumar V., Holzapfel W.B. High-Pressure X-Ray Diffraction on Potassium and Rubidium up to 50 GPa // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 17. P. 12381.
26. <http://www.webelements.com>.
27. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
28. Belashchenko D.K., Nikitin N.Yu. Computer Simulation of Liquid Cesium Using Embedded Atom Model // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 98. 042020 (1-4).
29. Falconi S., Lundegaard L.F., Hejny C., McMahon M.I. X-ray Diffraction Study of Liquid Cs up to 9.8 GPa // Phys. Rev. Lett. 2005. PRL 94. 125507(4).
30. Kennedy G.C., Jayaraman A., Newton R.C. Fusion Curve and Polymorphic Transitions of Cesium at High Pressures // Phys. Rev. 1962. V. 126. № 4. P. 1363.