

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Челябинск – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ).

Научный консультант –

Бескачко Валерий Петрович, доктор физ.-мат. наук, доцент.

Официальные оппоненты:

Байдаков Владимир Георгиевич, доктор физ.-мат. наук, профессор,
ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, директор,

Волков Николай Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор,
ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, зав. лаб.,

Майер Александр Евгеньевич, доктор физ.-мат. наук, доцент,
ФГБОУ ВПО Челябинский государственный университет, зав. каф.

Ведущая организация –

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

Защита состоится 24 декабря 2014 года, в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ), расположенном по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО "Южно-Уральский государственный университет" (НИУ),
www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/voroncov-aleksandr-gennadevich.

Автореферат разослан «_____» _____ 2014 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д. т. н., профессор

Роцин В.Е.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. 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 10 кК), 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 системы), к которым относят расплавы металлов и сжиженные состояния инертных газов. На рис. 1 схематически изображена фазовая диаграмма простых веществ и область однофазных текучих состояний Жидкость – сверхкритический Флюид – Газ (Ж-Ф-Г), огибающая критическую точку и вызывающая интерес из-за возможности плавного изменения свойств 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 ближний порядок. Это обстоятельство, а также то, что многие свойства плотной жидкости (плотность, сжимаемость и др.) близки к свойствам соответствующей твёрдой фазы, поставило под сомнение 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.

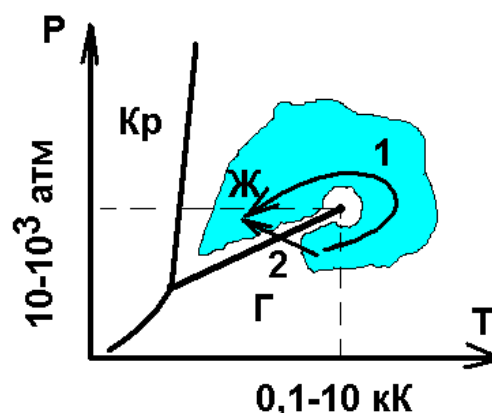


Рис. 1. Фазовая диаграмма простой жидкости. Кр – кристаллическая фаза, Ж – жидкая фаза, Г – газовая фаза. Стрелки – два пути перехода из газовой фазы в жидкую: 1 – однофазный путь, 2 – гетерофазный путь (рост капель)

Предметом исследования данной работы являются процессы образования структуры конденсированной фазы у простых систем при уплотнении их пара. Вопрос о формировании структуры конденсированной фазы имеет два

аспекта. При гомогенном механизме формирования можно рассмотреть термодинамический путь вокруг критической точки (кривая 1 на рис. 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. 1). Процессы конденсации интересны также в связи с применением их в одной из технологий получения металлических нанопорошков из газовой фазы.

Цель и задачи работы. Цель диссертационной работы состоит в установлении с помощью компьютерных экспериментов закономерностей изменения структуры атомных комплексов (кластеров), возникающих из пара, а также объёмной 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 класте-

- ров металла при конденсации пара металла в среде инертного газа;
- провести анализ атомной структуры самых мелких фрагментов 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 работы. В диссертации исследован переход между жидким, флюидным и газообразным состоянием вещества для систем с разным характером межчастичного 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.

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.

Результаты моделирования процессов конденсации металлического пара могут быть применены для усовершенствования методики получения нанопорошков методом испарение - конденсация, а сама методика моделирования может быть встроена в систему мультимасштабного моделирования физико-химических процессов в газодинамических системах с химическими превращениями.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

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 разделить на плотные и рыхлые, различающиеся 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.

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены 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).

Публикации. 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 **21** из списка ВАК, **16** статей в сборниках трудов конференций.

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 диссер-

танта в материалы, представленные в диссертации, был определяющим.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5-и глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации 334 страницы, список цитированной литературы содержит 270 наименований.

Содержание работы

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

В первой главе рассмотрена проблема формирования единого подхода для описания жидкого – флюидного – газового 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. Отмечается отсутствие универсальной теории жидкого состояния в рамках традиционных статистических методов из-за практической невозможности описания многочастичных корреляций, существующих в системе. Это объясняется малой надёжностью методик получения подобной информации из экспериментальных данных даже для простых одноатомных жидкостей. Единственным выходом из сложившейся ситуации является изучение механизмов формирования структуры на компьютерных моделях. Но и в этом случае возникают трудности: существующие методики анализа полученной структурной информации ориентированы на изучение плотных систем, для которых разработаны соответствующие критерии для сравнения элементов структуры. Для систем низкой плотности такие критерии оказываются малоинформативными из-за значительных

флуктуаций и требующими дальнейшего улучшения.

Первостепенной задачей при формировании единой концепции строения текучих фаз (Ж-Ф-Г), является описание структурных изменений и выявление возможных фазовых переходов в них. Переходы жидкость – жидкость, при сосуществовании обеих жидкостей с кристаллической фазой, можно рассматривать, как "унаследованные" от переходов в кристаллах, т.е. они являются аналогом аллотропных кристаллических состояний, количество которых нередко достигает 4–5. Такие переходы наблюдаются при высоких давлениях и объясняются развивающимися процессами гибридизации атомных орбиталей, в результате которых, качественно изменяется энергетика атомных взаимодействий.

Менее изученным является вопрос о существовании качественных изменений в жидкости при равновесии ее с паром. В данном случае исключена возможность "наследования" свойств, т.к. пар – абсолютно неупорядоченная среда в которой отсутствуют качественные изменения. Поэтому переход жидкость - рыхлая жидкость должен быть индивидуальной особенностью жидкой фазы. Такой переход был экспериментально зафиксирован для серы. Его объяснение основано на предположении существования полимерной жидкости шестиатомных колец при низких температурах и молекулярной жидкости при высоких температурах [2]. Однако модель, предложенную для серы, нельзя применить к простым жидкостям с ненаправленным, ненасыщаемым взаимодействием атомов (инертные газы, металлы), поэтому вопрос о существовании переходов в них до сих пор остаётся дискуссионным.

Отмечается, что для металлов вопрос о структурных переходах в жидкой фазе тесно связан с вопросом о фазовом переходе металл – неметалл [1], который широко обсуждается с 60-х годов 20-го века. Несмотря на длительную историю изучения этого вопроса и существование экспериментальных данных о смене типа проводимости, до сих пор не установлены особенности

структурных изменений, определяющие данный фазовый переход.

Еще одним аспектом вопроса формирования структуры конденсированной фазы является рассмотрение процесса формирования атомных комплексов малых размеров (кластеров) при конденсации пара. Анализ литературы показал, что основное внимание при рассмотрении кластеров уделяется описанию структуры и свойств частиц, находящихся в твёрдом состоянии при комнатной температуре, что безусловно важно для их использования. Однако многие технологии получения химически чистых нано- и микрочастиц используют процесс "самосборки" наночастиц из пара при его конденсации. Интенсивное тепловыделение, сопровождающее конденсацию, может служить причиной перегрева кластеров и наночастиц до жидкого состояния, что безусловно оказывает влияние на кинетику процесса конденсации. Литературные данные по рассмотрению кластеров в жидком состоянии крайне фрагментарны, поэтому сделан вывод о необходимости систематического изучения структуры и свойств жидких металлических кластеров и процессов, происходящих при их формировании.

На основании анализа литературных данных, сделанного в первой главе, сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Вторая глава посвящена описанию различных методик моделирования и анализа атомной структуры веществ с неупорядоченным строением.

В *первой части* главы обсуждаются особенности компьютерного моделирования неупорядоченных сред. С помощью численных экспериментов оцениваются параметры модели и условия моделирования, обеспечивающие статистическую надёжность найденных свойств веществ и их независимость от выбора граничных условий. Приведён критический анализ методик получения информации о строении веществ из экспериментальных данных. Отмечено, что экспериментальные методики имеют ряд ограничений, которые не позволяют однозначно определять строение неупорядоченных веществ, и зачастую

обладают недостаточной точностью для получения достоверной информации об его изменении на фоне теплового движения атомов. Результатом этого является необходимость привлечения дополнительных данных о термодинамических свойствах вещества для создания реалистичных компьютерных моделей.

Во *второй части* главы дано сравнение эффективности современных методик оценки структурных параметров неупорядоченных веществ. Рассмотрены различные аспекты использования понятия "структура неупорядоченного состояния". Разделены понятия "геометрическая атомная структура", т.е. корреляции в расположении атомов друг относительно друга, и "динамическая атомная структура", т.е. временные корреляции в движении одного атома или пространственно - временные корреляции в движении группы атомов.

При изучении динамической атомной структуры основное внимание уделено автокорреляционной функции скоростей частиц, обладающей высокой статистической надёжностью, что важно в случае изучения текучих систем. Для геометрической атомной структуры отмечается, что большинство методик ее анализа направлены на исследование плотных систем, а для систем с низкой плотностью фигурирующие в них структурные параметры испытывают значительные флуктуации и поэтому малопригодны. В работе указывается на необходимость разделения метрической и топологической составляющих структуры, которая следует из того, что расстояние до ближайших соседей и координационное число в системах малой плотности меняются до некоторой степени независимо. Например при расширении жидкого цезия расстояние изменяется на 15–20%, а координационное число – в 3–4 раза.

Предложен новый подход к анализу структуры систем разной плотности. В нем независимо анализируются топологические и метрические параметры структуры. Он основан на однозначном построении системы атомных и симплициальных (межатомных) сфер методом Вороного – Делоне [3]. Локальная

топология такой системы описывается числом пересечений симплициальных сфер между собой. При этом все элементы структуры (симплексы Делоне) разделяются на 5 типов (n_0, n_1, \dots, n_4), отвечающих разной форме межатомного пространства, т.е. разному локальному порядку.

Наиболее плотноупакованные расположения атомов соответствуют симплексам, симплициальные сферы которых пересекается с малым числом соседей (типы симплексов n_0, n_1, n_2). Они являются основой плотных упаковок кристаллов и плотной жидкости. Симплексы, симплициальная сфера которых пересекается с 3-мя или 4-мя соседними (типы n_4 и n_3), являются элементами "рыхлой" структуры. В такой структуре пустоты объединяются, а атомы имеют значительное пространство для перемещения.

В работе показана статистическая надёжность предложенного набора параметров для оценки топологических свойств модели. Проверка для моделей разупорядоченных кристаллов, случайных упаковок, моделей твёрдых сфер, моделей Леннарда-Джонса и др., показала, что в системах с более чем 1000–2000 атомами обсуждаемые топологические параметры определяются с точностью выше 5%.

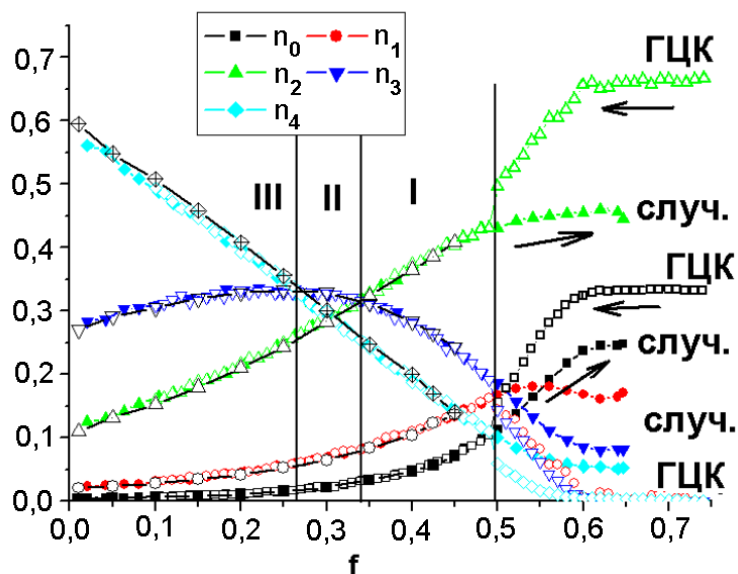


Рис. 2. Доля симплексов определенного типа в зависимости от плотности упаковки. Вертикальными линиями обозначены точка структурного перехода ($f = 0,49$) и границы областей с различной атомной структурой (I, II, III). Разные символы отвечают разным исходным состояниям системы (пояснение в тексте)

На рисунке 2 показаны доли симплексов разного типа в системе твёрдых сфер в зависимости от плотности упаковки f (отношение суммарного объёма

сфер к полному объёму). Серии моделей были получены методом молекулярной динамики с разными начальными конфигурациями: сплошные линии – случайное набрасывание сфер, пустые символы – разупорядочение идеальной ГЦК решётки, символы с заливкой – случайное набрасывание сфер с последующим уплотнением. Можно отметить точное совпадение структурных параметров моделей полученных разными способами для $f < 0,49$, что говорит о высокой достоверности предложенного способа анализа. Для систем с плотностью упаковки выше 0,49 получены 2 ветви, соответствующие 2 фазам: кристаллу ГЦК и случайной плотноупакованной структуре.

В однофазной области системы твёрдых сфер ($f < 0,49$) наблюдается плавное изменение структуры, которое, впрочем, позволяет установить наличие качественного различия между *плотными* и *рыхлыми* состояниями, границей которого можно считать интервал плотностей 0,25–0,35. На рис. 2 римскими цифрами I, II и III обозначены области, соответствующие системам с максимальным количеством симплексов определённого типа. При низких плотностях (область III) в системе преобладают 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. Данное разделение может служить отправной точкой для сравнения сильно-разупорядоченных структур разных веществ, которое проведено в главе 3.

В *третьей части* главы обсуждаются принципы атомистического моделирования процесса формирования атомных комплексов (кластеров) при конденсации пара металла в среде инертного (буферного) газа для условий, реализующихся в промышленных установках для получения ультрадисперсных порошков.

Проведённый обзор способов использования метода молекулярной динамики для решения задач конденсации показал, что одной из основных про-

блем моделирования неравновесных процессов на микроуровне является отсутствие достоверных данных о внешних потоках тепла и массы, согласованных с процессами тепловыделения и массопереноса в моделируемой системе.

Для того, чтобы охватить различные термодинамические режимы конденсации, наблюдающиеся (или возможные) в различных частях экспериментальной установки, и выявить основные закономерности протекания процессов в разных условиях, в работе предложено использовать серии вычислений, проведённых при разных, но постоянных, внешних термодинамических параметрах (соотношение концентраций паров металла и буферного газа; температура буферного газа; парциальное давление металлического пара и т.д.). Это позволило сформировать целостную картину микропроцессов и выделить основные закономерности их протекания.

При моделировании установлено, что начальная стадия нуклеации проходит при разных условиях по одному сценарию, за счёт формирования большого числа кластеров докритического размера. Кинетика протекания процесса соответствует представлениям динамической теории нуклеации Зельдовича и Френкеля и определяется случайными столкновениями атомов и кластеров. Число столкновений в единицу времени хорошо описывается в рамках классической теории переноса. При этом сравнение энергии образования зародышей и вероятности присоединения атомов к кластеру с предсказаниями классической теории нуклеации, показало их количественное различие. Совокупность наблюдаемых закономерностей можно объяснить тем, что вероятности присоединения атомов к кластеру не соответствуют предсказанием классической теории нуклеации, т.к. внутреннее термодинамическое состояние кластеров не соответствует равновесным параметрам среды.

В заключении сделан вывод, что реалистичное моделирование конденсации требует детального изучения параметров кластеров, влияющих на вероятность присоединения атомов к ним. Это исследование выполнено в главе 5.

В третьей главе диссертации обсуждаются изменения, происходящие в простых моноатомных системах, вследствие изменения термодинамических параметров во всей области существования неупорядоченного состояния (Ж-Ф-Г). Используются модели, обладающие разным характером межчастичного взаимодействия: модель твёрдых сфер, модель с потенциалом Леннарда-Джонса, модели металлов с эффективными потенциалами, построенные по данным дифракционных экспериментов.

В *первой части* главы рассмотрена геометрическая структура и динамика движения частиц в модели твёрдых сфер для всей области текучих состояний ($f < 0,49$). Эти состояния не привлекали внимания из-за постепенности изменений, происходящих в атомной структуре. Однако изучение автокорреляционных функций скоростей (АКФС) показало наличие разных режимов движения частиц системы при разных плотностях (Олдер, Вайнрайт 1967). Предел идеального газа при малой плотности упаковки $f \ll 1$ соответствует экспоненциальному затуханию корреляций $e^{-t/\tau}$. При увеличении плотности упаковки наблюдается отклонение от экспоненциального закона, связанное с появлением коллективного движения частиц, имеющего характер гидродинамического течения с асимптотикой $(-t/\tau)^{-3/2}$, объяснённое Олдером и Вайнрайтом [4].

С целью уточнения плотностей, при которых происходят изменения, в данной работе были выполнены вычисления АКФС. На рисунке 3 приведены АКФС в двойном логарифмическом масштабе. Гидродинамическое течение наиболее выражено при плотностях упаковки около 0,3 (см. рис. 3). Дальнейшее повышение плотности приводит к разделению движения частиц на индивидуальные (несколько времен свободного пробега) и коллективные (большие времена). Коллективное движение практически не изменяется при дальнейшем повышении плотности, что проявляется в сохранении асимптотики автокорреляционных функций, а характер индивидуального движения атома

заметно меняется, и при плотностях выше 0,4 появляется ”эффект клетки”. Данный эффект заключается в рассеянии атомов назад при столкновениях их с окружением и выражается в появлении области отрицательных значений автокорреляционной функции (разрывы графиков в логарифмическом масштабе). Жидкость при данных плотностях приобретает черты френкелевской жидкости: атомы совершают колебания вокруг положений равновесия, которые смещаются со временем.

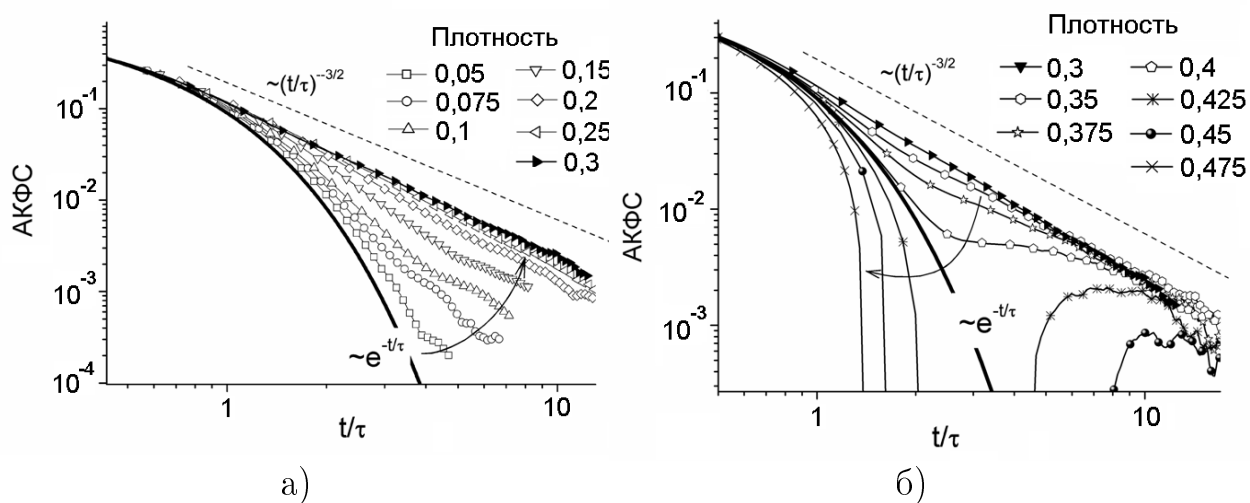


Рис. 3. Автокорреляционные функции скоростей частиц в системе твёрдых сфер для разных плотностей упаковки в двойном логарифмическом масштабе. а – плотности упаковки от 0,05 до 0,3, б – плотности упаковки от 0,3 до 0,475. Время измерено во временах свободного пробега. Жирная линия – экспоненциальное спадание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

Результаты анализа атомной структуры системы твёрдых сфер с помощью методики, изложенной во второй главе, приведены на рис. 2. Они показывают, что при плотности упаковки около 0,3 происходит качественное изменение структуры от *рыхлых* состояний к *плотным*. Примечательно, что данный переход совпадает с перколяцией свободного объёма, который непосредственно определяет термодинамические свойства системы твёрдых сфер [5].

Сравнение изменений, происходящих в атомной и динамической структурах модели, позволяет заключить, что в рыхлой структуре (область III на рис. 2) коллективное движение частиц выражено слабо, в то время, как для плотных систем (область I на рис. 2) оно является преобладающим.

Во *второй части* главы обсуждаются геометрическая и динамическая структуры системы частиц, взаимодействующих с потенциалом Леннарда-Джонса. В приведённых координатах (температура и плотность нормированы на критические значения) бинадаль системы с потенциалом Леннарда-Джонса практически совпадает бинадалью инертных газов (Ar, Kr,...) и простых молекулярных систем (CO₂, N₂,...), поэтому рассматриваемая модель считается приемлемой для описания данного класса реальных систем. В работе основное внимание уделено состояниям находящимся в областях жидкой и сверхкритической (флюидной) фазы.

Проведённый анализ автокорреляционных функций скоростей показал, что подобно системе твёрдых сфер, система Леннарда-Джонса допускает разделение состояний жидкости и сверхкритического флюида на плотные и рыхлые в соответствии с характером автокорреляционных функций скоростей частиц, составляющих ее. На рис. 4 показана граница, отделяющая системы с разным типом индивидуального движения атомов (сплошная линия). Здесь же показаны результаты анализа геометрической атомной структуры по методике, изложенной в главе 2. Границы областей, соответствующих плотным и рыхлым состояниям системы, показаны крестами. Как видно из рисунка, граница перехода между плотной и рыхлой структурами и граница, разделяющая режимы движения атомов, совпадают, т.е. на границе раздела плотной и рыхлой структур происходит смена и режима движения атомов.

Недавно для ряда простых жидкостей было экспериментально показано, что можно разделить сверхкритические флюиды на газоподобные (рыхлые) и жидкоподобные (плотные) по отсутствию/наличию в них аномальной дис-

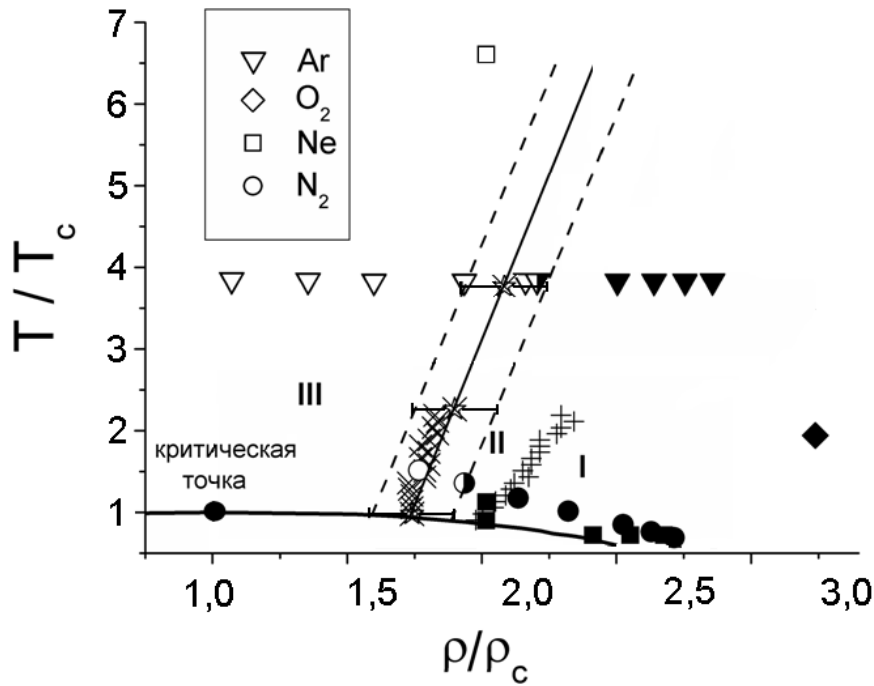


Рис. 4. Кривая сосуществования жидкость-пар (сплошная жирная линия) и области структурных изменений для системы с потенциалом Леннарда-Джонса. Тонкая сплошная линия – граница изменения типа движения атомов (звезды – данные моделирования, пунктирные линии – коридор ошибок). Закрашенные символы – состояния с аномальной дисперсией звука, незакрашенные символы – состояния с нормальной дисперсией звука, символы с половинной заливкой – состояния с неопределённой дисперсией [6]. Кресты – границы областей с различной атомной структурой: I – плотная система, III – рыхлая система, II – промежуточные состояния

персии звука [6]. Из рисунка 4 видно, что характер распространения звука изменяется на границе, отделяющей на фазовой диаграмме плотные системы от рыхлых. Таким образом разделение флюида на газо- и жидкоподобный имеет такую же природу, что и разделение жидкости на плотную и рыхлую и связано с изменением характера движения частиц.

В *третьей части* главы рассматриваются модели металлических жидкостей. В металлических жидкостях с уменьшением плотности электронная подсистема меняется настолько, что в жидкой фазе наблюдается переход металл – неметалл и существенно изменяется характер взаимодействия между

атомами. Для того чтобы избежать использования модельных межатомных потенциалов, были рассмотрены структурные модели расплавов, построенные по экспериментальным структурным данным, взятым из литературы. Каждым условиям эксперимента отвечала одна структурная модель.

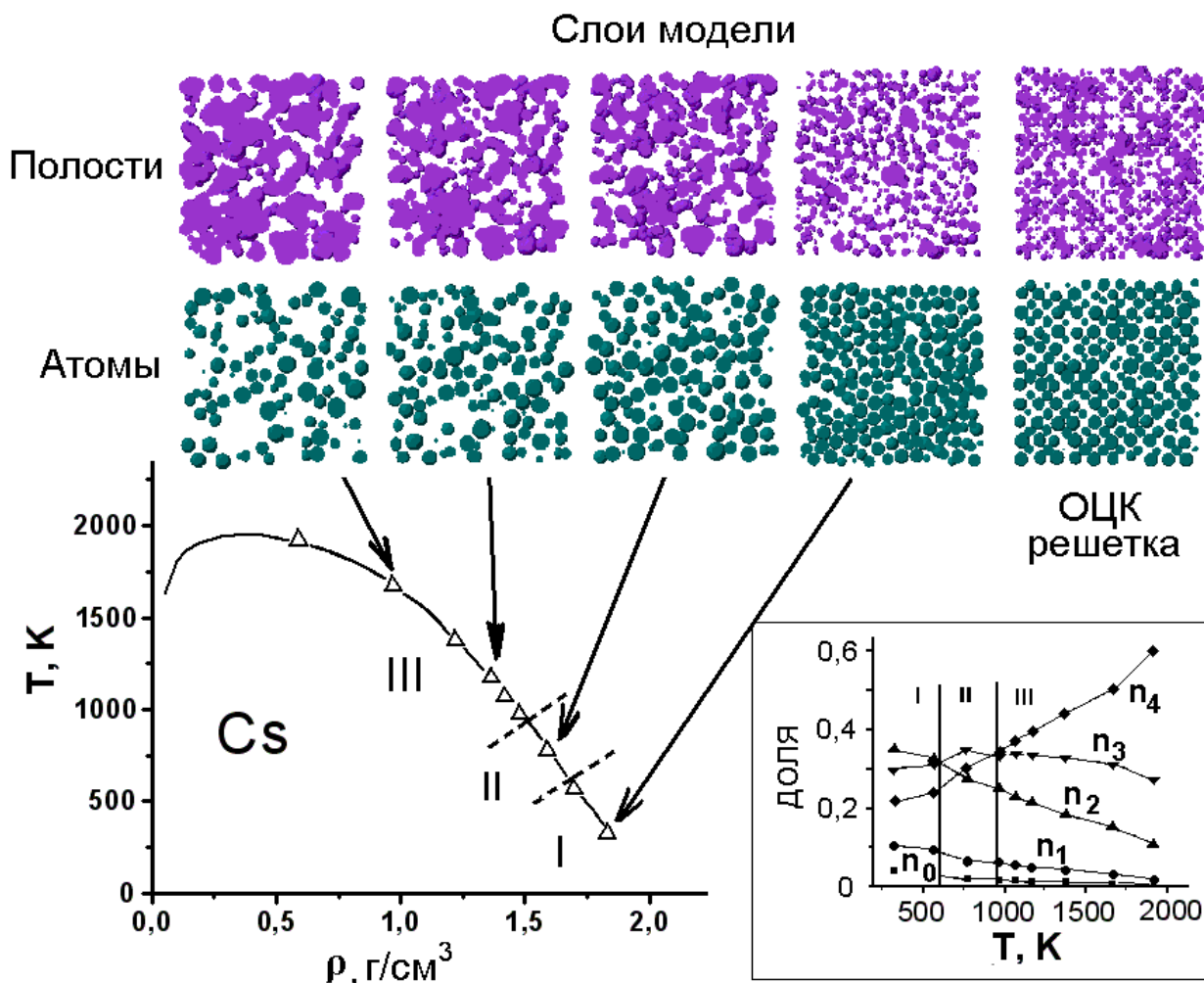


Рис. 5. Модели цезия, использованные в работе

Во всех сериях моделей наблюдались сходные изменения атомной структуры при движении вдоль кривой равновесия жидкость – пар: число ”рыхлых” фрагментов структуры увеличивалось при увеличении температуры и уменьшении плотности. Наиболее заметны изменения в структуре Cs, т.к. его плотность в жидком состоянии изменяется в 5 раз. На рис. 5 показано несколько сечений, взятых из моделей Cs, соответствующих разным темпера-

турам (плотностям). Область перехода между рыхлой и плотной структурой показана пунктирными линиями. Для других металлов получены аналогичные данные о переходных состояниях вблизи кривой равновесия жидкость – пар (см. таблицу 1). Т.к. для Fe, Au, Ge экспериментальные данные доступны лишь для небольшого диапазона температур, для них положение переходной области было получено экстраполяцией.

в-во	Критическая точка		Граница I - II		Граница II - III	
	T_c , К	ρ_c , г·см ⁻³	T, К	ρ , г·см ⁻³	T, К	ρ , г·см ⁻³
Cs	1924	0,38	590	1,7	950	1,5
Rb	2017	0,29	820	1,3	1240	1,1
Hg	1751	5,8	1190	11,2	1680	9,2
Fe	-	-	2150*	-	2400*	-
Ga	-	-	1300	-	1700*	-
Au	-	-	1950*	-	2100*	-

Таблица 1. Границы областей с различной атомной структурой вдоль кривой равновесия жидкость – пар (* – данные экстраполяции)

Эксперименты, в которых обнаружены аномалии термодинамических свойств расплавов чистых металлов, являются единичными. На рисунке 6 показаны результаты Благонравова и др. [7] для адиабатического термического коэффициента давления цезия и результаты Кобаяши и др. [8] для адиабатической сжимаемости, определённой по экспериментальным значениям скорости звука в ртути. Вертикальными линиями отмечены области изменения геометрической атомной структуры, определённые в данной работе по структурным моделям. Можно отметить близость положений структурных переходов и особенностей на свойствах расплавов. Авторы цитированных работ отмечают, что данный эффект невелик, и может быть выявлен только при высокой точности эксперимента и сканировании свойств с малым шагом. Использование

данных рекомендаций совместно с представленными результатами моделирования позволяет надеяться на получение дополнительных экспериментальных свидетельств структурных переходов в жидкости.

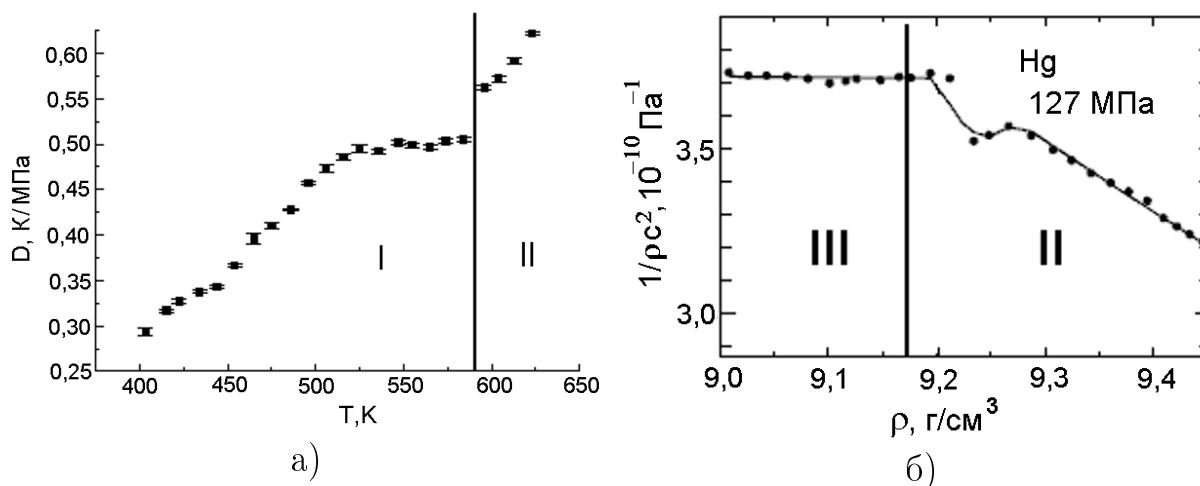


Рис. 6. а – адиабатический термический коэффициент давления цезия [7]. б – адиабатическая сжимаемость ртути, полученная по скорости звука [8]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой

Обобщение исследований, представленных в третьей главе, позволяет заключить, что в простых жидкостях переход от плотной жидкости к рыхлой является универсальным и проявляется при плотностях упаковки твёрдых сфер около 0,3. Для систем с различными межчастичными потенциалами этот переход расположен в жидкостной и флюидной (сверхкритической) части фазовой диаграммы. Изменение структуры систем сопровождается изменением характера движения атомов и может наблюдаться в прецизионных экспериментах по изучению распространения звука и сжимаемости вещества.

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

В *первой части* главы изложена оригинальная методика моделирования

электронной структуры и свойств расплавов металлов при пониженных плотностях. Отсутствие трансляционной симметрии в системе приводит к необходимости использовать большое число независимых атомов в расчётном объёме (суперячейке), что, в свою очередь, затрудняет применение самосогласованных методов нахождения электронной структуры. Для преодоления этих ограничений была предложена методика [9] совместного использования метода линейных маффин-тин орбиталей (ЛМТО) и метода рекурсии. Проверка методики расчёта электронной структуры и электропроводности расплава была сделана на примере железа [10] и показала удовлетворительную точность (около 15%) при сравнении с данными экспериментов и результатами моделирования другими методами.

Во *второй части* главы исследована электронная структура и свойства расплавов щелочных металлов на примере расплава Cs, как наиболее изученного экспериментально в широком диапазоне температур. На плотности электронных состояний расплава цезия не наблюдается значительных изменений при движении вдоль кривой равновесия жидкость – пар. Ширина s- зоны незначительно уменьшается, а плотность электронных состояний на уровне Ферми - растёт. Вычисление электропроводности расплава цезия показало, что в середине температурного диапазона наблюдается сильное влияние пространственных размеров модели на получаемую проводимость. Это объясняется появлением локализованных электронных состояний, для корректного моделирования которых необходимо рассматривать систему с размерами более 20 межатомных расстояний.

Непосредственное изучение локализации волновых функций с энергиями вблизи энергии Ферми показало значительный рост коэффициента пространственной локализации для температур выше 800К, что показано на рис. 7. На нем же отмечены области с разной атомной структурой, выделенные в главе 3. Можно заметить, что в области плотной жидкости (область I) рас-

плав сохраняет металлические свойства (электроны делокализованы, сопротивление линейно зависит от температуры), в области рыхлой жидкости (область III) наблюдается тенденция к локализации электронов. Таким образом в цезии при высоких температурах остаётся высоким количество электронов, способных к переносу заряда, но их подвижность падает при увеличении температуры (уменьшении плотности).

В работе продемонстрирована связь изменений атомной структуры расплава Cs с аномалиями в электронных свойствах. Для примера на рис. 8а приведена экспериментальная зависимость сдвига Найта при движении вдоль кривой равновесия жидкость – пар. Она имеет особенность при плотностях (температурах), соответствующих изменению структуры, обсуждавшемуся в третьей главе.

В *третьей части* главы рассматриваются изменения в электронной структуре и свойствах жидкой ртути при ее нагреве и расширении. Моделирование подтвердило результаты других авторов о происходящем с ростом температуры разделении пиков плотности состояний s - и p -зон, между которыми располагается уровень Ферми. При температурах выше 1700 К, соответствующих области рыхлой жидкости, формируется провал в плотности электронных состояний на уровне Ферми, что приводит к уменьшению электрической проводимости, изменению ее типа, и является причиной резкого перехода металл – неметалл в области температур 1700–1750 К (при $\rho \approx 9,2 \text{ г/см}^3$). При этом коэффициент пространственной локализации волновых функций

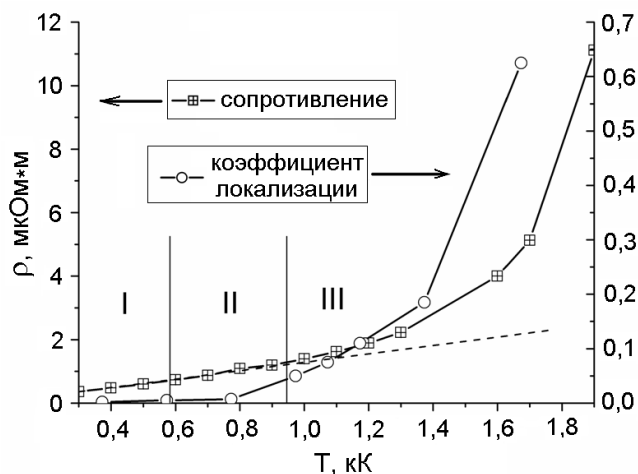


Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления расплава Cs (эксперимент [11]) и коэффициента локализации электронов [12]. Пунктирная линия - линейная зависимость от температуры

практически не изменяется во всем диапазоне температур (плотностей), для которых построены модели.

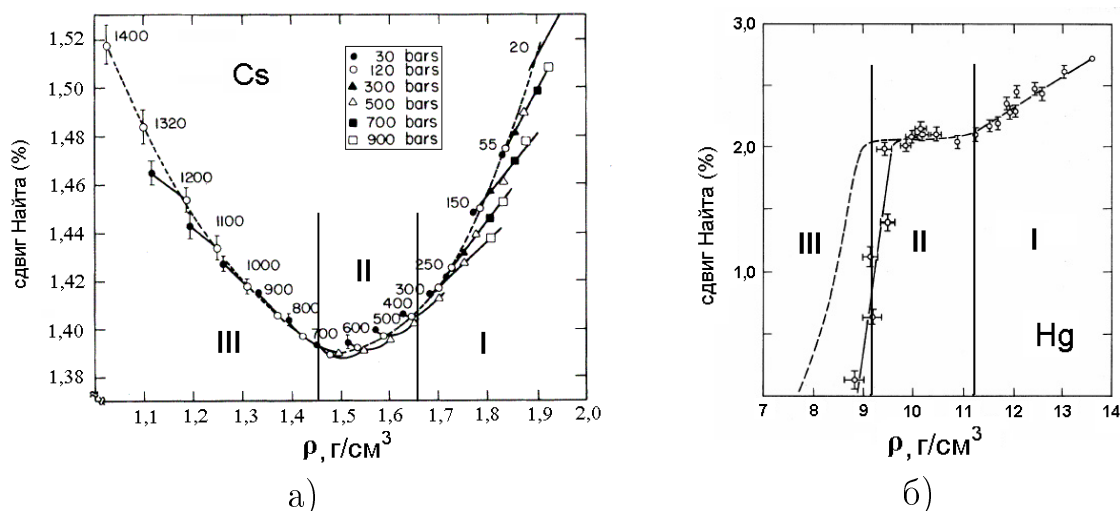


Рис. 8. а – Сдвиг Найта для Cs [13]. б – Сдвиг Найта для Hg [14]. Вертикальными линиями обозначены границы областей с различной атомной структурой

Для ртути, также как и для щелочных металлов, отмечается связь между изменениями электронных свойств и описанными выше изменениями в атомной структуре. На рис. 8б показана температурная зависимость сдвига Найта для ртути. Из сравнения рис. 8а и 8б можно заключить, что в области плотной жидкости сдвиги Найта для Cs и Hg уменьшаются при уменьшении плотности. Это типично для металлов и является следствием уменьшения плотности газа валентных электронов при уменьшении плотности системы. В области II сдвиги Найта у этих металлов практически не меняются, а в области жидкости низкой плотности сдвиг Найта у цезия растёт, а у ртути падает. Т.е. в области низких плотностей (область III) начинают проявляться индивидуальные химические свойства элементов, обусловленные неспаренным s -электроном в атомах цезия и парными s -электронами в атоме ртути.

При обобщении результатов, изложенных в четвёртой главе, сделано заключение, что наблюдаемые аномалии температурных зависимостей магнитной восприимчивости, сдвига Найта, электропроводности расплавов и положение перехода металл-неметалл в металлах объясняются совместным изме-

нением пространственных атомных конфигураций и перестройкой электронных состояний.

В пятой главе на примере образования кластеров меди в среде аргона рассмотрены этапы формирования атомных комплексов (кластеров малых размеров) при конденсации. Основное внимание уделено изучению энергетического состояния кластеров и их структуры, как параметрам, непосредственно влияющим на вероятность роста кластеров.

В *первой части* главы приведены результаты исследования энергетических состояний ансамбля кластеров, существующих в системе на начальной стадии конденсации пара. Рассматривалась система, состоящая из атомов металла (Cu) и атомов буферного газа (Ar). Атомы металла при столкновениях собирались в кластеры, которые охлаждались при столкновениях с атомами холодного буферного газа, температура которого поддерживалась постоянной ($T = 300 \text{ K}$).

Для каждого кластера были выделены вклады в энергию, соответствующие внешним и внутренним степеням свободы. Внешние степени свободы соответствуют поступательному и вращательному движению кластера как целого. Внутренние степени свободы соответствуют тепловому движению атомов внутри него. Показано, что поступательные и вращательные степени свободы кластеров находятся в тепловом равновесии со средой. Это позволяет использовать известные соотношения для описания вязкости и диффузии компонентов парогазовой смеси в камере установки. Энергия теплового движения атомов внутри кластера, напротив, существенно отличается от равновесной в парогазовой системе, т.е. определение вероятности присоединения атомов к кластеру нельзя проводить в рамках классической теории, подразумевающей равновесное состояние зародышей.

Во *второй части* главы изучалось энергетическое состояние отдельного кластера в процессе его роста. Условия роста соответствовали описанным

выше. Зависимость параметров кластера от времени показана на рис. 9. Энергии поступательного и вращательного движения кластера (рис. 9а, 9б) сильно флуктуируют в моменты его столкновений (скачки на графике 9г), но достаточно быстро падают до величин сопоставимых с энергией теплового движения атомов буферного газа ($\approx 0,04$ эВ/атом). Это соответствует быстрому установлению теплового равновесия для этих степеней свободы. Кинетическая энергия атомов внутри кластера (рис. 9в), напротив, не стремится к тепловому равновесию с остальной системой. Из рисунка видно, что при интенсивной конденсации, в кластере накапливается максимальная внутренняя энергия, порядка $0,37$ эВ/атом, при которой кластер не испаряется (остаётся стабильным). Эта энергия соответствует внутренней температуре около 2500 К, т.е. кластеры значительно разогреваются и находятся в жидкой фазе.

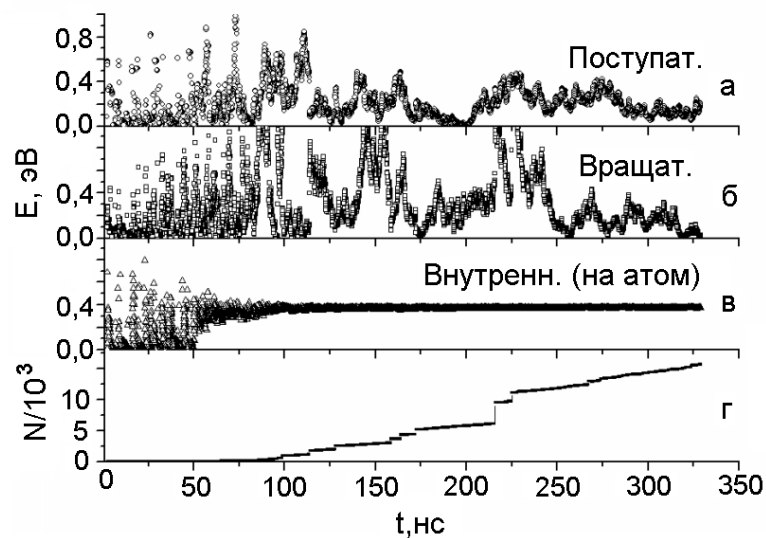


Рис. 9. Зависимость от времени: а – энергии поступательного движения кластера, б – энергии вращательного движения кластера, в – средней энергии теплового движения атомов в кластере (в расчете на атом), г – числа атомов в кластере

Было проверено влияние условий моделирования на установление теплового равновесия между внутренними и внешними степенями свободы кластеров. Оценки показали, что процесс остывания кластеров начинается, когда концентрация буферного газа более чем в 10 раз превышает концентрацию

паров металла и кластеров. При этом время остывания кластеров остается существенно большим, чем время их формирования. Данный вывод подчеркивает необходимость совместного рассмотрения процессов нуклеации и теплоотвода для получения количественно верных результатов при описании конденсации.

В *третьей части* главы рассмотрены структурные параметры разогретых кластеров, находящихся в равновесных условиях, но обладающих разной внутренней энергией. Статистически анализировались данные о кластере, находящемся в среде буферного газа с постоянной температурой. Атомная структура кластера изучалась методом, основанным на разбиении Делоне, описанным в главе 2. Изучение более 10^5 конфигураций позволило установить послойную структуру кластера для сферических слоев, находящихся на разном расстоянии от его центра. Были получены данные для кластеров разных размеров, имеющих разные значения внутренней энергии. На рисунке 10 приведены распределения симплексов разного типа ($n_0 \dots n_4$) по расстоянию до центра масс кластеров разного размера.

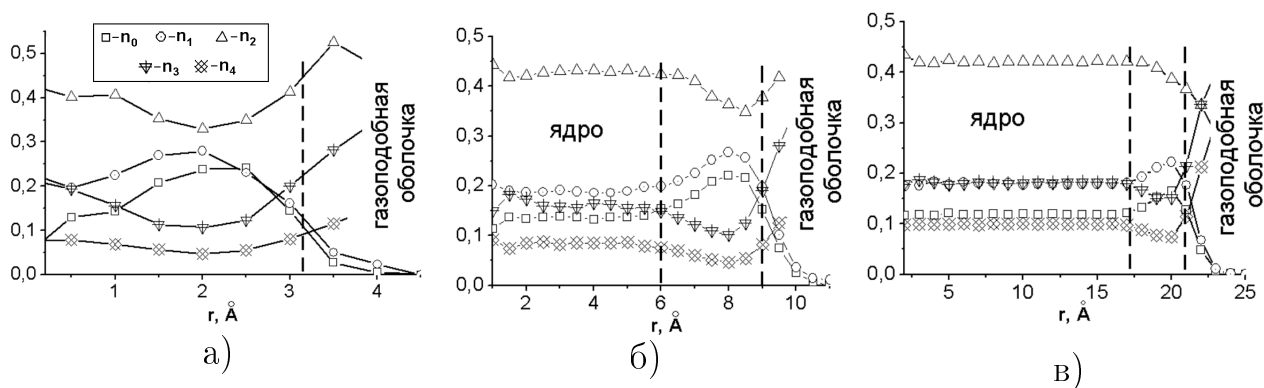


Рис. 10. Доля симплексов разного типа в кластерах в зависимости от расстояния до его центра масс. а – кластер 21 атомов, б – кластер 290 атомов, в – кластер 3200 атомов. Энергия теплового движения 0,15–0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150–1540 К)

Из рисунков 10б и 10в видно, что в структуре сформировавшегося кластера можно выделить 3-и слоя: ядро кластера, наружная газоподобная оболочка с уменьшающейся плотностью и разделительный слой, отделяющий

центральную часть кластера от его оболочки. Промежуточный слой имеет толщину 3–4 Å, и отличается от ядра кластера повышенным содержанием правильных тетраэдрических элементов. При изменении размера кластера уплотнённый слой сохраняет свою толщину даже для кластеров сверхмалых размеров, когда он объединяется с центральной частью кластера (рис. 10а). Найдено, что при повышении температуры кластеры начинают интенсивно испаряться, когда структура разделительного слоя приближается к структуре центральной части.

Сравнение структуры центральной части кластера со структурой объёмной фазы того же материала показало, что центральная часть кластера из 3200 атомов соответствует структуре объёмной фазы с той же температурой, т.е. центральная часть кластера из нескольких тысяч атомов может уже считаться конденсированной фазой.

По результатам главы сделан вывод, что замедленный отвод энергии от кластеров в процессе конденсации может приводить к большим количественным различиям данных эксперимента и существующих теоретических оценок по скорости конденсации. Процесс формирования структуры кластеров при этом заключается в формировании псевдогазового атомного комплекса, у которого при присоединении дополнительных атомов формируется плотный центр, постепенно увеличивающийся в размерах и превращающийся в плотную оболочку, окружающую объёмную фазу.

Основные результаты и выводы

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, обеспечи-

- вающие статистическую надёжность результатов применения метода.
2. Анализ атомной структуры системы твердых сфер 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, включающем 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 наблюдающимися особенностями 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 ме-

ханизмов 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 является универсальным и 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 структуры вещества в процессе конденсации показал, что перегретые кластеры имеют 3 слоя: центральную часть - аналог объёмной фазы, уплотнённый слой атомов толщиной 2–3 Å и внешнюю псевдогазовую оболочку - наружный слой подвижных атомов. Центральная часть кластера формируется начиная с размеров 4–5 Å, а ее структура приближается к структуре объёмной жидкости, находящейся при тех же термодинамических условиях, для кластеров 15–20 Å.

Цитированная литература

1. Ландау, Л.Д. О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов [Text] / Л.Д. Ландау, Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1944. — Т. 14. — С. 32.
2. Tanaka, H. General view of a liquid-liquid phase transition [Text] / H. Tanaka // Physical Review E. — 2000. — Vol. 62, no. 5. — P. 6968–6976.
3. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем [Text] / Н.Н. Медведев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — 216 с.
4. Alder, B.J. Decay of the velocity autocorrelation function [Text] / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Physical Review A. — 1970. — Vol. 1, no. 1. — P. 18–21.
5. Woodcock, L.V. Percolation transitions in the hard-sphere fluid [Text] / L.V. Woodcock // AIChE Journal. — 2012. — Vol. 58, no. 5. — P. 1610–1618.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Vorontsov, A.G. LMTO method for electronic structure calculation of ex-

- panded liquid metals [Text] / A.G. Vorontsov, A.A. Mirzoev // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — Vol. 98. — P. 042002.
10. Соболев, А.Н. Зависимость электропроводности жидкого железа от температуры: первопринципный расчет [Text] / А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Расплавы. — 2007. — № 5. — С. 54–61.
 11. Быстров, П.И. Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок [Text] / П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн. — М.: Наука, 1988. — 263 с.
 12. Соболев, А.Н. Расчет электропроводности расплава цезия методом ЛМТО-рекурсии в широком диапазоне температур [Text] / А.Н. Соболев, А.Г. Воронцов, А.А. Мирзоев // Расплавы. — 2008. — № 5. — С. 77–83.
 13. Warren, W.W.Jr. NMR investigation 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.
 14. Warren, W.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.

Список основных работ по теме диссертации

Монография

Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г., Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров // Москва: Физматлит 2011, 200 с.

Регистрация программы для ЭВМ

Соболев А.Н., Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. КРАЭТС - Компьютерный расчет Электронных и Транспортных Свойств // Инновации в науке и образовании. — 2006. — № 1. — С. 13

Статьи в периодических изданиях

1. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Расплавы. — 2002. — № 3. — С. 33-40.

2. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Анализ межатомного пространства в жидком цезии // Журнал физической химии. - 2003. - Т. 77. - № 11. - С. 1800-1804.
3. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Применение параметризованного МТ гамильтониана для расчета электронной структуры расплавов // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". - 2003. - Вып. 3. - № 6. - С. 55-59.
4. Воронцов А.Г. Белащенко Д.К. Температурные изменения структуры жидкого железа // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". - 2005. - Вып. 5. - № 2. - С. 96-99.
5. Воронцов А.Г. Куц Д.А. Использование геометрических характеристик межатомного пространства для анализа моделей структуры жидкости // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". - 2005. - Вып. 6. - № 3. - С. 77-84.
6. Vorontsov A.G., Mirzoev A.A., Vyatkin G.P. Use of interatomic space for studying structure transition in melts // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2007. - V. 353. - P. 3510-3514.
7. Vorontsov A.G., Mirzoev A.A., Vyatkin G.P., Sobolev A. Electronic structure and properties of liquid caesium up to critical point by LMTO calculations // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2007. - V. 353. - P. 3206-3210.
8. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Построение потенциала ЕАМ-типа по структурным данным жидкости и кристалла // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". - 2007. - Вып. 9. - № 19(91). - С. 68-73.
9. Соболев А.Н., Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Зависимость электропроводности жидкого железа от температуры: первопринципный расчет // Расплавы. - 2007. - № 5. - С. 54-61.
10. Vorontsov A.G., Kuts D.A. Structural changes of simple expanded liquids at high temperatures // Journal of Physics: Conference Series. - 2008. - № 98. - P. 012004.
11. Vorontsov A.G., Mirzoev A.A. LMTO method for electronic structure calculation of expanded liquid metals // Journal of Physics: Conference Series. - 2008. - № 98. - P. 04202.
12. Vorontsov A.G., Mirzoev A.A., Kuts D., Gelchinski B.R., Mirzoev A.A. Jr Simulation of liquid Rb by methods of classical and first-principle molecular dynamics and statistical geometrical analysis of the atomic structure models using the Voronoi-Delaunay method // Journal of Physics: Conference Series. - 2008. - № 98. - P. 042023.
13. Воронцов А.Г., Куц Д.А. Статистико-геометрический метод анализа структуры однокомпонентных систем // Расплавы. - 2008. - № 3. - С. 83-92.
14. Куц Д.А., Воронцов А.Г. Изменение структуры жидких металлов при высоких температурах // Известия РАН. Серия физическая. - 2008. - Т. 72. - № 10. - С. 1461-1463.

15. Куц Д.А., Воронцов А.Г., Об аномальной дисперсии звука и структуре жидкости // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, физика, химия". – 2008. – Вып. 11. – № 22. – С. 54–55.
16. Соболев А.Н., Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Расчет электропроводности расплава цезия методом ЛМТО-рекурсии в широком диапазоне температур // Расплавы. – 2008. – № 5. – С. 77–83.
17. Воронцов А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, механика, физика". – 2009. – Вып. 1. – № 22. – С. 39–44.
18. Воронцов А.Г. Об особенностях моделирования процессов конденсации методом молекулярной динамики // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика, механика, физика.". – 2010. – Вып. 3. – № 30. – С. 56–59.
19. Sobolev A.N., Vorontsov A.G., Mirzoev A.A., Calculation of the electrical conductivity of a cesium melt by an LMTO recursive method over a wide temperature range // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – № 2. – P. 91–95.
20. Гельчинский Б.Р., Воронцов А.Г., Коренченко А.Е., Леонтьев Л.И. Многомасштабное компьютерное моделирование процессов формирования металлических наночастиц // Доклады РАН. – 2011. – Т. 436. – № 4. – С. 486–489.
21. Vorontsov A., Kuts D. Modifications of structure and properties of liquids at high temperatures // EPJ Web of Conferences. – 2011. – V. 15. – P. 01004.
22. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е. Статистический анализ столкновений металлических наночастиц при высоких степенях пересыщения // Вестник ЮУрГУ, Серия "Математика, механика, физика". – 2011. – Вып. 4. – № 10. – С. 61–66.
23. Старухин В.А., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Применение метода Шоммерса для расчета парного потенциала в NPT ансамбле // Вестник ЮУрГУ, Серия "Математика, механика, физика". – 2011. – Вып. 4. – № 10. – С. 106–113.
24. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е., Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т. 142. – Вып. 5. – С. 897.
25. Старухин В.А., Белашенко Д.К., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Применение метода Шоммерса для получения гибридного парного потенциала // Расплавы. – 2012. – № 3. – С. 57–67.

26. Воронцов А.Г. К вопросу о движении атомов в неупорядоченных средах // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика, механика, физика". – 2012. – Вып. 7. – № 34(293). – С. 81–85.

27. Воронцов А.Г. Изменение структуры металлических кластеров в процессе их получения // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика, механика, физика". – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 94–98.

Труды конференций

1. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Труды X Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – Т. 1. Екатеринбург – 2001. – С. 61.

2. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р. Статистико-геометрическое исследование структуры расплавов цезия и ртути // Труды XI Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – Т. 1. Екатеринбург – 2004. – С. 204–208.

3. Соболев А.Н., Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Расчет электропроводности расплава первопринципным методом ЛМТО-Рекурсии в широком диапазоне температур // Труды XI Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – Т. 1. Екатеринбург – 2004. – С. 208–211.

4. Воронцов А.Г. Соболев А.Н. Расчет электропроводности расплава Fe методами из первых принципов // Теплофизические свойства веществ и материалов, материалы докладов и сообщений 11 российской конференции по теплофизическим свойствам веществ: Санкт-Петербург – 2005. – С. 184.

5. Соболев А.Н., Воронцов А.Г. Мирзоев А.А. Зависимость электропроводности расплава ртути от температуры: первопринципный расчет // Теплофизические свойства веществ и материалов, материалы докладов и сообщений 11 российской конференции по теплофизическим свойствам веществ: Санкт-Петербург – 2005. – С. 222.

6. Воронцов А.Г., Куц Д.А. Изучение межатомного пространства компьютерных моделей простых жидкостей // Труды VIII российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов". Курган – 2006. – С. 11–12.

7. Куц Д.А., Воронцов А.Г. Изменение структуры жидких металлов при высоких температурах // Первый международный симпозиум Плавление и кристаллизация металлов и оксидов - МСМО-2007. Ростов-на -Дону, п. Лоо – 2007. – С. 113–116.

8. Воронцов А.Г. Кинетика формирования металлических нанокластеров из пересыщенно-

- го пара // Труды X российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Курган. – 2010. – С. 100–102.
9. Гельчинский Б.Р., Воронцов А.Г., Коренченко А.Е. Компьютерное моделирование процессов формирования металлических наночастиц методом газофазной конденсации // Труды X российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Курган. – 2010. – С. 83–84.
10. Куц Д.А., Воронцов А.Г. Область переходной структуры в простых жидкостях // Труды X российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов Курган. – 2010. – С. 36–38.
11. Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е., Воронцов А.Г. Моделирование процессов образования металлических нанокластеров при конденсации паров металлического расплава // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". - Т. 4. Екатеринбург – 2011. – С. 4–8.
12. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е. Формирование малых металлических кластеров при высоких степенях пересыщения. Компьютерное моделирование // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". - Т. 1. Екатеринбург – 2011. – С. 16–19.
13. Куц Д.А., Воронцов А.Г., Структура простых жидкостей при малых плотностях. // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". - Т. 1. Екатеринбург – 2011. – С. 34–37.
14. Старухин В.А., Белашенко Д.К., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г., Применение гибридного потенциала в NPT ансамбле // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". - Т. 1. Екатеринбург – 2011. – С. 23–26.
15. Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е., Воронцов А.Г. Многомасштабное моделирование процессов зарождения и роста металлических нанокластеров, получаемых методом газофазной конденсации // XIII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Новосибирск – 2011. – С. 169.
16. Vorontsov A.G., Kuts D.A. State of liquid at high temperatures // Physics of Extreme States of Matter - 2013. Moscow publishing Group "Granica". – 2013. – P. 151–154.