

02.00.04
Ш 286

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ШАТМАНОВ
ТОЛБАШИ ШААБАЕВИЧ

УДК 669.149-154:541.6

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЛЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
СО СТРУКТУРОЙ БЛИЗНЕГО ПОРЯДКА В ЛИДНЫХ
МЕТАЛЛАХ.

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск - 1992

02.00.04
Ш 286

Работа выполнена в Институте неорганической и физической химии и Научно-инженерном центре "Искра" АН Республики Кыргызстан.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук
ГЕЛЬЧИНСКИЙ Б. Р.

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
профессор ПАСТУХОВ Э. А.
кандидат физ-мат наук
доцент Базин Ю. А.

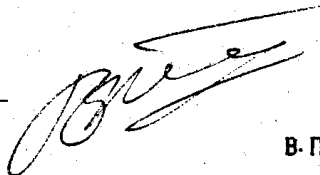
Ведущая организация - Институт химической кинетики и горения
СОАН СССР г. Новосибирск.

Защита состоится 12 февраля 1992 г. в 14 часов
на заседании специализированного совета Д 053-13.03 при Челя-
бинском государственном техническом университете по адресу:
454080. г. Челябинск. пр. Ленина. 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного технического университета.

Автореферат разослан 10 января 1992 г.

Ученый секретарь специализиро-
ванного совета, кандидат физико-
математических наук, доцент.



В. П. БЕСКАЧКО

Челябинский ГТУ
Научная библиотека

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Современное материаловедение ставит на повестку дня задачу прогнозирования свойств получаемых материалов, для чего необходимо глубокое понимание природы изучаемых веществ, в том числе структурно-неупорядоченных (жидкое и аморфное). Детальную информацию о структуре ближнего порядка дают методы машинного моделирования, которые нашли широкое применение в связи с появлением мощных ЭВМ и развитием численных методов. Для получения в машинных экспериментах достоверных результатов необходимо иметь надежную информацию о характере межчастичного взаимодействия в исследуемом веществе.

Наиболее строгий метод для оценки характера взаимодействия в простых жидких металлах дает теория псевдопотенциала, однако, при этом использует ряд приближений при оценке ион-электронного и электрон-электронного вкладов, что приводит к неоднозначности результатов. Кроме того, при вычислении эффективного межионного потенциала методом модельного псевдопотенциала не принимается во внимание внутренняя структура иона, его поляризуемость и конечные размеры (неточечность). Учет этих факторов необходим для получения достоверных данных при расчетах свойств и моделировании.

В настоящее время широко обсуждается вопрос о возможных структурных превращениях в металлических расплавах. Интерес к указанной проблеме объясняется как в связи с необходимостью более глубокого понимания природы жидкометаллического состояния, так и практическими задачами, связанными с повышением качества получаемых из расплава металлов и совершенствованием металлургической технологии. Микроскопическая теория, позволяя вычислять достаточно реалистичные эффективные межионные потенциалы, в сочетании с методом машинного моделирования и статистико-геометрическими методами анализа реализованной структуры может внести значительный вклад в решение этой проблемы.

Цель работы - нахождение оптимальных и обоснованных методов теоретического расчета потенциалов межионного взаимодействия, их применение как в аналитических расчетах, так и в машинном моделировании для изучения особенностей структуры ближнего порядка простых жидких металлов.

Для этого в работе решались следующие задачи:

1. Выбор оптимального типа модельного псевдопотенциала и обменно-корреляционных поправок для вычисления эффективных меж-ионных потенциалов простых металлов.
2. Исследование возможных методов оценки сил некулоновского характера (диполь-дипольное и Борн-Майеровское) и их вклад в эффективный меж-ионный потенциал взаимодействия для различных классов металлов.
3. Проведение на основе полученных меж-ионных потенциалов расчетов структуры ближнего порядка с помощью метода Уикса-Чандлера-Андерсена и приближения разупорядоченных фаз.
4. Систематическое изучение влияния различных частей меж-ионного потенциала на структурные характеристики жидких металлов, получаемые методом молекулярной динамики (МД).
5. МД-моделирование структуры ближнего порядка различных типов металлов с использованием эффективных потенциалов взаимодействия, полученных в рамках метода псевдопотенциала как с учетом сил некулоновского характера, так и без их учета.
6. Изучение возможности наблюдения методом МД и статистико-геометрического анализа структурных превращений в жидких металлах и интерпретация этого явления.

Научная новизна.

1. Даны рекомендации по применению в расчетах и в машинном моделировании наиболее оптимальных форм потенциалов меж-ионного взаимодействия для различных групп простых металлов.
2. Развита методика самосогласованного вычисления потенциала эффективного меж-ионного взаимодействия металлов с учетом некулоновских вкладов.
3. В МД-модели с использованием эффективного меж-ионного потенциала с учетом некулоновских сил описаны тонкие структурные особенности жидкого галлия.
4. Методами машинного моделирования и статистико-геометрического анализа на основе многогранников Вороного показано существование структурных перестроек (превращения структуры ближнего порядка) в жидком рубидии.

Практическое значение работы.

Систематические МД-расчеты влияния парного потенциала на

структуру ближнего порядка в жидких металлах могут найти применение при конструировании новых потенциалов.

Сформулированы практические рекомендации по использованию потенциалов межчастичного взаимодействия при проведении расчетов методом Уикса-Чандлера-Андерсена и приближением разупорядоченных фаз.

Развитая в работе методика вычисления эффективного межионного потенциала с учетом некулоновских сил позволяет выполнять количественное моделирование структуры жидких полуметаллов.

Предложенные методы исследования структурных превращений в металлах могут применяться в прикладных работах, а результаты, полученные в работе, могут быть использованы при разработке и совершенствовании технологий, связанных с получением литых и аморфных металлических материалов.

На защиту выносятся:

1. Результаты систематического изучения потенциала межионного взаимодействия в зависимости от различных приближений для модельного псевдопотенциала и поправок на обмен и корреляцию электронов проводимости.

2. Методика самосогласованного расчета эффективного межионного потенциала в металлах с учетом сил некулоновского характера.

3. Количественная зависимость результатов расчета структурных характеристик жидких металлов от вида используемого парного потенциала.

4. Результаты МД-моделирования, показывающие взаимосвязь особенностей структуры жидких металлов типа галлия с наличием в них значительных поляризационных сил.

5. Вывод о наличии структурных превращений в жидком рубидии с изменением температуры по данным машинного моделирования с привлечением статистико-геометрического анализа многогранников Вороного.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались на Всесоюзных конференциях "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (г. Фрунзе, 1982, 1986), на XV Всесоюзном семинаре по машинному моделированию дефектов в кристаллах (г. Кривой Рог, 1982), на V, VI, VII Всесоюзных конференциях по строению и

свойствам металлических и шлаковых расплавов (г. Свердловск, 1983, 1986; г. Челябинск, 1990), Международном симпозиуме "Новейшие достижения по изучению жидкого и аморфного состояний" (г. Аргонн, США, 1991).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 9 публикациях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Она изложена на 120 страницах, включая 32 рисунка, 7 таблиц и списка литературы из 106 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В первой главе дан обзор расчетно-теоретических методов получения эффективного потенциала межионного взаимодействия в простых жидких металлах, работ по исследованию их структурных характеристик как аналитическими методами, так и с помощью машинного моделирования. Отмечается, что в проводившихся до настоящего времени компьютерных экспериментах по моделированию простых металлов исследовался широкий круг свойств, но до сих пор не решен вопрос выбора адекватного потенциала. Для металлов с высокой степенью поляризуемости ионов вклад сил некулоновского характера в эффективный потенциал взаимодействия становится довольно значительным и их необходимо принимать во внимание при проведении количественных расчетов. Однако, обоснованной и однозначной методики определения указанных сил в настоящее время нет.

Полезная информация о взаимосвязи парного потенциала взаимодействия и структуры ближнего порядка в жидких металлах может быть получена посредством использования методов Уикса-Чандлера-Андерсена и приближения разупорядоченных фаз. Наиболее детальную картину ближнего упорядочения в моделируемых материалах можно получать на основе метода статистико-геометрического анализа. Этот метод представляется перспективным и полезным инструментом при изучении структуры ближнего порядка и, в частности, структурных превращений в жидких металлах.

В заключение главы из анализа состояния вопроса следует

постановка задач настоящего исследования.

Вторая глава посвящена расчетам эффективного потенциала межзонного взаимодействия (ПМВ) в простых жидких металлах методом модельного псевдопотенциала. Неоднозначность в вопросе параметризации модельного потенциала (МП) и обменно-корреляционных поправок (ОКП) приводит к необходимости определения парного потенциала с различными МП и аппроксимациями для ОКП с целью их дальнейшей аттестации. В расчетах использовался локальный потенциал Ашкрофта (МПА) [1] и нелокальный потенциал, удовлетворяющий условию термодинамического равновесия (МП НТР) [2], а также экранирующие поправки по Вашшта-Сингви (ВС) [3], Ичимару-Утсуми (ИУ) [4] и Горобченко-Кону (ГК) [5]. Показано, что для получаемых потенциалов межзонного взаимодействия в металлах со значительной долей псевдопотенциального вклада по сравнению с чисто кулоновским (алюминий, галлий, олово, индий, висмут, свинец) наиболее существенно влияние экранирующих поправок. Причем основное действие поправки на обмен и корреляцию электронов проводимости приходится на глубину потенциальной ямы, приводя в отдельных случаях (приближения ИУ и ГК) к эффективным ПМВ с минимумом в положительной области значений. Для металлов с малым псевдопотенциальным вкладом (литий, натрий, магний, калий) более важен учет нелокальности, который отражается и на глубине, и на положении основного минимума эффективного ПМВ.

Проведены сравнительные расчеты сил диполь-дипольного взаимодействия в металлах на примере жидкого олова по известным приближениям. Ионы олова характеризуются высоким коэффициентом поляризуемости. Эмпирические приближения для коэффициента C в формуле $\varphi_v = -C \gamma R^0$ приводят к незначительным величинам поляризационных сил (рис. 1, кривые 1, 2).

Более общее выражение для диполь-дипольного взаимодействия

$$\varphi_v(R) = -(1/2\pi) \int_0^\infty d\omega \alpha^2(\omega) [(d^2\phi/dR^2)^2 + 2R^2(d\phi/dR)^2] \quad (1)$$

где $\phi(R_1, R_2, \omega)$ — электростатический потенциал в точке R_1 от иона, расположенного в точке R_2 , осциллирующего с частотой ω , α — коэффициент поляризуемости, приводит к $\varphi_v(R)$ примерно на порядок больше (рис. 1, кривая 3). Однако, при этом полученная кривая затухает довольно быстро и влияет только на отталкивательную ветвь суммарного эффективного потенциала, несколько смягчая ее.

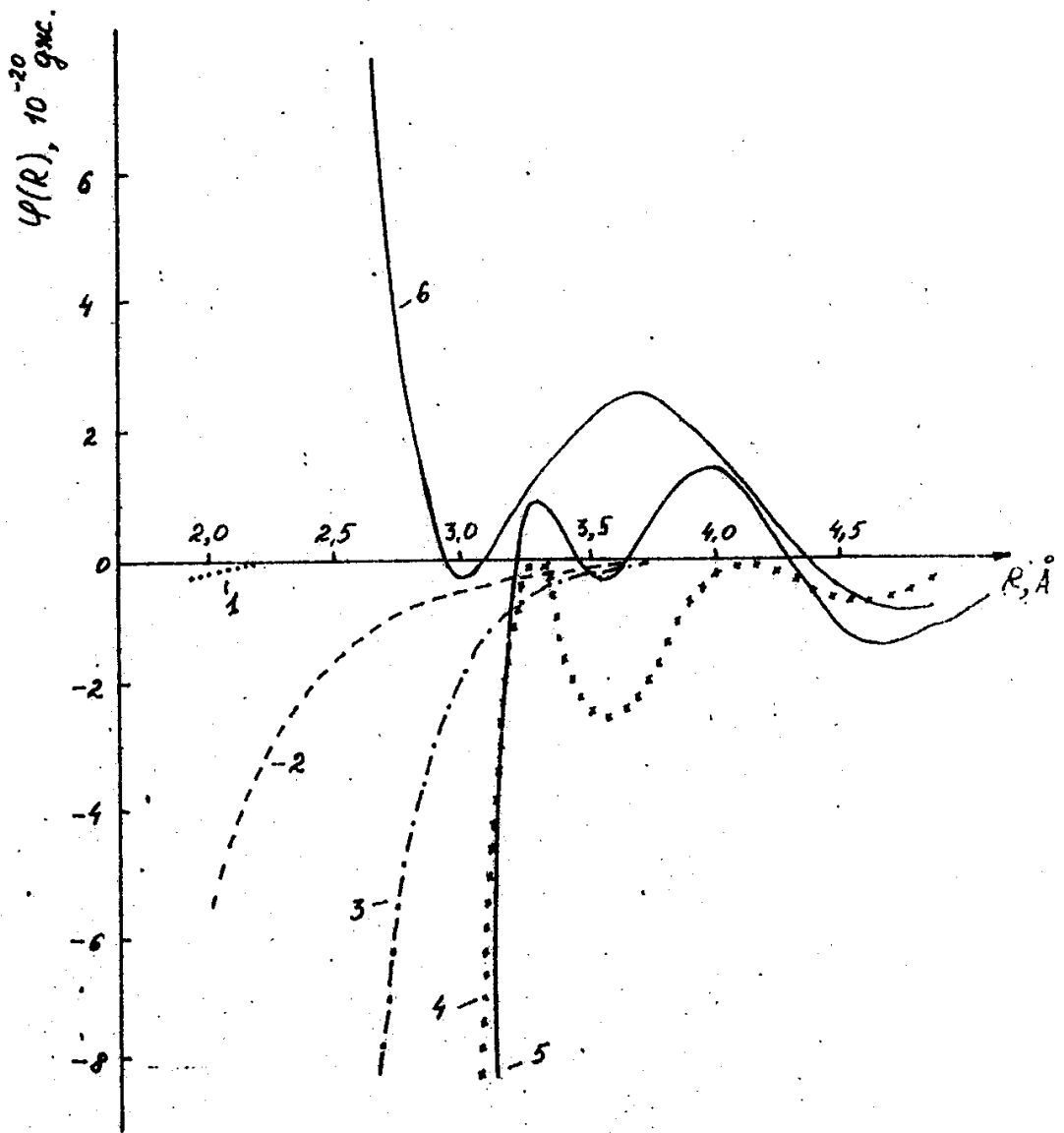


Рис. I 1-4 - силы поляризационного взаимодействия в олове (φ_M); 5 - $\varphi_M + \varphi_P$; 6 - по методу псевдопотенциала без учета некулоновских сил (φ_P).

Представляется более естественным для металлов оценивать величину $\Phi(R)$ в уравнении (1) не как точечный кулоновский заряд, а через экранированное межионное взаимодействие $\varphi_p(R)$, определяемое в рамках метода МП как разность кулоновского и косвенного ион-ионного взаимодействия.

Тогда, в области главного минимума парного потенциала величина диполь-дипольного взаимодействия $\varphi_v(R)$ становится такой, что только учет Борн-Майеровского отталкивания ионов позволяет компенсировать его действие на $\varphi_p(R)$ (рис. 1, кривая 4). Хотя поляризационные силы довольно быстро спадают с увеличением расстояния, они все-же достаточно велики в области первой осцилляции и сопоставимы с $\varphi_p(R)$, а величина Борн-Майеровского отталкивания ионов в этой области пренебрежимо мала. Суммарный эффективный потенциал обладает двумя минимумами, один из которых появляется только при учете диполь-дипольного взаимодействия ионов (рис. 1, кривая 5, без учета сил Борн-Майера) и расположен правее главного минимума. Можно ожидать, что использование такого вида потенциала в машинном эксперименте необходимо для описания плеча на главном пике экспериментального структурного фактора. Аналогичные расчеты эффективного $\varphi(R)$ для алюминия и рубидия приводят к иным результатам.

Алюминий имеет очень маленький коэффициент остовой поляризуемости, а отсюда и величина $\varphi_v(R)$ столь мала, что практически не оказывает никакого влияния на суммарную потенциальную кривую. Кроме коэффициента поляризуемости на величину $\varphi_v(R)$ большое влияние оказывает и размер иона, или расстояние между соседями.

Рубидий имеет высокую степень поляризуемости ионов, однако главный минимум $\varphi_p(R)$ расположен на гораздо больших расстояниях, чем у алюминия или галлия (большой размер ионного остова). Вследствие достаточно быстрого затухания $\varphi_v(R)$ величина последнего на больших расстояниях становится столь же малой, что и у алюминия, и эффективный потенциал определяется на этих расстояниях лишь поведением $\varphi_p(R)$, а вклад поляризационных сил сводится только к смягчению отталкивательной ветви суммарной потенциальной кривой.

Таким образом, предложенная методика расчета сил диполь-дипольного взаимодействия позволяет единым образом описывать ме-

таллы с различным характером межчастичного взаимодействия и получать однозначные эффективные межионные потенциалы, явно коррелирующие со структурой ближнего порядка металлических расплавов.

В третьей главе приведены результаты расчетов структурного фактора для широкого ряда простых металлов с использованием методов Уикса-Чандлера-Андерсена и разупорядоченных фаз. Анализ полученных твердосферных малоугловых пределов (S) показал, что все исследованные металлы можно разделить на две группы: в первую войдут металлы с величиной $S_{ТВ}(0) < S_{ЭКС}(0)$ (литий, натрий, калий, магний), во вторую - с $S_{ТВ}(0) > S_{ЭКС}(0)$ (рубидий, цезий, алюминий, галлий, олово, индий, висмут и свинец). Отличительные отклонения $S_{ТВ}(0)$ от $S_{ЭКС}(0)$ объясняются недостаточным учетом вклада электронной подсистемы и могут быть скомпенсированы путем более реалистичного, чем твердосферное, представления сил меж-ионного взаимодействия. Принятие во внимание возмущающей добавки потенциального "хвоста" по уравнению метода разупорядоченных фаз приводит к появлению более реалистичной тенденции - повышению значений малоуглового предела структурного фактора для первой группы металлов (Табл. 1). Используемые потенциалы взаимодействия имеют для этих металлов минимум, расположенный в отрицательной полуплоскости значений.

Для второй группы металлов картина более сложная. Тенденция к уменьшению значения $S(0)$ относительно завышенного твердосферного имеется для алюминия, индия, олова, галлия и висмута при использовании только таких парных потенциалов, у которых основной минимум является высоколежащим (МПА с поправками по ИУ и ПК) (Табл. 1). В количественном отношении хорошее согласие с экспериментальными данными наблюдается только у алюминия. Характерной особенностью остальных металлов является высокая поляризуемость ионных остовов, а следовательно у них возможно появление значительных по величине сил Ван-дер-Ваальса, которые в рамках традиционного метода псевдопотенциала не принимаются в расчет. Потенциальные кривые рубидия, цезия и свинца при принятых МП и ОКП не имеют высоколежащих минимумов и не приводят к наблюдаемой выше закономерности. Таким образом, для металлов с низкой электронной плотностью можно использовать ОКП типа Вашингта-Сингви или Ичима-

Магнитоупругой предел структурного фактора в методе **DRPA**.

Таблица 1.

Металл	$S_{T\sigma} (10)$	$S_{\Sigma\sigma} (10)$ с493	МПА		МПа НТР	
			BC	IV	BC	IV
Литий	0.0213	0.0260	0.0273	0.0228	0.0383	0.0374
Натрий	0.0232	0.0240	0.0362	0.0280	0.0312	0.0258
Магний	0.0206	0.0250	0.0254	0.0216	0.0249	0.0216
Калий	0.0231	0.0247	0.0426	0.0354	--	--
Рубидий	0.0301	0.0220	0.0724	0.0468	0.0500	0.0366
Цезий	0.0308	0.0220	0.0809	0.0487	--	--
Алюминий	0.0233	0.0170	0.0251	0.0199	0.0262	0.0212
Галлий	0.0301	0.0050	0.0576	0.0190	--	--
Олово	0.0380	0.0070	0.0615	0.0241	--	--
Висмут	0.0407	0.0100	0.0677	0.0228	--	--
Индий	0.0256	0.0070	0.0462	0.0222	--	--
Свинец	0.0232	0.0090	0.0603	0.0312	--	--

И

ру-Утсуми, тогда как для металлов с высокой плотностью свободных электронов применимы только поправки типа Ичимару-Утсуми или Горбченко-Кона. Учитывая это следует рекомендовать приближение ИУ для дальнейшего использования как наиболее реалистичный и универсальный.

По степени увеличения крутизны отталкивательной ветви потенциальной кривой исследуемые металлы располагаются в следующем порядке: Cs - Rb - K - Na - Li - Mg - Ga - Sn - In - Al - Bi - Pb. Для галлия, висмута, олова и индия, у которых отталкивательные ветви межзонных потенциалов наиболее приближаются к твердой стенке, полученные в приближении Уикса-Чандлера-Андерсена значения главных пиков Φ практически не отличаются от твердосферных (Табл. 2). Эффект мягкости отталкивательной ветви сказывается на основном пике Φ начиная с магния. Для магния, лития и натрия наблюдается верная тенденция к уменьшению значения высоты пика относительно твердосферного. Калий имеет завышенный первый пик, а у рубидия и цезия они явно занижены. Такое несоответствие может быть вызвано недостаточной точностью параметров в модельных потенциалах. Аналогичной причиной вызвано, по-видимому, и отклонение от ожидаемых значений Φ для алюминия и свинца, поскольку они, имея относительно жесткие отталкивательные ветви $\phi(R)$, не должны показывать большого отличия от твердосферного Φ .

Применение различных аппроксимаций для ОКП при расчете Φ в методе УЧА, как это видно из таблицы, не приводит к большим расхождениям в полученных результатах в области главного пика. МП Ашкрофта приводит к более точным значениям основного пика структурного фактора, чем МП НТР. Отметим, что приближение разупорядоченных фаз в большинстве случаев не показывают удовлетворительных результатов в области главного пика Φ из-за принятых в нем допущений.

Четвертая глава посвящена МД-моделированию структуры ближнего порядка простых жидких металлов. Проведено количественное исследование влияния различных частей потенциальной кривой на структурные характеристики (Φ РР и Φ) жидких металлов на примере алюминия. В качестве исходного использовался эффективный потенциал с МП Ашкрофта и ОКП Вашишта-Сингви, который хорошо описы-

Таблица 2.

Высота главного пика СФ в приближении УЧ.

МЕТАЛЛ	$S_{70}(g)$	МПА		МП НТР	
		ВС	ИУ	ВС	ИУ
Литий	2,7496	2,1132	2,4562	1,1250	2,2598
Натрий	2,6282	2,3599	2,3901	1,5241	1,9317
Магний	2,7160	2,2809	2,3052	1,7268	1,9865
Калий	2,6349	3,4146	3,3109	--	--
Рубидий	2,3057	1,8742	1,9454	1,5660	1,7018
Цезий	2,2779	1,7070	1,9805	--	--
Алюминий	2,6376	1,9323	2,2100	1,4551	1,9364
Галлий	2,3210	2,3321	2,3359	--	--
Олово	2,0780	2,0775	2,0784	--	--
Висмут	2,0142	2,0147	2,0145	--	--
Индий	2,5170	2,5157	2,5172	--	--
Свинец	2,4580	2,4304	2,7438	--	--

вает в принятой модели экспериментально наблюдаемый СФ. Число частиц в системе 1024, периодические граничные условия. Далее мы последовательно изменяли отдельные части исходного потенциала взаимодействия - крутизну отталкивательной ветви, глубину потенциальной ямы, амплитуду осцилляций, сохраняя все остальные характеристики расплава постоянными. Увеличение жесткости отталкивательной ветви потенциала относительно исходного показывает существенное (до 30%) увеличение главного пика СФ и ФРР и, наоборот, смягчение - уменьшает эти величины. Очевидно, что сдвиг отталкивательной ветви влево по оси R приводит к уменьшению эффективных размеров частицы, что моделирует рост беспорядка в жидкости и приводит к понижению высот первых пиков структурного фактора и функции радиального распределения.

С увеличением глубины потенциальной ямы в два раза на 25% возрастает высота пика ФРР, в то время как СФ оказывается менее чувствительным к такому изменению потенциала (увеличение $\approx 8\%$). Дальнейшее увеличение глубины ямы практически не изменяет высоту СФ, рост пика ФРР продолжает наблюдаться (до $\approx 40\%$ от исходного).

Интересен момент перехода основного минимума потенциальной кривой в положительную полуплоскость графика и его расположение в этой области значений. Для функции радиального распределения мы наблюдаем уменьшение его высоты на 22% в первом случае и на 16% - во втором. На кривой структурного фактора обнаруживается раздвоение главного пика, причем чем больше по величине значение минимума, тем раздвоение более резкое.

Увеличение амплитуды первой осцилляции потенциальной кривой в два раза не приводит к изменению в высотах СФ и ФРР (графически кривые практически неразличимы), положения пиков также не меняются. Увеличив амплитуду еще на такую же величину получили нефизичные картины указанных структурных характеристик.

Таким образом, изменение положения основных пиков ФРР и СФ при заданной плотности и температуре однозначно происходит только при соответствующем изменении положения главного минимума парного потенциала; высота главных пиков ФРР и СФ определяется в основном степенью жесткости отталкивательной ветви потенциала, однако на них оказывают определенное влияние и глубина потенци-

альной ямы и высота первой осцилляции; для получения количественной информации при моделировании структуры ближнего порядка в расплавах необходимо иметь адекватные межчастичные потенциалы, которые обладают наибольшей точностью в области до второй осцилляции.

Далее в главе приводятся результаты моделирования структуры расплавов натрия, рубидия и галлия, рассчитанные с использованием эффективных потенциалов межионного взаимодействия, полученных в рамках метода псевдопотенциала как с учетом вклада сил диполь-дипольного притяжения и Борн-Майеровского отталкивания ионов, так и без такового.

Модель для натрия состояла из 512 частиц, эффективный потенциал получен с использованием МП Ашкрофта и ОКП Вашингта-Сингви. Учет сил Ван-дер Ваальса не приводит к сколько-нибудь заметному изменению кривой ПМВ из-за малой поляризации ионов натрия и, следовательно, ими можно пренебречь. Полученные кривые ФРР и СФ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для рубидия влияние короткодействующих некулоновских сил, как показано в главе 2, оказывается также небольшим и приводит лишь к некоторому смягчению отталкивательной ветви эффективного потенциала. Это обстоятельство, согласно сделанным выше выводам, должно сказываться на результатах моделирования лишь в том, что главные пики СФ и ФРР уменьшаться по высоте на некоторую величину. Полученные результаты с использованием МП Ашкрофта и поправок на обмен и корреляцию по Горобченко-Кону подтверждают это предположение и показывают согласие с экспериментом.

В работе сделана попытка молекулярно-динамического описания особенности ближнего упорядочения жидкого галлия. Экспериментально наблюдаемое плечо на структурном факторе жидкого галлия не описывается путем МД-моделирования на основе потенциалов, полученных в рамках традиционных расчетов методом псевдопотенциала. Однако, в нем из-за наличия большого коэффициента поляризуемости и малого размера ионов возможно появление значительных по величине поляризационных сил, которые приводят к эффективной кривой с дополнительным минимумом в области первой осцилляции (см. рис. 1).

Расчеты проводились со следующими эффективными потенциалами взаимодействия: ПМВ с модельным потенциалом Ашкрофта и пол-

равками на локальное поле по Вашишта-Сингви (рис. 2, кривая 1) и по Горобченко-Кону, потенциалами, взятыми из работ [6] и [7], а также с парным потенциалом, в котором учтены вклады от некулоновских сил (кривая 2).

Расчет Φ модели жидкого галлия с псевдопотенциалом Ашкрофта и экранировкой по Вашишта-Сингви, приводит к качественно согласующимся с экспериментом результатам (рис. 3, кривая 1). Наблюдается лишь небольшое смещение положения главного пика Φ в сторону больших значений k и занижение высоты самого пика.

Использование в модели потенциала взаимодействия с высоколежащим минимумом, (МПА-ГК), как и в случае с алюминием, приводит к раздвоению основного пика структурного фактора с положениями при $k = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$ и $k = 3,0 \text{ \AA}^{-1}$. Радиальная функция не претерпевает особых изменений. В обоих случаях побочный максимум на главном пике Φ не наблюдается.

Попытка воспроизвести в МД-модели результаты работ [6] и [7] с предложенными в них парными потенциалами показала лишь гладкую, без особенностей кривую структурного фактора. Заметим, что аналогичные выводы получены и в работе [8] с использованием метода корреляционных функций.

И наконец, на рис. 3 кривой 2 представлен структурный фактор, полученный с использованием эффективного потенциала, в котором учтены вклады сил некулоновского характера согласно предложенной выше (см. гл. 2) методике. Величина коэффициента поляризации равна $7,16 (\text{a. e.})^3$, а величины коэффициентов сил Борн-Майеровского отталкивания, подобранные эмпирически, составляли $A = 3,367 \cdot 10^{17} \text{ a. e.}$, $B = 9,79 \text{ a. e.}$. Видно, что на правой стороне основного пика Φ проявляется характерный наплыв, плечо, который можно идентифицировать с экспериментально наблюдаемой структурной особенностью жидкого галлия. Таким образом, представляется верным предположение о взаимосвязи аномалии на структурном факторе для металлов типа галлия с характером короткодействующих некулоновских сил и необходимости при проведении количественных расчетов учитывать вклады от указанных сил.

Метод МД с привлечением методики статистическо-геометрического анализа использован нами для изучения проблемы структурных превращений в жидких металлах на примере жидкого рубидия. Ряд

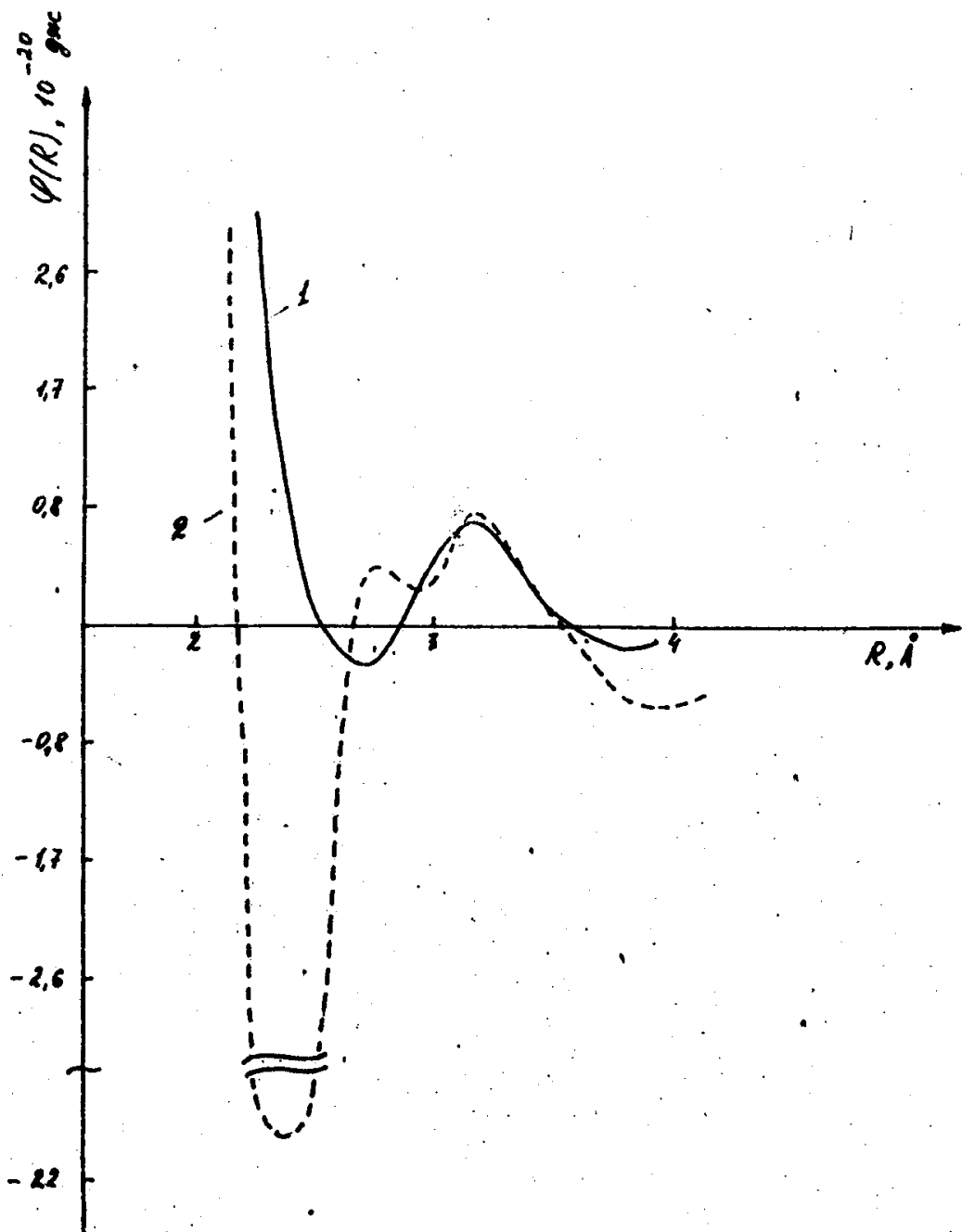


Рис. 2 Эффективные потенциалы взаимодействия галлия:
 1 - МП Ашкрофта, ОКП Вашишта-Сингви; 2 - с учетом некулоновских сил.

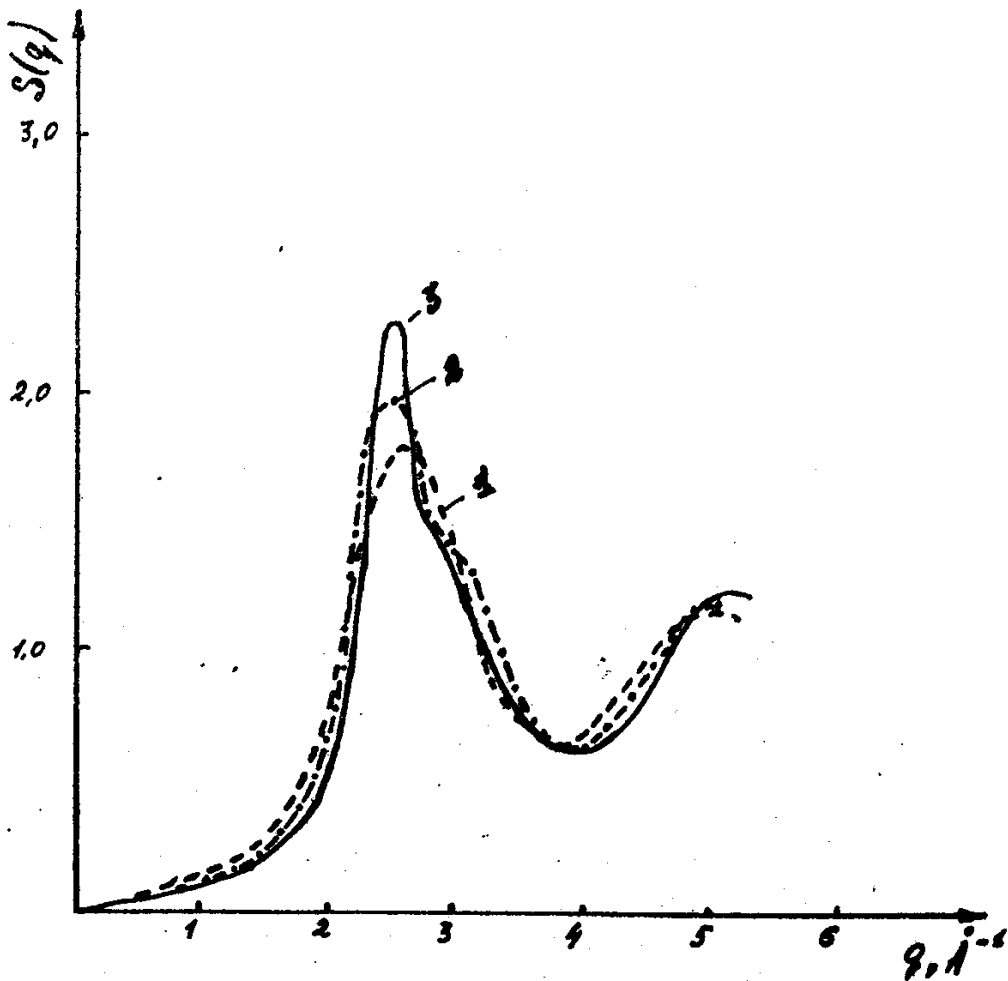


Рис. 3 Структурный фактор жидкого галлия:
 1 - с МП Амброфта, ОКП - Вашингта-Сингем;
 2 - с учетом некулоновских сил;
 3 - экспериментальные данные.

температурных точек выбран в соответствии с работой [9], где получены экспериментальные (нейтронография) свидетельства о наличии СП в жидких рубидии и цезии. Число частиц в моделируемой системе составляло 686, межионный потенциал рассчитан методом модельного псевдопотенциала (МП НТР с учетом ОКП по Горобченко-Кону). Некоторые параметры моделируемой системы приведены в Табл. 3.

Параметры моделируемой системы.

Табл. 3.

Т, К	363.0	429.0	492.0	553.7	577.8	611.3	721.0	812.0
ρ , кг/м ³	1452.2	1420.0	1392.3	1365.8	1359.1	1340.7	1295.2	1258.5
$\varphi_{\min} (R)$	-0.2919	-0.2905	-0.2893	-0.2880	-0.2877	-0.2868	-0.2845	-0.2818
R_{\min}	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65
α	5.78	5.82	5.86	5.90	5.92	5.94	6.00	6.06

ρ - плотность, $\varphi_{\min} (R)$ - величина минимума ПМВ (10^{-20} Дж), R_{\min} - положение минимума ПМВ (10^{-10} м), α - длина ребра элементарной ячейки (10^{-10} м), Т - температура.

Из полученной зависимости изменения положений главных пиков СФ (K_p) и ФРР (R_p) от температуры (рис. 4) видно, что величина K_p почти не изменяется с ростом температуры, но имеет явный пик в области 550-600 К. Температурная зависимость высоты главного пика СФ имеет аналогичный вид, т.е. с ростом температуры высота СФ в общем уменьшается, но в указанной области наблюдается выброс.

Характер кривой зависимости положения и высоты главного пика ФРР также имеет нелинейный характер, причем аномальное поведение наблюдается в том же интервале температур. До 550 К происходит плавное уменьшение величины пика по высоте и смещение его положения в сторону меньших расстояний, т.е. уменьшение плотности происходит не за счет увеличения расстояния, а за счет уменьшения числа ближайших соседей (рост числа дырок). В области 550-600 К наблюдается резкое увеличение положения основного пика, а число ближайших соседей стабилизируется, или осуществляется такая перестройка ближнего порядка, где в уменьшении плотности уже определяющую роль играет увеличение расстояния между частицами.

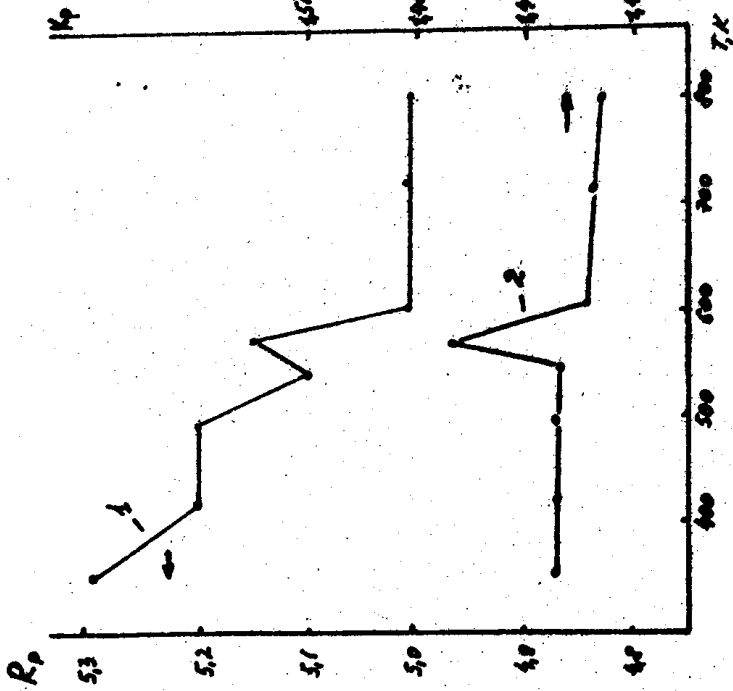


Рис.4 Температурная зависимость поло-
жения главного пика ФРР /1/ и
ФР /2/ рубинов.

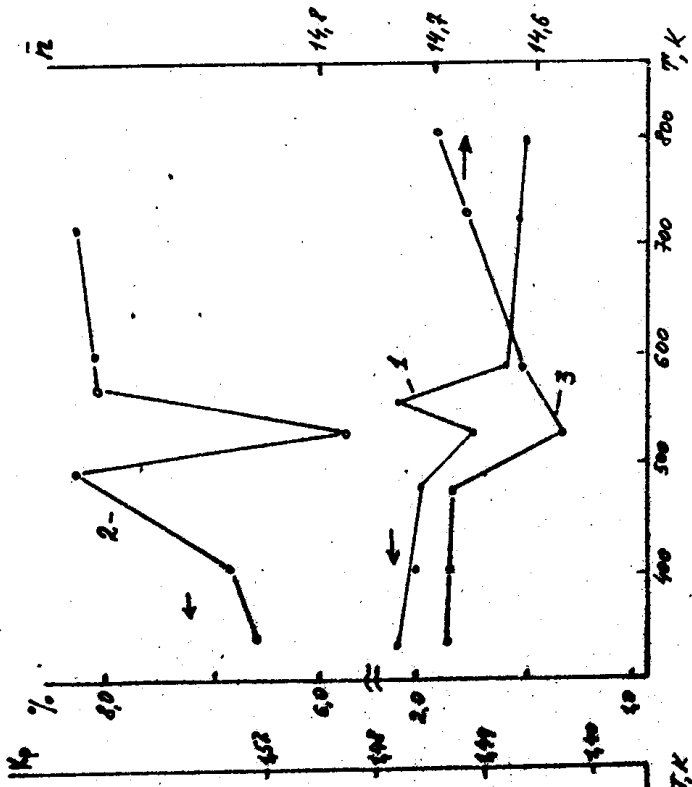


Рис.5 Температурная зависимость доли
МВ типа N_4, N_5, N_6 /1/, N_5 /2/ и
среднего числа граней в много-
граннике (\bar{N}).

Дополнительная детальная информация о структурных пере-
стройках ближнего порядка получена из результатов статистичес-
кого анализа многогранников Вороного приведенных МД-моделей.
(рис. 5). По температурной зависимости многогранников с тополо-
гическим индексом n_4, n_5, n_6 , которые характеризуют меру упорядочен-
ности системы, видно, что с ростом температуры упорядоченность
уменьшается. Такая тенденция наблюдается до 550 К. При этом доля
многогранников Вороного с большим числом пятиугольных граней n_5 ,
характерных для идеальной жидкости (сикосаздрические типы) снача-
ла растет, но при 550 К резко убывает. Это падение величины n_5
коррелирует с резким уменьшением значения n , среднего числа гра-
ней в многограннике.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при наг-
ревании рубидия вплоть до 550 К происходит процесс разупорядоче-
ния системы: уменьшается число ближайших соседей и расстояние
между ними, сокращается доля МВ с топологическим индексом n_4, n_5, n_6 ,
растет доля МВ с преобладанием n_5 . В интервале 550-600 К проис-
ходит резкое изменение всех исследуемых характеристик: значение
 K_p возрастает, растет и высота пика СФ, увеличивается доля МВ с
топологическим индексом n_4, n_5, n_6 , уменьшается доля МВ с преоблада-
нием пятиугольных граней, среднее число граней n , что указывает
на то, что имеет место процесс локального упорядочения в распла-
ве. После 600 К все указанные характеристики изменяются с ростом
температуры плавно, не имея перегибов или выбросов.

Полученные аномалии на исследованных характеристиках позво-
ляют говорить о наличии структурных превращений в жидком рубидии.
Возможная интерпретация этого явления может выглядеть следующим
образом. При плавлении металлов происходит потеря трансляционной
симметрии, однако характер и силы межчастичного взаимодействия
практически не изменяются. В расплаве продолжают действовать те
же силы, которые формировали кристаллическую решетку, только
при температуре плавления кинетическая энергия атомов становится
сопоставимой с потенциальной энергией межатомного взаимодействия.
Однако, при этом возможно сохранение локальных конфигураций
(кластеров), характеризующихся наличием старых межатомных рас-
стояний и анизотропией. По мере увеличения температуры эти
конфигурации неизбежно распадаются, что и фиксируется как анома-

лии физико-химических свойств. Переход в истинно гомогенное состояние из предшествующего ему микрогетерогенного происходит при перегреве металла на 200 - 300 К выше точки плавления.

Основные выводы:

1. Исследовано влияние вида псевдопотенциала и поправок на обмен и корреляцию электронов проводимости на потенциал межионного взаимодействия для широкого ряда простых металлов.
2. Предложенная самосогласованная методика определения поляризационного вклада в эффективный потенциал межионного взаимодействия позволяет выявить его индивидуальные особенности для конкретных металлов.
3. Сформулированы практические рекомендации по использованию как самих методов расчета структурного фактора (приближения Уикса-Чандлера-Андерсена и разупорядоченных фаз), так и используемых в них потенциалов взаимодействия для различных групп металлов.
4. Дана количественная оценка влияния вида и формы межионного потенциала на характеристики структуры ближнего порядка (структурный фактор и функция радиального распределения) жидких металлов.
5. Результаты МД-моделирования для жидкого галлия с использованием различных типов потенциалов межионного взаимодействия позволили установить взаимосвязь экспериментально наблюдаемого плеча на главном пике структурного фактора с наличием значительных короткодействующих поляризационных сил и необходимости их учета для корректного описания структуры ближнего порядка.
6. Методом молекулярной динамики и статистико-геометрического анализа на основе многогранников Вороного обнаружено отклонение от линейного поведения в температурных зависимостях характеристик ближнего порядка в жидком рубидии в интервале 500-600 К, что в сочетании с известными данными дифракционного эксперимента интерпретируется как структурные превращения в жидкой фазе.

Публикации:

Основное содержание работы отражено в следующих работах:

1. Шатманов Т. Ш. Влияние потенциала на структуру расплава при моделировании на ЭВМ // Всесоюз. конф. "Химия и технология

редких, цветных металлов и солей": Тез. докл. -Фрунзе: Илим, 1982. -С. 243

2. Гельчинский Б. Р., Гоголин В. П., Шатманов Т. Ш. Моделирование особенностей неупорядоченных структур путем учета короткодействующих некулоновских взаимодействий//ЭВМ и моделирование дефектов в кристаллах. -Л: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1982. -С. 187-188.

3. Гельчинский Б. Р., Гоголин В. П., Шатманов Т. Ш. Машинное моделирование структуры металлических расплавов с учетом короткодействующих некулоновских взаимодействий//Научные сообщения V Всес. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. -Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1983. -Ч. 1. -С. 158-159.

4. Гельчинский Б. Р., Шатманов Т. Ш. Моделирование на ЭВМ структуры и свойств материалов//Известия АН Кирг. ССР. -1985. -№ 4. -С. 29-31.

5. Гельчинский Б. Р., Шатманов Т. Ш. Расчет эффективного межионного потенциала в металлах с учетом некулоновских взаимодействий//Всесоюзн. конф. "Химия и технология редких, цветных металлов и солей". -Фрунзе: Илим, 1986. -С. 200.

6. Гельчинский Б. Р., Шатманов Т. Ш., Рыскулбекова Р. М. Об оценке поляризационного вклада в потенциал межионного взаимодействия//Научн. сообщ. VI Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. -Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1986. -Ч. 1. -С. 144-146.

7. Гельчинский Б. Р., Анчарова Л. П., Анчаров А. И., Шатманов Т. Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. -Фрунзе: Илим, 1987. -222с.

8. Шатманов Т. Ш., Рыскулбекова Р. М. Взаимосвязь характера межионного взаимодействия со структурным фактором жидких металлов//Научн. сообщ. VII Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. -Челябинск: ЧТИ, 1990. -Т. 1. Ч. 1. -С. 117-119.

9. Гельчинский Б. Р., Шатманов Т. Ш., Анчаров А. И. Структурные превращения в расплавах простых металлов и их корреляция со свойствами//Научн. сообщ. VII Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. -Челябинск: ЧТИ, 1990. -Т. 1. Ч. 1. -С. 146-148.

Цитируемая литература:

1. Ashcroft N. W. Phys. Lett. -1966. -V. 23, N 1. -P. 48-50.
2. Гельчинский Б. Р., Дрьев А. А., Ватолин Н. А., Ухов В. Ф. - ДАН СССР. -1981. -Т. 261, N 3. -С. 663-665.
3. Vashishta P., Singwi K. S. Phys. Rev. B., 1972. -V. 6. -P. 875-887.
4. Ichimaru S., Utsumi K. Phys. Rev. B., 1981. -V. 24. - N 12. -P. 7365-7368.
5. Горобченко В. Д., Кон В. Г. ИЭФ, 1981. -Т. 80. -С. 754-766.
6. Mon K. K., Ashcroft N. W., Chester G. V. Phys. Rev. B. -1979. -V. 19, N 10. -P. 5103-5122.
7. Bretonnet J. L., Regnaut C. Phys. Rev. B. -1985. -V. 31, N 8. -P. 5071-5085.
8. Белашенко Д. К. Металлы-1982, N 4. -С. 57-59.
9. Николаев В. О., Иолин Е. М., Сковородько С. Н., Фомин В. А., Шпильрайн Э. Э. Расчет температурных зависимостей статистических структурных факторов жидких рубидия и цезия. Препринт. ЛАФИ-099. Саласпилс. -1986. -32 с.

Жукавич